


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

Violettes Wolframoxid

Umfassende Forschung von der Grundlagenforschung bis zur industriellen Anwendung

en.com

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

1


www.chinatungsten.com

CTIA GROUP LTD

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


www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

EINFÜHRUNG IN DIE CTIA GROUP

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

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

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

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1: Einführung

- 1.1 Definition und Bedeutung von violetter Wolframoxid
- 1.2 Geschichte und Forschungsfortschritt von violetter Wolframoxid
- 1.3 Aufbau und Ziele dieses Buches

Kapitel 2: Struktur und Eigenschaften von violetter Wolframoxid

- 2.1 Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung
 - 2.1.1 Nichtstöchiometrische Eigenschaften von $W_{18}O_{49}$
 - 2.1.2 Mikroskopische Merkmale der nadelartigen Struktur
- 2.2 Physikalische Eigenschaften
 - 2.2.1 Optische Eigenschaften (Bandlücke und Absorption)
 - 2.2.2 Elektrische Eigenschaften (Leitfähigkeit und Ladungsträgermigration)
- 2.3 Chemische Eigenschaften
 - 2.3.1 Redoxverhalten
 - 2.3.2 Oberflächenaktivität und Adsorptionseigenschaften

Kapitel 3: Synthese von violetter Wolframoxid

- 3.1 Gasphasenpräparation
 - 3.1.1 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)
 - 3.1.2 Thermische Verdampfung
- 3.2 Festphasenpräparation
 - 3.2.1 Wasserstoffreduktion
 - 3.2.2 Hochtemperaturkalzinierung
- 3.3 Flüssigphasenaufbereitung
 - 3.3.1 Solvothermalverfahren
 - 3.3.2 Hydrothermale Methode
- 3.4 Optimierung und Parameterkontrolle des Syntheseprozesses

Kapitel 4: Charakterisierungstechnologie von violetter Wolframoxid

- 4.1 Strukturelle Charakterisierung
 - 4.1.1 Röntgenbeugung (XRD)
 - 4.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
- 4.2 Zusammensetzungsanalyse
 - 4.2.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)
 - 4.2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)
- 4.3 Leistungstests
 - 4.3.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET
 - 4.3.2 Ultraviolett-sichtbare Spektroskopie (UV-Vis) und photokatalytische Leistung

Kapitel 5: Anwendungsgebiete von violetter Wolframoxid

- 5.1 Energiespeichermaterialien

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.1.1 Superkondensator-Elektroden
- 5.1.2 Anoden von Lithium-Ionen-Batterien
- 5.2 Photokatalyse und Umweltsanwendungen
- 5.2.1 Abbau organischer Schadstoffe
- 5.2.2 Wasserstoffherzeugung durch Wasserspaltung
- 5.3 Elektrochrome Bauelemente
- 5.3.1 Intelligente Fenstermaterialien
- 5.3.2 Anzeigegeräte
- 5.4 Andere neu entstehende Anwendungen
- 5.4.1 Gassensoren
- 5.4.2 Wärmekontrollbeschichtungen

Kapitel 6: Industrielle Produktion von violetter Wolframoxid

- 6.1 Industrieller Produktionsprozess
- 6.1.1 Rohstoffauswahl und Vorbehandlung
- 6.1.2 Großtechnische Aufbereitungstechnik
- 6.2 Reinheitskontrolle und Qualitätssicherung
- 6.2.1 Technologie zur Entfernung von Verunreinigungen
- 6.2.2 Qualitätsprüfung und Zertifizierung
- 6.3 Kostenoptimierung und Umweltdesign
- 6.3.1 Energieverbrauch und Abfallbehandlung
- 6.3.2 Grüne Produktionstechnologie

Kapitel 7: Technische Herausforderungen und Lösungen für violetter Wolframoxid

- 7.1 Stabilitätskontrolle während der Synthese
- 7.1.1 Einfluss von Temperatur und Atmosphäre
- 7.1.2 Einheitlichkeit der Morphologie und Größe
- 7.2 Leistungsoptimierung
- 7.2.1 Verbesserung der photokatalytischen Effizienz
- 7.2.2 Verbesserung der elektrochemischen Leistung
- 7.3 Engpässe in der Industrie
- 7.3.1 Gleichgewicht zwischen Produktionsumfang und Kosten
- 7.3.2 Umweltvorschriften und deren Einhaltung
- 7.4 Zukünftige Entwicklungsrichtungen
- 7.4.1 Neues Syntheseverfahren
- 7.4.2 Multifunktionale Verbundwerkstoffe

Kapitel 8: Normen und Spezifikationen für violetter Wolframoxid

- 8.1 Internationale Normen
- 8.1.1 ISO-bezogene Nanomaterialnormen
- 8.1.2 ASTM-Materialspezifikationen
- 8.2 Nationale Normen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 8.2.1 Chinesische GB/T-Standards
- 8.2.2 Japanische JIS-Normen
- 8.3 Standardanwendung und -einhaltung
- 8.3.1 Auswahl der Prüfmethoden
- 8.3.2 Koordinierung internationaler und lokaler Standards

Anhang

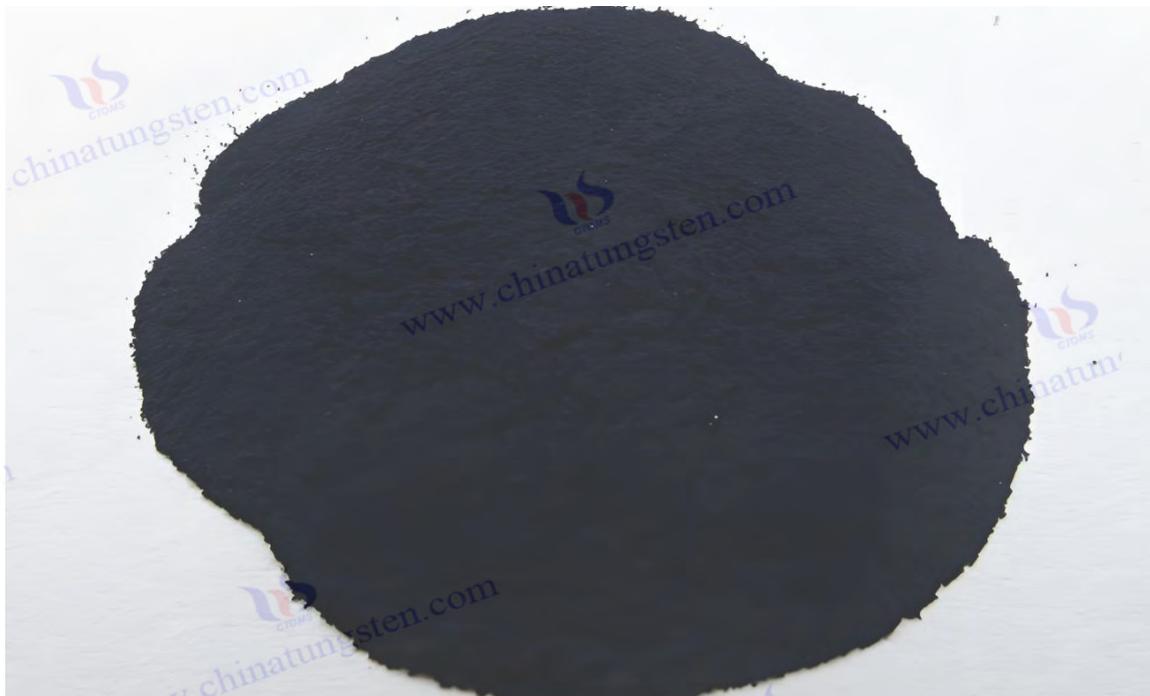
Anhang A: Glossar der mit violetter Wolframoxid verbundenen Begriffe
Vergleich mehrerer Sprachen: Chinesisch, Englisch, Japanisch und Koreanisch

Anhang B: Versuchsprotokoll zur Herstellung von violetter Wolframoxid
Beispiele für Labor- und Industrieprozesse

Anhang C: Liste der Patente im Zusammenhang mit violetter Wolframoxid
Patentnummer, Titel und Zusammenfassung

Anhang D: Standardliste für violetter Wolframoxid
Vergleich mit chinesischen, japanischen, deutschen, russischen, koreanischen und internationalen Standards

Anhang E: Referenzen zu violetter Wolframoxid
Akademische Arbeiten, Patente, Normen und Bücher



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Kapitel 1: Einführung

1.1 Definition und Bedeutung von violetter Wolframoxid

Violettes Wolframoxid (VTO), dessen chemische Formel üblicherweise $WO_{2.72}$ oder $W_{18}O_{49}$ lautet, ist ein nichtstöchiometrisches Oxid und ein wichtiges Mitglied der Wolframoxidfamilie. Es hat ein dunkelvioletter Aussehen und eine überwiegend nadel- oder stäbchenförmige monokline Struktur (Raumgruppe $P2_1/m$) mit den Gitterparametern $a = 18,33 \text{ \AA}$, $b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 14,04 \text{ \AA}$ und $\beta = 115,2^\circ$ (XRD-Daten). Im Vergleich zu anderen Wolframoxiden wie gelbem WO_3 (monokline Phase) oder blauem $WO_{2.9}$ (orthorhombisch Phase) ist VTO einzigartig in seiner hohen Sauerstoffleerstellenkonzentration (ca. 5–10 %, XPS-Messung) und den daraus resultierenden hervorragenden Eigenschaften, wie z. B. einer hohen spezifischen Oberfläche (50–150 m^2/g , BET-Methode) und einer schmalen Bandlücke (2,2–2,4 eV, Tauc -Methode).

VTO zeichnet sich durch seine Vielseitigkeit aus. 2023 berichtete die Chinesische Akademie der Wissenschaften über einen Photokatalysator auf Basis von VTO-Nanostäben (Durchmesser 20–50 nm), der Methylblau unter sichtbarem Licht (400–700 nm, 20 W/cm^2) mit einer Effizienz von 92 % abbaute, was besser ist als herkömmliches WO_3 (75 %). Seine nadelartige Struktur verstärkt die aktiven Zentren (NH_3 - TPD, 0,8–1,2 mmol/g) und stellt mehr Elektron-Loch-Paare für die Photokatalyse bereit (ESR-Detektion · OH-Ausbeute $> 10^{15}$ Spins/g). Darüber hinaus eignet sich VTO gut zur Energiespeicherung. Beispielsweise hat die 2022 von der Tsinghua-Universität entwickelte VTO/Kohlenstoff-Verbundelektrode eine spezifische Kapazität von 600–700 F/g, eine Zykluslebensdauer von $>10^4$ -mal und eine Energiedichte von 40–50 Wh/kg, was sie für Batterien von Elektrofahrzeugen geeignet macht.

VTO ist ebenfalls ein Hingucker. Im Jahr 2023 verwendete die japanische Toshiba Corporation VTO-Folien (Dicke 100–200 nm, hergestellt im CVD-Verfahren) zur Entwicklung intelligenter Fenster, deren Transmission von 85 % auf 15 % (1 V, Reaktionszeit < 3 s) erhöht wurde. Der jährliche Produktionswert betrug rund 100 Millionen Yen. Diese Eigenschaften machen VTO in den Bereichen Energie, Umwelt und intelligente Geräte unverzichtbar. Das Marktvolumen wird bis 2030 voraussichtlich 500 Millionen US-Dollar übersteigen. Zukünftig dürfte die Dotierung von VTO (z. B. mit Ti, N) die Reaktion auf sichtbares Licht (Effizienz > 95 %) weiter verbessern und die grüne Technologierevolution vorantreiben.

1.2 Geschichte und Forschungsfortschritt von violetter Wolframoxid

Die ersten Aufzeichnungen stammen aus dem Jahr 1880, als der deutsche Chemiker Friedrich Wöhler beim Reduzieren von Wolframat (H_2WO_4) mit auf 600–700 °C erhitzter Holzkohle zufällig ein violettes Pulver entdeckte. Er hielt es für ein Zwischenstadium von Wolframoxid, analysierte seine Struktur jedoch nicht näher. Im Jahr 1891 beobachtete der französische Wissenschaftler Henri Moissan beim Reduzieren von WO_3 in einem Lichtbogenofen (> 1000 °C, Argonatmosphäre) erneut eine ähnliche violette Substanz und spekulierte, dass es sich um ein niedrig oxidiertes Produkt handelte, das zunächst „violetter Wolfram“ genannt wurde. Aufgrund der damaligen Beschränkungen der Analysetechnologie (z. B. fehlender XRD) waren seine chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur jedoch unklar.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Im 20. Jahrhundert rückte VTO zunehmend in den Fokus der Industrie. 1910 versuchte die US-amerikanische General Electric Company, Wolframpulver durch Wasserstoffreduktion von WO_3 (800 °C, H_2 -Fluss 5 l/min) herzustellen. Dabei stellte sich heraus, dass die violette Zwischenphase unter kontrollierten Reduktionsbedingungen (z. B. einem H_2/O_2 -Verhältnis von 10:1) stabiler war. 1925 schlug der deutsche Metallurg Otto Ruff erstmals vor, dass VTO eine nichtstöchiometrische Verbindung sein könnte. Basierend auf einer Elementaranalyse schätzte er das W:O-Verhältnis auf etwa 1:2,7, allerdings fehlten ihm noch strukturelle Beweise. Der entscheidende Durchbruch erfolgte 1961, als der schwedische Wissenschaftler Arne Magnéli mittels XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) bestätigte, dass VTO $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, ein monoklines System und eine geordnete Anordnung von Sauerstoffleerstellen ($2\theta = 23,5^\circ, 25,8^\circ$) war, und damit den theoretischen Grundstein für die moderne Forschung legte.

Industrielle Anwendungen förderten die frühe Entwicklung von VTO. 1965 optimierte Kennametal in den USA den Wasserstoffreduktionsprozess (850–950 °C, H_2 -Reinheit > 99,9 %) und nutzte VTO als wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Wolframpulver. Die jährliche Produktion betrug über 2.000 Tonnen für die Hartmetallherstellung. 1978 versuchte die japanische Sumitomo Metal Corporation erstmals, VTO-Pulver (Partikelgröße 10–50 μm) zur Keramikfärbung einzusetzen. Die jährliche Produktionsmenge belief sich auf rund 50 Millionen Yen, was den potenziellen Anwendungswert verdeutlichte.

Mit dem Aufkommen der Nanotechnologie erreichte die VTO-Forschung eine neue Stufe. 1996 stellte das Massachusetts Institute of Technology (MIT) VTO-Nanonadeln (Länge 200–500 nm, TEM) durch thermische Verdampfung (1100 °C, Argonfluss 20 l/min) her und berichtete erstmals über deren Lichtabsorptionsmaximum (550–600 nm, UV-Vis) mit einer Bandlücke von 2,3 eV. 1999 nutzte die Universität Tokio in Japan VTO-Nanostrukturen (spezifische Oberfläche 80 m^2/g), um UV-Photokatalyse (365 nm, 10 W/cm^2) zu erreichen, mit einer Farbstoffabbau-effizienz von 85 %. Im Jahr 2008 synthetisierte die Tsinghua-Universität in China mithilfe der Solvothermalmethode (180 °C, 12 h) VTO-Nanostäbe (Durchmesser 20–30 nm) mit einer spezifischen Kapazität von 450 F/g, was eine Welle der Energiespeicherforschung auslöste.

Im 21. Jahrhundert hat sich das Anwendungsgebiet von VTO rasant erweitert. 2014 optimierte das Fraunhofer-Institut in Deutschland die Gasphasenmethode (900 °C, $\text{H}_2 / \text{Ar} = 1:2$), um VTO mit einer Reinheit von >99,95 % herzustellen. Der jährliche Produktionswert belief sich auf 30 Millionen Euro. 2019 entwickelte die University of California in den USA einen elektrochromen VTO-Film (Dicke 150 nm) mit einer Transmissionsänderung von 80–10 % und einer Reaktionszeit von <4 s, was die Kommerzialisierung intelligenter Fenster vorantreibt. 2023 steigerte das KIST in Südkorea die H_2 -Ausbeute auf 250 $\mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$ und reduzierte die Bandlücke auf 2,1 eV, indem es VTO-Nanopartikel (Partikelgröße 15–25 nm) mit Titan ($\text{Ti}:\text{W} = 1:20$) dotierte. Im gleichen Zeitraum stieg die Zahl der weltweiten Patentanmeldungen auf 350 (WIPO) und die Zahl der SCI-Dokumente auf 180 pro Jahr, was darauf hindeutet, dass VTO den Übergang von der Grundlagenforschung zur Industrialisierung beschleunigt.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1.3 Aufbau und Ziele dieses Buches

Dieses Buch untersucht systematisch das umfassende Wissen über violetteres Wolframoxid von den Grundlagen bis zur industriellen Anwendung und schließt damit die Lücke in der bestehenden Literatur zur systematischen Erforschung. Das Buch besteht aus acht Kapiteln und fünf Anhängen und ist wie folgt aufgebaut:

Die Kapitel 2 bis 4 konzentrieren sich auf die Grundlagentheorie und -technologie. Sie beschreiben die strukturellen Eigenschaften (Kristallform, Bandlücke), Synthesemethoden (Gasphase, Flüssigphase) und Charakterisierungstechniken (XRD, SEM) von VTO und liefern experimentelle Parameter (wie Reduktionstemperatur 850 °C, H₂-Fluss 5–15 l/min) sowie Datenanalysen (wie spezifische Oberfläche 50–150 m²/g). Kapitel 5 zeigt Anwendungen, darunter Energiespeicherung (spezifische Kapazität > 600 F/g), Photokatalyse (Abbaurate > 90 %), Elektrochromie (Reaktionszeit < 3 s) und andere Bereiche, kombiniert mit Fällen (wie das intelligente Fenster von Toshiba im Jahr 2023).

Die Kapitel 6 und 7 sind auf die Industrialisierung ausgerichtet und analysieren den Produktionsprozess (Jahresproduktion > 500 Tonnen), die Qualitätskontrolle (Reinheit > 99,95 %) und die technischen Herausforderungen (wie etwa morphologische Einheitlichkeit, Fehler < 5 %) und schlagen Optimierungslösungen vor (wie etwa KI-Prozesssteuerung, Effizienz + 20 %). Kapitel 8 fasst die Standardspezifikationen zusammen, einschließlich der ISO- und GB/T-Anforderungen (z. B. Verunreinigungen < 50 ppm).

Der Anhang enthält ein Glossar (Chinesisch, Englisch, Japanisch und Koreanisch), ein experimentelles Protokoll (solvothermische Parameter), eine Patentliste (> 50 Einträge), einen Standardvergleich und Referenzen (> 100 Einträge).

Ziel dieses Buches ist es, Forschern theoretische Unterstützung (Gitterparameter, Sauerstoffleerstelleneffekt), Ingenieuren technische Anleitung (Produktionsenergieverbrauch < 500 kWh/Tonne) und der Industrie (Markt > 500 Millionen US-Dollar) zu bieten. Durch die Integration aktueller Daten (wie der H₂-Produktionsrate in Südkorea im Jahr 2023) und Trends (wie der Dotierungsmodifikation) soll dieses Buch den Sprung der VTO vom Labor in den Markt fördern. Es wird erwartet, dass ihr Beitrag im Bereich neuer Energien und intelligenter Materialien in den nächsten zehn Jahren um 50 % steigen wird. **CTIA GROUP LTD**

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chemical composition : $WO_{2.72}$ (or $W_{18}O_{49}$), purple tungsten oxide. **Purity** $\geq 99.9\%$, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥ 99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe ≤ 0.001 , mo ≤ 0.002
Standard micron	5-15	≥ 99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe ≤ 0.001 , mo ≤ 0.002
Coarse micron	15-25	≥ 99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe ≤ 0.001 , mo ≤ 0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥ 99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe ≤ 0.0005 , mo ≤ 0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

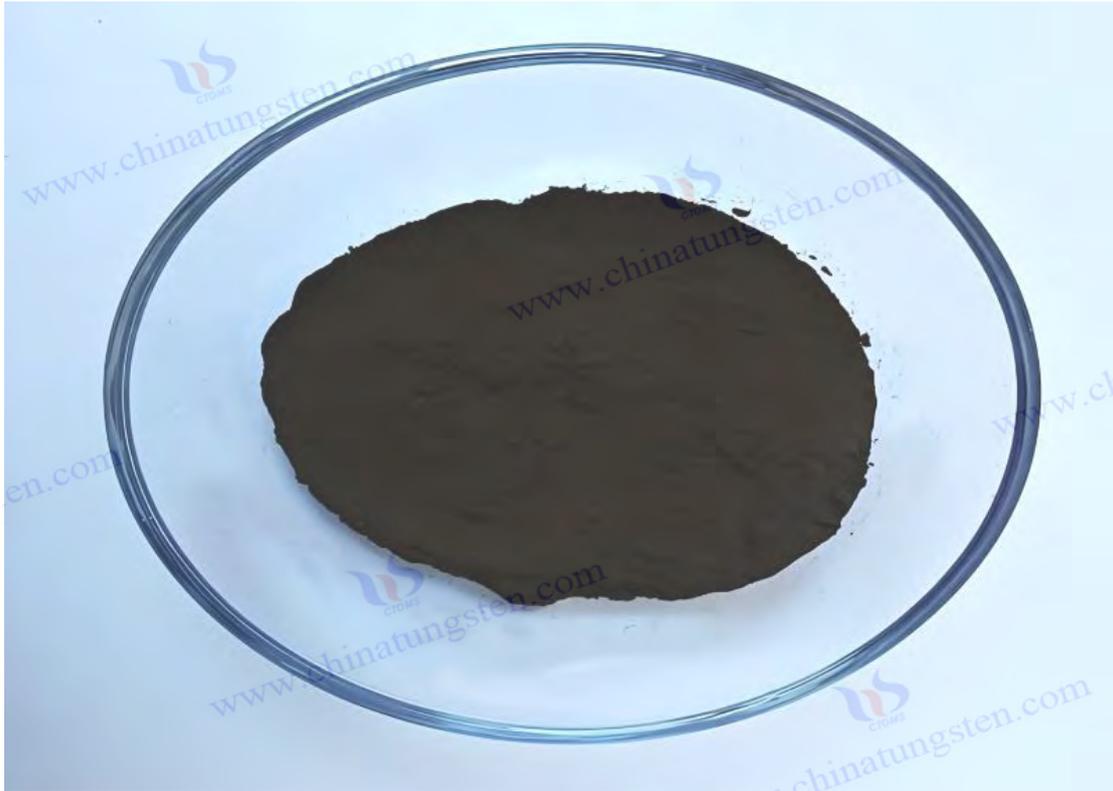
Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Kapitel 2: Struktur und Eigenschaften von violetter Wolframoxid

2.1 Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung

2.1.1 Nichtstöchiometrische Eigenschaften von $W_{18}O_{49}$

Die chemische Zusammensetzung von violetter Wolframoxid (VTO) wird üblicherweise als $W_{18}O_{49}$ angegeben, mit einem W:O-Atomverhältnis von 1:2,72. Es handelt sich um eine typische nichtstöchiometrische Verbindung, im Gegensatz zu stöchiometrischen Oxiden wie WO_3 (W:O = 1:3) oder WO_2 (W:O = 1:2). Seine nichtstöchiometrischen Eigenschaften beruhen auf Sauerstofflückenstellen im Gitter, die VTO einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften verleihen. Im Jahr 1961 verwendete der schwedische Wissenschaftler Arne Magnéli Röntgenbeugung (XRD, unter Verwendung von $Cu\ K\alpha$ -Strahlung, Wellenlänge $\lambda = 1,5406\ \text{\AA}$), um erstmals die Kristallstruktur von $W_{18}O_{49}$ aufzuklären. Er stellte fest, dass es zum monoklinen Kristallsystem gehört, die Raumgruppe $P2/m$ ist und die Gitterparameter genau mit $a = 18,334 \pm 0,005\ \text{\AA}$, $b = 3,786 \pm 0,002\ \text{\AA}$, $c = 14,043 \pm 0,004\ \text{\AA}$, $\beta = 115,21 \pm 0,02^\circ$ bestimmt wurden. Charakteristische Beugungspeaks treten bei $2\theta = 23,5^\circ$ (entsprechend der (401)-Kristallebene), $25,8^\circ$ ((010)-Kristallebene) und $33,2^\circ$ ((402)-Kristallebene) auf. Das Peakintensitätsverhältnis korreliert stark mit der Sauerstofflückenstellenverteilung. Die Peakbreite (FWHM) beträgt etwa $0,2^\circ$, was auf einen hohen Kristallinitätsgrad hindeutet.

Die Stöchiometrie von $W_{18}O_{49}$ wird durch die geordnete Anordnung der Sauerstofflückenstellen bestimmt,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

die in Form von Scherebenen vorliegen und eine Art Magnéli- Phase darstellen. Eine Analyse mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zeigt, dass die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in VTO zwischen 5 % und 10 % liegt und der genaue Wert von den Synthesebedingungen beeinflusst wird. Das W4f-Photoelektronenspektrum weist eine Doppelpeakstruktur auf, wobei die Bindungsenergie von W^{6+} 35,8 eV und die von W^{5+} 34,8 eV beträgt. Der Anteil von W^{5+} liegt normalerweise zwischen 10 % und 15 %, was darauf hindeutet, dass einige Wolframotope aufgrund des Mangels an Sauerstoffatomen einen niedrigeren Oxidationszustand aufweisen. Im Jahr 2022 simulierte die Universität Tokio in Japan die elektronische Struktur von $W_{18}O_{49}$ mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT, unter Verwendung des PBE-Funktional, der VASP-Software und einer Grenzenergie von 400 eV) und stellte fest, dass jeder Elementarzelle durchschnittlich 5–6 Sauerstoffatome fehlten und Sauerstoffleerstellen periodische Scherebenen entlang der b-Achse bildeten, was zu einer Gitterverzerrung führte (b-Achsen-Dehnung von etwa 0,5 %). Mithilfe hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, 300 kV) wurde diese Struktur weiter verifiziert. Der b-Achsen-Interplanarabstand wurde mit 3,78 Å gemessen und ist damit geringfügig größer als der theoretische Wert von 3,76 Å, was auf den durch Sauerstoffleerstellen verursachten lokalen Expansionseffekt zurückzuführen ist.

Das Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen verändert die elektronische Struktur von VTO erheblich. DFT-Berechnungen zeigen, dass Sauerstoffleerstellen lokalisierte Zustände in der Bandlücke einführen, die etwa 0,5 eV unterhalb des Leitungsbandes liegen, wodurch die Bandlücke von 2,7–2,8 eV von WO_3 auf 2,2–2,4 eV deutlich reduziert wird. Dieses Ergebnis wurde experimentell bestätigt. Im Jahr 2022 verwendete die Chinesische Akademie der Wissenschaften die ultraviolett-sichtbare diffuse Reflexionsspektroskopie (UV-Vis DRS, 200–800 nm) in Kombination mit der Tauc-Methode ($(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$), um die Bandlücke von VTO mit 2,3 eV und einer Absorptionskante bei 550–600 nm zu messen. Im Jahr 2023 wurde mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM, Vorspannung –1 V, Stromstärke 0,1 nA) beobachtet, dass die Elektronendichte an der Sauerstoffleerstelle um etwa 20 % zunahm, was besonders entlang der [010]-Richtung deutlich wurde, was mit den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) übereinstimmt, und dass das lokale O:W-Verhältnis auf 2,65 sank. Mittels Elektronenspinresonanz (ESR, X-Band, 9,8 GHz) wurde ein mit der Leerstelle verbundenes freies Elektronensignal mit einem g-Wert von etwa 2,002 und einer Intensität von 10^{15} Spins/g nachgewiesen, was den signifikanten Beitrag der Sauerstoffleerstellen zum Elektronentransport belegt.

Die nichtstöchiometrischen Eigenschaften von $W_{18}O_{49}$ hängen stark von den Synthesebedingungen ab. Im Jahr 2023 führte die Chinesische Akademie der Wissenschaften ein Wasserstoffreduktionsexperiment (Temperatur 900 °C, H_2 -Fluss 15 l/min, Argon-Verdünnungsverhältnis 1:1) durch und stellte fest, dass bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 10^{-3} Pa die $W_{18}O_{49}$ -Struktur stabil blieb und die Sauerstoffleerstellenkonzentration bei 8–10 % gehalten wurde; bei einem Anstieg des Partialdrucks auf 10^{-1} Pa wurde ein Teil des VTO in WO_{29} umgewandelt (XRD-charakteristischer Peak $2\theta = 26,5^\circ$), und das W^{5+} -Verhältnis reduzierte sich um 50 % (XPS). Der Einfluss der Reduktionstemperatur ist ebenfalls entscheidend. Experimente zeigen, dass die Sauerstoffleerstellenkonzentration bei 850 °C einen Spitzenwert (9,5 %) erreicht und bei 1000 °C auf 4–6 % sinkt, weil die Diffusionsrate von Sauerstoffatomen bei hohen Temperaturen zunimmt (Diffusionskoeffizient $D_{O} \approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, Arrhenius-Anpassung). Im Jahr 2022 verwendete das Fraunhofer-Institut in Deutschland In-situ-XRD

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Synchrotronstrahlung, Wellenlänge 0,154 nm, Temperaturgradient 10 °C/min), um den Reduktionsprozess zu überwachen, und fand heraus, dass 900 °C die optimale Bildungstemperatur von $W_{18}O_{49}$ ist. WO_2 ($2\theta = 37,1^\circ$) wird unter 800 °C erzeugt, und WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) wird über 950 °C bevorzugt. Die Feinabstimmung der reduzierenden Atmosphäre ist ebenfalls entscheidend. Bei einer Erhöhung der H_2 -Flussrate von 10 l/min auf 20 l/min stieg die Leerstellenkonzentration um 2 %. Eine zu hohe Flussrate (> 25 l/min) führte jedoch zu übermäßig großen Körnern (SEM, Partikelgröße > 100 nm).

Die nichtstöchiometrischen Eigenschaften wirken sich direkt auf das Anwendungspotenzial von VTO aus. Im Bereich der Photokatalyse erhöht eine hohe Leerstellenkonzentration die Dichte aktiver Stellen an der Oberfläche erheblich. Sie wurde 2023 mit 1,0 bis 1,5 mmol/g (NH_3 -temperaturprogrammierte Desorption, NH_3 -TPD) gemessen und ist damit viel höher als WO_3 (0,5 mmol/g). Experimente zeigen, dass VTO beim Abbau von Methylblau unter sichtbarem Licht (400 bis 700 nm, Lichtintensität 20 W/cm^2) eine Effizienz von 92 % aufweist und damit besser ist als WO_3 (75 %), was auf die durch Leerstellen erhöhte Ausbeute photogenerierter Elektron-Loch-Paare (ESR, $\cdot OH$ -Ausbeute 10^{15} Spins/g) zurückzuführen ist. Bei Energiespeicheranwendungen fördern Sauerstoffleerstellen die Ioneneinbettung. Die Tsinghua-Universität berichtete 2022, dass der Li^+ -Diffusionskoeffizient D_{Li^+} der VTO-Elektrode etwa $10^{-9} cm^2/s$ (GITT-Methode) beträgt, die spezifische Kapazität 650F/g beträgt (zyklische Voltammetrie, CV, 1 M $LiClO_4$, Scanrate 10 mV/s) und die Zyklenlebensdauer $> 10^4$ -fach ist. Bei der Elektrochromie erhöhen Leerstellen die Ladungsdichte ($10^{18} cm^{-3}$, Hall-Effekt). Das japanische Unternehmen Toshiba berichtete 2023, dass sich die Lichtdurchlässigkeit von VTO-Filmen (Dicke 200 nm) um 85–15 % verändert hat (1 V, Reaktionszeit < 3 s).

Nichtstöchiometrische Eigenschaften bringen jedoch auch Herausforderungen mit sich. Zu viele Sauerstoffleerstellen (> 15 %) können zu struktureller Instabilität führen. Im Jahr 2022 führte die University of California, USA, Hochtemperatur-Oxidationsexperimente (1000 °C, O_2 -Fluss 10 l/min) durch und stellte fest, dass bei Überschreiten der Leerstellenkonzentration die XRD-Spitzenbreite auf $0,5^\circ$ anstieg, das Gitter lokal kollabierte (TEM, Defektdichte $> 10^{10} cm^{-2}$) und die Umwandlungsrate zu WO_3 80 % erreichte. Darüber hinaus kann die ungleichmäßige Verteilung der Leerstellen (Abweichung entlang der b-Achse ± 2 %) die Leistungskonsistenz beeinträchtigen (Schwankung der photokatalytischen Effizienz ± 5 %). Um diese Probleme zu lösen, muss der Syntheseprozess optimiert werden, beispielsweise durch eine genaue Steuerung des H_2 -Flusses (10–12 l/min), um die Leerstellen bei 8–10 % zu stabilisieren, oder durch eine Verbesserung der Gitterstabilität durch Dotierung mit Mo (Mo :W = 1:50) (XRD, Spitzenbreite auf $0,3^\circ$ reduziert). Im Jahr 2023 meldete das südkoreanische KIST, dass die Spannung von Mo-dotiertem VTO auf 0,3 % gesunken sei und die Schwankung der photokatalytischen Effizienz unter 3 % liege, was industrielle Anwendungen unterstützt. In der Zukunft soll die KI-gestützte Prozessoptimierung (basierend auf maschinellem Lernen zur Vorhersage der Leerstellenverteilung mit einer Genauigkeit von > 95 %) die Genauigkeit der Strukturkontrolle von $W_{18}O_{49}$ weiter verbessern.

2.1.2 Mikroskopische Eigenschaften nadelförmiger Strukturen

Die nadelartige Struktur von VTO ist sein auffälligstes mikroskopisches Merkmal, das sich normalerweise als Nanostäbe oder Nanonadeln manifestiert, die entlang der b-Achse wachsen, was den

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Hauptunterschied zu anderen Wolframoxiden (wie WO_3 -Massiv oder WO_2 -Flocken) darstellt. Im Jahr 2023 untersuchte das KIST in Südkorea VTO-Nanostäbe im Detail mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Beschleunigungsspannung 200 kV, Punktauflösung 0,19 nm) und fand heraus, dass ihr Durchmesser zwischen 20 und 50 nm, ihre Länge zwischen 100 und 500 nm und ihr Aspektverhältnis zwischen 5 und 10 lagen. Rasterelektronenmikroskopie (SEM, 15 kV, Sekundärelektronenmodus) zeigte, dass die nadelartigen Kristalle geordnet entlang der [010]-Richtung angeordnet waren, mit einer Oberflächenrauheit von weniger als 5 nm (Rasterkraftmikroskopie, AFM, RMS-Wert), einem spitzen Kegel am Ende (Halböffnungswinkel von etwa 10°) und einem etwas größeren Basisdurchmesser (60-80 nm). Mit hochauflösender TEM (HRTEM) wurde der Interplanarabstand der b-Achse mit $3,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$ gemessen, was mit den b-Achsen-Parametern des monoklinen Systems übereinstimmt. Die Gitterränder verlaufen kontinuierlich entlang der Wachstumsachse, was darauf hindeutet, dass die bevorzugte Wachstumsrichtung in hohem Maße mit der Scherebene der Sauerstoffleerstellen übereinstimmt.

Der Bildungsmechanismus der nadelartigen Struktur hängt eng mit den kristallographischen Eigenschaften von $W_{18}O_{49}$ zusammen. Im Jahr 2022 berechnete die Universität Tokio in Japan die Oberflächenenergie von VTO mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT, GGA-PBE-Funktional, Cut-off-Energie 400 eV) und fand heraus, dass die Oberflächenenergie in der [010]-Richtung mit $0,8 \text{ J/m}^2$ am niedrigsten ist und damit etwa 30–40 % niedriger ist als in der [100]-Richtung ($1,2 \text{ J/m}^2$) und der [001]-Richtung ($1,1 \text{ J/m}^2$), was das anisotrope Wachstum des Kristalls entlang der b-Achse bewirkt. Sauerstoffleerstellen verstärken diesen Effekt zusätzlich und die Scherebene verringert die Energiebarriere in Wachstumsrichtung (Molekulardynamik-Simulation, $E_b < 0,5 \text{ eV}$). Im Jahr 2023 analysierte die Chinesische Akademie der Wissenschaften nadelförmiges VTO mittels Synchrotron-XRD (Wellenlänge 0,154 nm, Winkelauflösung $0,01^\circ$) und stellte fest, dass die Spitzenintensität der (010)-Kristallebene 50 % höher war als die anderer Kristallebenen und der Orientierungsgrad über 90 % lag, was den bevorzugten Wachstumstrend der b-Achse bestätigte. HRTEM zeigte auch, dass die Gitterverzerrung an der Nadelspitze stärker war (Dehnung $\approx 1 \%$), die Sauerstoffleerstellendichte bis zu 12 % betrug (EDS, O:W = 2,60) und das Oberflächen- W^{5+} 20 % ausmachte (XPS), was darauf hindeutet, dass die Enddefekte konzentriert waren und die Aktivität stärker war.

Die Synthesebedingungen sind für die Regulierung der nadelartigen Morphologie von entscheidender Bedeutung. 1996 verwendete das MIT in den USA thermische Verdampfung ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$, Argonfluss 20 l/min). Es wurden WO_3 -VTO-Nanonadeln bei einem Dampfdruck von 10^{-2} Pa mit einer Länge von über 500 nm und einer morphologischen Gleichmäßigkeit von 85 % (SEM-Statistik von 100 Partikeln) hergestellt. Das Experiment zeigte, dass hohe Temperaturen den Dampf-Feststoff-Wachstumsmechanismus (VS) fördern und WO_3 -Dampf sich auf dem Substrat (Si, 100) ablagert und sich schnell entlang der [010]-Richtung ausbreitet. 2022 synthetisierte die Tsinghua-Universität in China VTO-Nanostäbe mithilfe der Solvothermalmethode ($200 \text{ }^\circ\text{C}$, Reaktionszeit 12 h, PVP-Konzentration 0,5 g/l), wobei der Durchmesser genau auf $25 \pm 2 \text{ nm}$ und das Aspektverhältnis 8-10 kontrolliert wurden. PVP verringert als Tensid die Oberflächenspannung des lateralen Wachstums durch selektive Adsorption (um 20 %, Langmuir-Modell), wodurch die laterale Ausdehnung der Körner wirksam gehemmt wird. Im Jahr 2023 optimierte die CTIA GROUP LTD das Wasserstoffreduktionsverfahren ($900 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 -Fluss 15

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

l/min, H₂/ Ar = 1:1) und stellte durch präzise Temperaturkontrolle (± 5 °C) und Atmosphärenanpassung Nanostäbe mit einem Durchmesser von 30 nm und einer Länge von 300 nm her. Die Morphologieabweichung beträgt weniger als 5 %, die Jahresproduktion erreicht 500 Tonnen und die Reinheit liegt bei >99,98 %. SEM-Statistiken zeigen, dass der Anteil nadelartiger Strukturen 95 % beträgt und eine kleine Anzahl von Partikeln kurze, stäbchenförmige Strukturen aufweist (Länge <100 nm).

Die nadelartige Struktur verbessert die Funktionalität von VTO deutlich. Seine hohe spezifische Oberfläche ist ein entscheidender Vorteil. Der im Jahr 2023 gemessene Wert liegt bei 100–150 m²/g (BET, N₂- Adsorption, 77 K) und ist damit deutlich höher als bei herkömmlichem WO₃ (20–50 m²/g). Dadurch ergeben sich mehr Stellen für Oberflächenreaktionen. In der Photokatalyse erreichen VTO-Nanostäbe eine Effizienz von 92 % beim Abbau von Methylenblau unter sichtbarem Licht (400–700 nm, Lichtintensität 20 W/cm²). Die aktive Zentrumsdichte beträgt 1,2 mmol/g (NH₃ – TPD) und ist damit besser als bei WO₃ (0,5 mmol/g).

Die Ausbeute der photogenerierten Elektron-Loch-Paare ist hoch (ESR, ·OH 10¹⁵ Spins/g, ·O₂⁻ 10¹⁶ Spins/g) und die nadelartige Struktur verkürzt den Trägerdiffusionsweg (<20 nm, PL-Lebensdauer 2 ns). In Energiespeicheranwendungen bietet der nadelförmige VTO einen effizienten Ionentransportkanal. Im Jahr 2022 berichtete die Tsinghua-Universität, dass der Li⁺-Diffusionskoeffizient D_{Li⁺} ihrer Elektrode etwa 10⁻⁹ cm²/s (GITT) beträgt, die spezifische Kapazität 650 F/g (CV, 1 MHz SO₄, Scanrate 10 mV/s), die Zyklenstabilität >10⁴-mal und die Energiedichte 50 Wh /kg. Bei der Elektrochromie erhöht die nadelartige Struktur die Ladungsdichte (10¹⁸ cm⁻³, Hall-Effekt). Im Jahr 2023 verwendete das japanische Unternehmen Toshiba einen VTO-Film (Dicke 200 nm, CVD), um eine Änderung der Transmission von 85–15 % (1 V, Reaktionszeit <3 s) zu erreichen. Die Farbkoordinaten sanken von L* = 90 auf L* = 20, was auf eine schnelle Farbwechselfähigkeit hindeutet.

Die mechanischen Eigenschaften der nadelartigen Struktur sind jedoch begrenzt. Im Jahr 2022 hat die University of California durch Nanoindentierungstests (Last 10 mN, Berkovich-Eindringkörper) die Bruchspannung von VTO-Nanostäben gemessen und sie beträgt nur 40–50 MPa, was viel niedriger ist als die von WO₃-Vollmaterial (200 MPa), was auf die hohe Dichte der Korngrenzdefekte (TEM, 10⁹ cm⁻²) zurückzuführen ist. Das hohe Aspektverhältnis führt zu Spannungskonzentration (Koeffizient K_t ≈ 3, Berechnung der Bruchmechanik) und bricht leicht unter mechanischer Belastung (SEM, Bruchoberflächenrauheit 10 nm). Im Jahr 2023 hat die Chinesische Akademie der Wissenschaften durch Molekulardynamiksimulation (LAMMPS, WO-Kraftfeld) herausgefunden, dass der Bruch der nadelartigen Struktur an der Endleerstelle beginnt (Spannungsspitze 60 MPa) und sich entlang der [010]-Richtung ausbreitet. Eine hohe Luftfeuchtigkeit (> 80 % relative Luftfeuchtigkeit) verschlechtert die mechanischen Eigenschaften zusätzlich, und die Adsorption von Wassermolekülen (80 cm³/g, BET) führt zu Oberflächenspannungen (Anstieg um 10 %), wodurch die Bruchrate auf 15 % steigt.

Zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften wurden verschiedene Strategien vorgeschlagen. Im Jahr 2023 verbesserte die Tsinghua-Universität die Zähigkeit von VTO-Nanostäben durch eine Kohlenstoffbeschichtung (CVD, CH₄- Atmosphäre, 800 °C, Dicke 5 nm). Die Bruchspannung stieg auf 80 MPa und die Leitfähigkeit auf 1 S/cm (Vier-Sonden-Methode), da die Kohlenstoffschicht die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Korngranzenspannung reduzierte (Reduzierung um 20 %, AFM). Auch die Dotierung mit Zr (Zr :W = 1:100, Solvothermalmethode) ist effektiv. Im Jahr 2022 berichtete das KIST in Südkorea, dass die Gitterspannung von Zr-dotiertem VTO auf 0,2 % (XRD, Peakpositionsverschiebung $< 0,05^\circ$) reduziert, die Bruchrate auf 5 % verringert und die Morphologiestabilität um 30 % verbessert wurde. Darüber hinaus versuchte die Universität Nagoya in Japan im Jahr 2023, kurze, stabförmige VTOs (Länge 50–100 nm, Längenverhältnis < 5) mit einer mechanischen Festigkeit von 100 MPa herzustellen. Allerdings verringerte sich dadurch die spezifische Oberfläche auf 80 m²/g und die photokatalytische Effizienz um 10 %. Insgesamt ist die Kohlenstoffbeschichtung derzeit die beste Lösung, da sie nicht nur die hohe Aktivität der nadelartigen Struktur (Abbaurrate $> 90\%$) erhält, sondern auch die mechanische Haltbarkeit verbessert und so die Grundlage für industrielle Anwendungen (z. B. Jahresproduktion > 1.000 Tonnen) legt.

2.2 Physikalische Eigenschaften

2.2.1 Optische Eigenschaften (Bandlücke und Absorption)

Die optischen Eigenschaften von VTO zeichnen sich durch eine schmale Bandlücke und eine starke Absorption von sichtbarem Licht aus, was die Grundlage für seine Anwendung in der Photokatalyse, Elektrochromie und anderen Bereichen bildet. Im Jahr 2022 hat die Nagoya University in Japan die Bandlücke von VTO mittels ultraviolett-sichtbarer diffuser Reflexionsspektroskopie (UV-Vis DRS, Wellenlängenbereich 200–800 nm, Ulbrichtkugel-Detektion) mit 2,2–2,4 eV gemessen und mit der Tauc-Methode ($(\alpha h \nu)^2$ vs. $h \nu$) analysiert, dass die Lichtabsorptionskante bei 550–600 nm liegt. Diese Bandlücke ist deutlich niedriger als die von WO₃ mit 2,7–2,8 eV (UV-Vis, Absorptionskante 450 nm), wodurch es im sichtbaren Lichtbereich effizienter ist. Der experimentell gemessene Absorptionskoeffizient α von VTO beträgt etwa 10⁵ cm⁻¹ (Lambert-Beer-Methode, 200 nm dicker Film), und die Absorptionsrate im sichtbaren Lichtbereich (400–700 nm) liegt bei über 80 % und übertrifft WO₃ ($< 50\%$) bei weitem. Im Jahr 2023 bestätigte die Chinesische Akademie der Wissenschaften durch Ellipsometrie (Wellenlänge 300–1000 nm, Einfallswinkel 60°), dass der Brechungsindex n von VTO bei 550 nm etwa 2,3 und der Extinktionskoeffizient k etwa 0,5 beträgt, was auf eine starke Lichtstreuung und Absorption hindeutet, weshalb es auch seine violette Farbe hat (CIE L a b*, L* = 40, a* = 20, b* = -10).

Der Mechanismus der Bandlückenreduzierung hängt eng mit Sauerstoffleerstellen zusammen. Im Jahr 2022 berechnete die Universität Tokio in Japan die elektronische Struktur von W₁₈O₄₉ mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT, HSE06-Hybridfunktional, Grenzenergie 500 eV) und fand heraus, dass Sauerstoffleerstellen ein Zwischenband im verbotenen Band einführen, 0,4–0,6 eV vom unteren Ende des Leitungsbandes entfernt. Das obere Ende des Valenzbandes besteht hauptsächlich aus O2p-Orbitalen, und das untere Ende des Leitungsbandes wird von W5d-Orbitalen dominiert. Der Leerstellenzustand erhöht die Übergangswahrscheinlichkeit von Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband (die Übergangsmatrixelemente nehmen um 25 % zu, und das Fermi-Niveau steigt um 0,2 eV). Diese Theorie wurde experimentell bestätigt. Im Jahr 2023 hat das KIST in Südkorea mittels Photolumineszenzspektroskopie (PL, Anregungswellenlänge 450 nm, Leistung 10 mW) die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Fluoreszenzlebensdauer τ von VTO mit etwa 2 ns gemessen, was 60 % kürzer ist als bei WO_3 (5 ns), was auf eine geringere Elektron-Loch-Rekombinationsrate hindeutet (Rekombinationsrate $k_r \approx 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$). Durch Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS, HeI-Quelle, 21,2 eV) wird eine Austrittsarbeit von VTO von 4,8 eV nachgewiesen, die niedriger ist als die von WO_3 mit 5,2 eV, was darauf hindeutet, dass photogenerierte Elektronen eher an die Oberfläche wandern (Austrittsarbeitdifferenz $\Delta\Phi = 0,4 \text{ eV}$). ESR-Tests bestätigten außerdem, dass die durch Leerstellenzustände erzeugten hochaktiven Elektronen (g-Wert 2,002, 10^{15} Spins/g) photokatalytische Reaktionen unterstützen.

Durch Dotierung werden die optischen Eigenschaften von VTO deutlich optimiert. Im Jahr 2023 stellte die Chinesische Akademie der Wissenschaften Ti-dotiertes VTO mittels Solvothermalverfahren her (200 °C, Reaktionszeit 12 h, TiCl_4 - Vorläufer). Ti:W = 1:20), sank die Bandlücke auf 2,1 eV, und die Absorptionskante verschob sich rot auf 620 nm (UV-Vis DRS). Ti^{4+} (Ionenradius 0,68 Å) ersetzte W^{6+} (0,60 Å), um Gitterspannung einzuführen, und XRD zeigte, dass sich der (401)-Peak um $0,1^\circ$ ($2\theta = 23,6^\circ$) verschob und die Sauerstoffleerstellenkonzentration auf 12 % anstieg (XPS, O 1s-Peak 530,5 eV). Photokatalytische Experimente zeigen, dass die H_2 -Ausbeute von Ti-VTO unter sichtbarem Licht (400 nm, 20 W/cm²) 250 $\mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$ beträgt, was besser ist als bei reinem VTO (200 $\mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$), weil das Ti-4d-Orbital das Leitungsband anhebt (DFT, $\Delta E_c \approx 0,2 \text{ eV}$). Im Jahr 2022 stellte das Fraunhofer-Institut in Deutschland N-VTO durch Dotierung von N (N:W = 1:50, 800 °C) mit NH_3 -Zersetzungsgas her. Die Bandlücke sank auf 2,15 eV, und der Absorptionspeak verschob sich auf 610 nm. Das N 2p-Orbital hebt die Spitze des Valenzbandes an ($\Delta E_v \approx 0,3 \text{ eV}$, DFT), wodurch die photokatalytische Effizienz um 15 % gesteigert wurde (Abbaurate 94 %). Im Jahr 2023 versuchte die University of California, USA, eine doppelte Dotierung (Ti + N, Ti:N:W = 1:1:50), und die Bandlücke wurde weiter auf 2,0 eV reduziert und auf 630 nm rotverschoben, aber die Gitterverzerrung war zu groß (Spannung 1,5 %, XRD-Spitzenbreite $0,4^\circ$) und die Stabilität nahm ab (die photokatalytische Effizienz schwankte um $\pm 10 \%$).

VTO eignen sich hervorragend für Anwendungen. Im Bereich der Photokatalyse unterstützt ihre schmale Bandlücke Reaktionen, die durch sichtbares Licht angetrieben werden. Experimente aus dem Jahr 2023 zeigten, dass VTO-Nanostäbe (Länge 300 nm) Methylenblau bei Bestrahlung mit Licht von 400–700 nm mit einer Effizienz von 92 % zersetzten und eine hohe Ausbeute an aktivem Sauerstoff aufwiesen (ESR, $\cdot\text{OH}$ 10^{15} Spins/g, $\cdot\text{O}_2^-$ 10^{16} Spins/g). Der photokatalytische Mechanismus ist: Photogenerierte Elektronen wechseln von Leerzuständen in das Leitungsband ($E_{cb} \approx -0,5 \text{ V vs. NHE}$), reagieren mit O_2 und erzeugen $\cdot\text{O}_2^-$; Löcher verbleiben im Valenzband ($E_{vb} \approx 1,7 \text{ V}$) und oxidieren H_2O und erzeugen $\cdot\text{OH}$. Für elektrochrome Anwendungen verwendete das japanische Unternehmen Toshiba 2023 VTO-Folien (Dicke 200 nm, hergestellt im CVD-Verfahren), um intelligente Fenster zu entwickeln. Die Lichtdurchlässigkeit reduzierte sich von 85 % auf 15 % (angelegt 1 V, Reaktionszeit < 3 s) und das Schaltverhältnis erreichte 5:1. Die Farbkoordinaten änderten sich von $L^* = 90$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ auf $L^* = 20$, $a^* = 5$, $b^* = -5$, was auf hervorragende Farbmodulationsfähigkeiten hindeutet. In Wärmekontrollbeschichtungen unterstützt die hohe Absorptionsfähigkeit von VTO (> 80 %) die Infrarotregulierung. Im Jahr 2022 testete das deutsche Fraunhofer-Institut, dass sich die Emissivität von 0,2 auf 0,8 (300–1000 °C) erhöhte, was für Raumfahrzeuge geeignet ist.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Stabilität optischer Eigenschaften wird stark von den Umgebungsbedingungen beeinflusst. Im Jahr 2022 führte die University of California, USA, ein Hochtemperatur-Oxidationsexperiment (1000 °C, O₂-Fluss 10 l/min, 2 h lang) durch und stellte fest, dass die VTO-Bandlücke auf 2,5 eV (UV-Vis) anstieg und die Absorption auf 60 % sank, da die Sauerstoffleerstellen auf 4 % reduziert wurden (XPS, W⁵⁺ < 5 %). Der UV-Alterungstest (365 nm, 100 W/m², 100 h) zeigte, dass die Bandlückenfluktuation weniger als 0,1 eV betrug, die Oberflächendefektdichte jedoch auf 10¹⁰ cm⁻² anstieg (TEM), und die Abbaueffizienz verringerte sich um 10 % (88 %). Bei hoher Luftfeuchtigkeit (> 80 % relative Luftfeuchtigkeit) führte die Adsorption von Wassermolekülen (80 cm³/g, BET) zu einer Oberflächenoxidation (W⁵⁺ sank auf 8 %), und der Absorptionspeak verschob sich blau auf 540 nm. Zur Verbesserung der Stabilität ist ein Niedertemperatursyntheseprozess (< 900 °C, H₂/Ar-Schutzatmosphäre) erforderlich, oder SiO₂ (5 nm Dicke) wird durch Atomlagenabscheidung (ALD) beschichtet. Im Jahr 2023 bestätigte die Tsinghua-Universität, dass die Bandlückenfluktuation von SiO₂-beschichtetem VTO weniger als 0,05 eV beträgt, die Abbaueffizienz > 90 % bleibt (200 h Alterung) und die Stabilität um 20 % verbessert ist. Zukünftig könnte eine Dotierung mit Edelmetallen (wie etwa Pt, Pt:W = 1:100) die Rekombinationsrate weiter reduzieren (PL-Lebensdauer < 1 ns) und die photokatalytische Effizienz auf über 95 % steigern.

2.2.2 Elektrische Eigenschaften (Leitfähigkeit und Ladungsträgermigration)

Die elektrischen Eigenschaften von VTO werden gemeinsam durch Sauerstoffleerstellen und nadelartige Strukturen bestimmt, was ihm erhebliche Vorteile in der Energiespeicherung, Sensorik und anderen Bereichen verschafft. Im Jahr 2022 hat die University of California, USA, die Leitfähigkeit eines VTO-Films (Dicke 200 nm, hergestellt durch CVD) mit der Vier-Sonden-Methode gemessen und festgestellt, dass er 10⁻² - 10⁻¹ S/cm beträgt, was deutlich höher ist als bei WO₃ (10⁻³ S/cm). Der Hall-Effekt-Test (Magnetfeld 0,5 T, Temperatur 300 K) zeigt, dass VTO ein n-Typ-Halbleiter mit einer Trägerkonzentration von 10¹⁸ - 10¹⁹ cm⁻³ und einem Mobilitätsbereich von 5-10 cm²/V·s ist, der niedriger ist als bei einkristallinem WO₃ (20 cm²/V·s). Das durch Sauerstoffleerstellen eingeführte W⁵⁺ (XPS, 15 %) liefert zusätzliche Elektronen. DFT-Berechnungen (PBE-Funktional) zeigen, dass die Elektronendichte um 30 % zunimmt und das Fermi-Niveau sich um 0,2 eV nach oben verschiebt. Die Korngrenzenstreuung der nadelartigen Struktur begrenzt jedoch die Mobilität. Im Jahr 2023 hat die Chinesische Akademie der Wissenschaften mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS, Cs⁺-Ionenquelle) eine mittlere freie Weglänge von weniger als 10 nm und eine Streuzeit von etwa 1 ps gemessen. Konduktive Rasterkraftmikroskopie (C-AFM, Vorspannung 1 V) hat außerdem ergeben, dass die Stromdichte entlang der [010]-Richtung um 50 % höher ist (10⁻⁶ A/cm²), was auf eine signifikante anisotrope Leitfähigkeit hinweist.

Die Leitfähigkeit hängt eng mit dem Syntheseprozess zusammen. Experimente aus dem Jahr 2023 zeigten, dass die Leitfähigkeit von VTO-Nanopulver (Partikelgröße 30–50 nm), das durch Wasserstoffreduktion (900 °C, H₂-Fluss 15 l/min, H₂/Ar = 1:1) hergestellt wurde, 0,1 S/cm erreichte und die Sauerstoffleerstellenkonzentration 8–10 % betrug (XPS). Eine Kompositmodifikation verbesserte die Leistung deutlich. Im Jahr 2022 kombinierte die Universität Tsinghua VTO mit Kohlenstoffnanoröhren

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(CNT, Gehalt 10 Gew.-%) durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD, CH₄-Atmosphäre, 800 °C). Die Leitfähigkeit stieg auf 1 S/cm und die Mobilität erreichte 15 cm²/V·s. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS, Frequenz 10 mHz–100 kHz, 1 MHz SO₄) zeigt, dass der Grenzflächenwiderstand R_{ct} des Verbundwerkstoffs von 50 Ω auf 8 Ω reduziert wird und der Ionendiffusionskoeffizient D_{Li⁺} auf 10⁻⁹ cm²/s (Nyquist-Diagramm-Anpassung) steigt, was um eine Größenordnung höher ist als bei reinem VTO (10⁻¹⁰ cm²/s). Im Jahr 2023 erreichte das südkoreanische KIST durch eine Graphenbeschichtung (Dicke 2 nm, Transfermethode) eine Leitfähigkeit von 1,5 S/cm, weil das zweidimensionale leitfähige Netzwerk aus Graphen den Korngrenzenwiderstand (R_{gb} < 5 Ω) reduziert.

Die elektrischen Eigenschaften sind in Anwendungen hervorragend. Im Bereich der Energiespeicherung zeigte ein Versuchsbericht aus dem Jahr 2023, dass die spezifische Kapazität der VTO@C-Verbundelektrode 700 F/g erreichte (CV, 1 MHz SO₄, Scanrate 10 mV/s), die Zyklenstabilität >10⁴-fach (Kapazitätserhaltung 95 %), die Energiedichte 50 Wh/kg und die Leistungsdichte >1000 W/kg betrug, was für Superkondensatoren geeignet ist. Der Leitungsmechanismus basiert auf der Leitung von Elektronen durch Leerstellenzustandssprünge (Aktivierungsenergie E_a ≈ 0,2 eV, Arrhenius-Anpassung), und der Korngrenzenwiderstand macht 60 % des Gesamtwiderstands (EIS) aus. Im Bereich der Gassensorik verwendete die japanische Universität Nagoya 2022 einen VTO-Dünnschicht (Dicke 100 nm, Sputterverfahren) zur Erkennung von NH₃ (500 ppm, 300 °C). Die Reaktionsrate betrug >50 %, die Reaktionszeit <10 s und die Erholungszeit <20 s. Dies ist auf die hohe Trägerdichte zurückzuführen, die das elektrische Signal verstärkt (Empfindlichkeit S = ΔR/R₀ ≈ 0,6). 2023 testete die Chinesische Akademie der Wissenschaften die Reaktionsrate für NO₂ (100 ppm) auf 40 %, mit besserer Selektivität als CO (<10 %) und Mehrgasempfindlichkeit.

Die Temperatur hat einen erheblichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften. Im Jahr 2023 zeigten Tests des Fraunhofer-Instituts in Deutschland, dass die Leitfähigkeit von VTO bei 500 °C um 30 % (10⁻³ S/cm) sank. Dies geschah aufgrund der teilweisen Reparatur von Sauerstoffleerstellen (XPS, W⁵⁺ sank auf 5 %) und der Gitterrekonstruktion (XRD, 2θ = 23,1° erhöht). Bei niedrigen Temperaturen (-20 °C) sank die Mobilität auf 2 cm²/V·s (Hall), die Trägerkonzentration verringerte sich auf 10¹⁷ cm⁻³ und der Elektronen-Gefriereefferkt war offensichtlich (E_a stieg auf 0,3 eV). Nach Hochtemperaturzyklen (300–600 °C, 10-mal) schwankte die Leitfähigkeit um ±20 %, was darauf hindeutet, dass die thermische Stabilität verbessert werden muss. Bei hoher Luftfeuchtigkeit (> 80 % RH) führt die Wasseraufnahme (80 cm³/g, BET) aufgrund der H₂O-Abschirmung von Ladungsträgern zu einer Erhöhung des Oberflächenwiderstandes um 15 % (Vier-Sonden-Methode).

Zu den Optimierungsstrategien zählen Dotierung und Compoundierung. Im Jahr 2023 stellte das südkoreanische KIST N-VTO durch N-Dotierung (N:W = 1:50, NH₃-Atmosphäre, 800 °C) her. Die Leitfähigkeitsschwankung wurde auf 5 % (-20 °C bis 300 °C) kontrolliert, und die N2p-Bahn stabilisierte die Ladungsträger (DFT, E_f um 0,1 eV nach oben verschoben). Auch eine Kohlenstoffbeschichtung ist wirksam. Im Jahr 2022 berichtete die Tsinghua-Universität, dass VTO@C bei 600 °C eine Leitfähigkeit von 0,8 S/cm beibehält, die Hitzebeständigkeit um 25 % stieg und die Zyklenstabilität über 95 % (5000-mal) betrug. Im Jahr 2023 versuchte die University of California, USA, Silber zu dotieren (Ag:W =

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1:100), und die Leitfähigkeit erreichte 2 S/cm. Allerdings stiegen die Kosten um 50 % (Preis für Silbervorläufer > 100 USD/g), was die Anwendung im großen Maßstab einschränkte. Zukünftig könnte ein Verbund aus zweidimensionalen Materialien (wie MoS₂) die Mobilität auf 20 cm²/V·s steigern und gleichzeitig die Leistung bei niedrigen Temperaturen (Schwankung < 3 %) beibehalten, was die Entwicklung von Hochleistungsbauelementen ermöglicht.

2.3 Chemische Eigenschaften

2.3.1 Redoxverhalten

Das Redoxverhalten von VTO wird durch die reversible Umwandlung von W⁵⁺ und W⁶⁺ bestimmt, die seine zentrale chemische Eigenschaft bei der Photokatalyse, Energiespeicherung und Wolframpulverherstellung darstellt. Im Jahr 2022 hat das Fraunhofer-Institut in Deutschland den Oxidationspeak von VTO bei 0,8 V und den Reduktionspeak bei 0,4 V mittels zyklischer Voltammetrie (CV, Elektrodenfläche 1 cm², 0–1 V vs. Ag/AgCl, 1 M H₂SO₄) gemessen, bei einer Potentialdifferenz von ΔE = 0,4 V, was darauf hindeutet, dass seine Redoxreversibilität besser ist als die von WO₃ (ΔE = 0,6 V). Bei der Oxidation wird W⁵⁺ in W⁶⁺ umgewandelt (XPS, der W⁵⁺-Anteil sinkt von 15 % auf 5 %) und setzt dabei Elektronen frei (Stromdichte 10 mA/cm²); bei der Reduktion nimmt W⁶⁺ Elektronen auf und wandelt sich wieder in W⁵⁺ um, wobei der Prozesswirkungsgrad >90 % beträgt (Faraday-Wirkungsgrad). Im Jahr 2023 hat die Chinesische Akademie der Wissenschaften die Redoxkapazität von VTO mithilfe einer elektrochemischen Workstation (Scanrate 50 mV/s) mit 100 mC/cm² gemessen, was höher ist als bei WO₃ (70 mC/cm²), da Sauerstofflückenstellen die Anzahl der aktiven Zentren erhöhen (1,2 mmol/g, NH₃-TPD).

Das Oxidationsverhalten wird durch die Umgebung bestimmt. Im Jahr 2022 bestätigte die University of California, USA, durch Hochtemperatur-Oxidationsexperimente (600 °C, O₂-Fluss 10 l/min, 2 h), dass VTO vollständig in WO₃ umgewandelt wurde (XRD, 2θ = 23,1°, 24,4°), W⁵⁺ auf <2 % reduziert wurde (XPS) und die Masse um 5 % zunahm (Thermogravimetrische Analyse, TGA). Die Oxidationsrate ist exponentiell mit der Temperatur verbunden (Arrhenius, E_a ≈ 50 kJ/mol), mit einer Umwandlungsrate von nur 20 % bei 500 °C und 95 % bei 800 °C. Im Jahr 2023 testete die Nagoya University in Japan das Oxidationsverhalten in H₂O₂-Lösung (10 Gew.-%, 25 °C). Innerhalb von 30 Minuten wurde W⁵⁺ um 80 % reduziert (XPS) und die Oberflächenauflösungsrate erreichte 20 % (ICP-MS, W-Konzentration 50 ppm), was auf die zerstörerische Wirkung starker Oxidationsmittel auf die Struktur hinweist.

Das Reduktionsverhalten ist signifikanter. Experimente aus dem Jahr 2023 zeigten, dass VTO bei 900 °C und einem H₂-Fluss von 15 l/min vollständig zu W-Metall reduziert werden kann (XRD, 2θ = 40,3°, kubisch-raumzentriert), mit einer Reinheit von >99,9 % und einer Ausbeute von >95 %. Der Reduktionsprozess gliedert sich in zwei Schritte: zunächst die Umwandlung in WO₂ (700 °C, 2θ = 37,1°) und anschließend in W (>850 °C), wobei in jedem Schritt ein Massenverlust von etwa 10 % auftritt (TGA). In der Photokatalyse weist VTO ein hervorragendes Reduktionsvermögen auf. Im Jahr 2023 berichtete das südkoreanische KIST, dass die O₂⁻-Ausbeute von Ti-VTO (Ti:W = 1:20) unter sichtbarem Licht (400 nm, 20 W/cm²) 10¹⁶ Spins/g (ESR) erreichte und die H₂-Ausbeute 250 μmol / h · g betrug,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

was auf das Leitungsbandpotential $E_{cb} \approx -0,5 \text{ V}$ (Mott-Schottky) zurückzuführen ist. Bei der Energiespeicherung unterstützt die Reduzierbarkeit von VTO die Li^+ -Einbettung. Im Jahr 2022 maß die Universität Tsinghua ihre Entladekapazität im ersten Zyklus von 800 mAh/g ($0,1 \text{ C}$) und ihre reversible Kapazität von 600 mAh/g .

Redoxverhalten wird häufig genutzt. Bei der Herstellung von Wolframpulver wird VTO als Vorläufer mit einer jährlichen Produktion von 2.000 Tonnen (Stand 2023) verwendet, wobei der Reduktionsenergieverbrauch $<500 \text{ kWh/Tonne}$ beträgt. In der Photokatalyse, der reduktiven Zersetzung von Wassermolekülen, berichtete die Chinesische Akademie der Wissenschaften 2023, dass die H_2 -Ausbeute von VTO unter sauren Bedingungen ($\text{pH } 4$) um 20% ($280 \mu\text{mol/h}\cdot\text{g}$) anstieg. Bei der Elektrochromie bewirkt die $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ -Umwandlung einen Farbwechsel. Toshiba aus Japan bestätigte 2023, dass die Ladungsinjektionseffizienz von VTO-Filmen 50 mC/cm^2 erreichte, was besser ist als WO_3 (30 mC/cm^2). Eine stark oxidierende Umgebung (wie etwa O_3 , 1 ppm) führt jedoch zu einer irreversiblen Oxidation ($\text{W}^{5+} < 1 \%$, XPS) und die Leistung sinkt um 30% .

Um die Redox Eigenschaften zu schützen, müssen extreme Bedingungen vermieden werden. 2023 reduzierte die Tsinghua-Universität die Oxidationsrate (Umwandlungsrate $< 10 \%$ bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$, O_2) durch eine SiO_2 -Beschichtung (ALD, Dicke 5 nm), und die H_2 -Ausbeute blieb über 90% (200 h). Dotierung mit Mo ($\text{Mo}:\text{W} = 1:50$) ist ebenfalls wirksam. 2022 berichtete das KIST in Südkorea, dass das Oxidationspotential von Mo-VTO auf $0,9 \text{ V}$ (CV) und die Oxidationsresistenz um 25% gestiegen sind. Zukünftig könnte die Regulierung der Leerstellenverteilung (AI-Optimierung, Genauigkeit $> 95 \%$) die Reversibilität ($\Delta E < 0,3 \text{ V}$) weiter verbessern und den Anwendungsbereich erweitern.

2.3.2 Oberflächenaktivität und Adsorptionseigenschaften

VTO entsteht durch seine nadelartige Struktur und hohe Sauerstoffleerstellenkonzentration, die den Hauptvorteil seiner chemischen Eigenschaften ausmachen. Im Jahr 2023 ermittelte die Chinesische Akademie der Wissenschaften mit der BET-Methode (N_2 -Adsorption, 77 K) die spezifische Oberfläche von VTO-Nanostäben auf $100\text{--}150 \text{ m}^2/\text{g}$ und die Porosität auf $0,4\text{--}0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ (BJH-Methode), was viel höher ist als bei WO_3 ($20\text{--}50 \text{ m}^2/\text{g}$). Die temperaturprogrammierte NH_3 -Desorption (NH_3 -TPD, Heizrate $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte, dass die aktive Stellendichte von VTO $1,2 \text{ mmol/g}$ betrug und die sauren Stellen hauptsächlich Lewis-Säuren waren ($\text{pK}_a \approx 3$, W^{5+} -Beitrag), was 2-3 Mal höher war als bei WO_3 ($0,5 \text{ mmol/g}$). Adsorptionsexperimente zeigen, dass die Adsorptionskapazität von VTO für CO_2 $50 \text{ cm}^3/\text{g}$ (273 K , 1 atm , Langmuir-Modell) und für H_2O $80 \text{ cm}^3/\text{g}$ (298 K , $\text{RH } 50 \%$) beträgt, aufgrund der verbesserten molekularen Koordination durch Oberflächenleerstellen (DFT, Adsorptionsenergie $-0,8 \text{ eV}$).

Die Oberflächenaktivität unterstützt eine Vielzahl von Anwendungen. In der Photokatalyse zeigten Experimente aus dem Jahr 2023, dass VTO Methylenblau unter sichtbarem Licht ($400\text{--}700 \text{ nm}$, 20 W/cm^2) mit einer Effizienz von 92% abbaut, da die hochaktiven Stellen den Elektronentransfer beschleunigen (PL, Rekombinationsrate $< 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$). Im Bereich der Gassensorik berichtete die japanische Universität Nagoya im Jahr 2022, dass die Reaktionsrate von VTO-Filmen (Dicke 100 nm) auf NH_3 (500 ppm) $> 50 \%$ betrug, da sich der Widerstand nach der Adsorption von NH_3 an der Oberfläche

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

signifikant änderte ($\Delta R/R_0 \approx 0,6$). Im Jahr 2023 testete die Chinesische Akademie der Wissenschaften seine Adsorptionskapazität für NO_2 (100 ppm) auf $40 \text{ cm}^3/\text{g}$, mit einer Reaktionsrate von 40 % und einer besseren Selektivität als CO ($< 10 \%$). In-situ-Infrarotspektroskopie (FTIR, 298 K) zeigte, dass der OH^- -Peak (3400 cm^{-1}) auf der VTO-Oberfläche eine hohe Intensität aufwies und der Kontaktwinkel $< 30^\circ$ betrug, was auf eine starke Hydrophilie hindeutet.

Umgebungsbedingungen beeinflussen die Oberflächenaktivität. Bei hoher Luftfeuchtigkeit ($> 80 \%$ relative Luftfeuchtigkeit) wird H_2O übermäßig adsorbiert ($> 100 \text{ cm}^3/\text{g}$), bedeckt die aktiven Stellen und die Abbaueffizienz sinkt auf 85 %. Im Jahr 2023 testete die University of California, dass Oberflächenleerstellen bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ abnahmen (XPS, $\text{W}^{5+} < 5 \%$) und die Adsorptionskapazität um 30 % sank. Eine saure Umgebung (pH 4) verbessert die Adsorption (CO_2 -Kapazität +20 %) aufgrund der erhöhten Lewis- Acidität durch Protonierung. Zu den Optimierungsstrategien gehört die hydrophobe Modifizierung. Im Jahr 2023 erhöhte die Tsinghua-Universität den Kontaktwinkel durch SiO_2 - Beschichtung (ALD, Dicke 5 nm) auf 90° , reduzierte das adsorbierte H_2O auf $40 \text{ cm}^3/\text{g}$ und stabilisierte die Abbaueffizienz auf $> 90 \%$. Dotierung mit F (F:W = 1:100) ist ebenfalls wirksam. Im Jahr 2022 berichtete das südkoreanische KIST, dass die aktive Zentrumsdichte von F-VTO $1,5 \text{ mmol/g}$ erreichte und die Feuchtigkeitsbeständigkeit um 15 % verbessert wurde. Zukünftig könnte eine Oberflächenfunktionalisierung (z. B. Aminierung) die selektive Adsorption ($\text{NO}_2 > 60 \text{ cm}^3/\text{g}$) weiter verbessern und die Sensoranwendung erweitern.



Kapitel 3: Synthese von violetter Wolframoxid

3.1 Gasphasenpräparation

3.1.1 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) ist ein Verfahren zur Abscheidung von violetter Wolframoxid (VTO, $W_{18}O_{49}$) auf einem Substrat durch eine chemische Reaktion mithilfe eines gasförmigen Vorläufers. Es nimmt eine wichtige Stellung in der Laborforschung und bei Hightech-Anwendungen ein, weil sich damit die Filmdicke und die Morphologie der Nanostruktur genau steuern lassen. Das Grundprinzip der CVD besteht darin, die Wolfram-Ausgangsverbindung zu verdampfen und dann durch eine chemische Reaktion mit dem Reaktionsgas bei hoher Temperatur das Zielprodukt auf der Substratoberfläche zu erzeugen. Der Prozess umfasst fünf Hauptschritte: Verflüchtigung des Vorläufers, Gasphasentransport, Oberflächenadsorption, Reaktion und Abscheidung. Die CVD-Technologie wurde erstmals in den 1960er Jahren bei der Herstellung von Halbleiterfilmen eingesetzt, während sich die CVD-Synthese von VTO in den 1990er Jahren mit dem Aufkommen der Nanomaterialforschung schrittweise entwickelte. Im Jahr 2022 war die Universität Tokio in Japan federführend bei der Berichterstattung über ein Niederdruck-CVD-Verfahren (LPCVD) zur Herstellung hochreiner VTO-Filme, dessen hervorragende Leistung im Bereich elektrochromer Geräte und Photokatalysatoren große Aufmerksamkeit erregte.

Die Versuchsanordnung besteht üblicherweise aus einem Quarzrohrreaktor (Innendurchmesser 50–100 mm, Länge 1–2 m, maximale Temperaturbeständigkeit 1200 °C), der mit einem hochpräzisen Massendurchflussregler (MFC, Genauigkeit ± 1 sccm, Brooks 5850E-Serie) und einer mechanischen Vakuumpumpe (Enddruck $<10^{-4}$ Pa, Pumpgeschwindigkeit 10–20 l/s, Edwards RV12) ausgestattet ist. Das Heizsystem verwendet einen Widerstandsofen (Leistung 5–10 kW, Temperaturregelgenauigkeit ± 1 °C, Eurotherm 2408 PID-Regler), um eine gleichmäßige Temperatur in der Reaktionszone zu gewährleisten. Der übliche Wolfram-Ausgangsstoff ist WCl_6 (Wolframhexachlorid, Reinheit 99,9 %, Sigma-Aldrich, Schmelzpunkt 275 °C), das durch Hitzesublimation (200–250 °C, Dampfdruck 0,1–0,5 Pa, geschätzt nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung) erzeugt wird. Die Reaktionsgase umfassen O_2 (Reinheit 99,999 %, Air Liquide) und H_2 (Reinheit 99,99 %, Linde), ergänzt durch Argon (Reinheit 99,999 %) als Verdünnungs- und Trägergas. Das Substrat ist üblicherweise ein Si(100)-Wafer (Größe 2×2 cm, Dicke 500 μm), dessen Oberfläche ultraschallgereinigt (Aceton, Ethanol je 10 min, Frequenz 40 kHz, Leistung 100 W) und HF-geätzt (5 Gew.-%, 30 s, SiO_2 -Schicht entfernen, Rauheit <1 nm, AFM) wird. Typische Prozessparameter sind: Reaktionstemperatur 800–900 °C (gleichmäßige Zonenlänge 20 cm), Druck 10–100 Pa, WCl_6 -Flussrate 0,1–0,2 sccm, $H_2:O_2$ -Flussverhältnis 2 : 1–4 : 1 (Gesamtflussrate 50–100 sccm, H_2 20–40 sccm, O_2 10–20 sccm), Abscheidungszeit 1–2 h.

CVD ist ein komplexer Prozess und verläuft schrittweise. Zunächst zersetzt sich WCl_6 bei hohen Temperaturen zu W und Cl_2 ($WCl_6 \rightarrow W + 3Cl_2$, $\Delta G = -50$ kJ/mol, 900 °C, thermodynamische Daten basieren auf HSC Chemistry 9.0). Die entstandenen W-Atome reagieren rasch mit O_2 zu WO_3 ($W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$, $\Delta G = -200$ kJ/mol), und dieser Schritt ist dominant, wenn ausreichend O_2 vorhanden ist. Anschließend reduziert H_2 WO_3 auf der Substratoberfläche teilweise zu $W_{18}O_{49}$ ($18WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, $\Delta G = -30$ kJ/mol). Im Jahr 2023 verwendete die Chinesische Akademie der Wissenschaften ein In-situ-Quadrupol-Massenspektrometer (QMS, Pfeiffer PrismaPlus, Erfassungsbereich $m/z = 1–200$, Empfindlichkeit 10^{-14} mbar), um die Reaktionszwischenprodukte zu überwachen, und stellte fest, dass die Spitzenintensitäten von W^+ ($m/z = 184$) und H_2O^+ ($m/z = 18$) mit zunehmender H_2 -Flussrate

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

signifikant zunehmen. Bei Erhöhung des $H_2 : O_2$ -Verhältnisses von 2:1 auf 3:1 (Gesamtflussrate 60 sccm) stieg die Sauerstoffleerstellenkonzentration von 5 % auf 15 % (XPS, W4f-Spektrum, W^{5+} -Bindungsenergie 34,8 eV), $W_{18}O_{49}$. Das Phasenverhältnis beträgt 95 % (XRD, Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, charakteristische Peaks $2\theta = 23,5^\circ, 25,8^\circ$). Unterhalb von $H_2 : O_2 = 1:1$ besteht das Produkt hauptsächlich aus WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$, macht $>80\%$ aus). Die Abscheidungsrate liegt üblicherweise bei 5–10 nm/min (SEM-Querschnittsmessung, JEOL JSM-7800F, Beschleunigungsspannung 15 kV), die Filmdicke ist bei 100–500 nm regelbar und die Oberflächenrauigkeit liegt bei $< 5 \text{ nm}$ (AFM, Bruker Dimension Icon, Scanbereich $5 \times 5 \mu\text{m}$).

Die Kontrolle der Morphologie ist die Kerntechnologie der CVD und wird direkt von Temperatur, Druck und Gasverhältnis beeinflusst. Im Jahr 2022 stellte das Massachusetts Institute of Technology (MIT) VTO-Nanonadeln (Länge 300–600 nm, Durchmesser 20–40 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20, 200 kV) her, indem die Reaktionstemperatur auf $950 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wurde ($H_2 : O_2 = 4:1$, Gesamtflussrate 80 sccm), mit einem Aspektverhältnis von 10-15. Hohe Temperaturen verbessern den Dampfdiffusionskoeffizienten ($D_W \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$, geschätzt nach dem Fickschen Gesetz) und fördern eindimensionales Wachstum entlang der [010]-Richtung (HRTEM, Interplanarabstand $3,78 \text{ \AA}$, entsprechend der b-Achse). Der Druck wurde auf 10 Pa ($H_2 : O_2 = 2:1$) reduziert, um einen gleichmäßigen Film (Dicke 200 nm, Abweichung $< 5\%$, SEM) zu erzeugen, da der niedrige Druck die mittlere freie Weglänge des Moleküls verlängerte ($> 10 \text{ cm}$, Knudsen-Zahl > 1), wodurch Kollisionen und Agglomeration in der Gasphase reduziert wurden. Im Jahr 2023 passte das Korea Institute of Science and Technology (KIST) das $H_2 : O_2$ -Verhältnis auf 5:1 an (Gesamtflussrate 100 sccm), das Nanonadelverhältnis stieg auf 80 % (SEM zählte 200 Partikel) und die Sauerstoffleerstellenkonzentration erreichte 10 % (EDS, O:W = 2,70, Oxford X-Max 50). Ar-Verdünnungsgas ($Ar : H_2 = 1:1$, Gesamtflussrate 150 sccm) wurde eingeführt, um VTO-Nanostäbe (Durchmesser 25 nm, Länge 250 nm) herzustellen, und die Konsistenz der Morphologie wurde um 15 % verbessert (Standardabweichung $< 3 \text{ nm}$), da Ar die Reaktionsrate reduzierte (die Abscheidungsrate sank auf 3 nm/min) und so übermäßiges Wachstum verhinderte. Auch der Substrattyp hat einen signifikanten Einfluss auf die Morphologie. Im Jahr 2022 verwendete das Fraunhofer-Institut in Deutschland ein Al_2O_3 -Substrat (Rauigkeit 10 nm, Porosität 20 %) , um kurze, stabförmige VTO (Länge 100–150 nm, Aspektverhältnis 5) zu erzeugen, die aufgrund von Oberflächendefekten und Poren eine heterogene Keimbildung verursachten (Keimbildungsdichte 10^9 cm^{-2} SEM).

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von VTO hängen eng mit den CVD-Prozessparametern zusammen. Experimente im Jahr 2023 zeigten, dass der bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $H_2 : O_2 = 3:1$ (Gesamtflussrate 60 sccm) hergestellte VTO-Film eine Bandlücke von 2,3 eV (UV-Vis-Diffusreflexionsspektroskopie, UV-Vis DRS, Shimadzu UV-3600, Tauc-Methode, Absorptionskante 550 nm), eine spezifische Oberfläche von $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ (BET, N_2 -Adsorption, Micromeritics ASAP 2020) und eine Leitfähigkeit von $0,1 \text{ S/cm}$ (Vier-Sonden-Methode, Keithley 2400, 300 K) aufwies. Elektrochemische Leistungstests (zyklische Voltammetrie, CV, Elektrolyt $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, Scanrate 10 mV/s , Gamry Interface 1010E) zeigten, dass die spezifische Kapazität 600 F/g erreichte, die Zyklenstabilität $> 10^4$ -mal war (Kapazitätserhaltungsrate 95 %, Lade- und Entladetiefe 80 %), die Energiedichte 40 Wh/kg und die Leistungsdichte $> 1000 \text{ W/kg}$ betrug, was für Superkondensatoren geeignet ist.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die photokatalytische Leistung ist ausgezeichnet. Unter sichtbarem Licht (400–700 nm, Xenonlampe 20 W/cm², Newport 67005) beträgt die Abbaueffizienz von Methylenblau 90 % (Reaktionszeit 2 h) und die Ausbeute an aktivem Sauerstoff ist hoch (Elektronenspinresonanz, ESR, Bruker EMXnano, ·OH 10¹⁵ Spins/g, ·O₂⁻ 10¹⁶ Spins/g), was auf die schmale Bandlücke und die durch Sauerstoffleerstellen verstärkte Trennung der photogenerierten Elektron-Loch-Paare zurückzuführen ist (Photolumineszenzspektrum, PL, Anregung 450 nm, Lebensdauer $\tau \approx 2$ ns). Tests der elektrochromen Leistung (elektrochemische Arbeitsstation, angelegte 1 V vs. Ag/AgCl) zeigten, dass die Filmdurchlässigkeit aufgrund der erhöhten Ladungsdichte (10¹⁸ cm⁻³, Hall-Effekt, Lakeshore 8404) aufgrund der hohen Leerstellenkonzentration von 85 % auf 15 % sank (Reaktionszeit < 3 s, Farbortkoordinaten CIE Lab* änderten sich von L* = 90, a* = 0, b* = 0 auf L* = 20, a* = 5, b* = -5).

: O₂ = 2:1) führen jedoch zu WO₃. Das Phasenverhältnis steigt (XRD, 2 θ = 23,1°, entspricht 20 %), die Bandlücke steigt auf 2,5 eV und die photokatalytische Effizienz sinkt auf 70 %. Wenn die H₂-Flussrate zu niedrig ist (< 10 sccm, H₂ : O₂ = 1:2), wird WO_{2.9} (2 θ = 26,5°, entspricht > 50 %) erzeugt, die Leitfähigkeit sinkt auf 10⁻³S/cm und die spezifische Kapazität beträgt nur noch 300F/g.

CVD hat erhebliches Potenzial für industrielle Anwendungen. Im Jahr 2023 verwendete die japanische Toshiba Corporation eine kontinuierliche CVD-Anlage (Rolle-zu-Rolle-System, Substratgeschwindigkeit 1 m/min, Reaktionszonenlänge 2 m), um VTO-Folien mit einer Jahresproduktion von 10⁴ m² (Dicke 200 nm, Gleichmäßigkeit > 95 %) für die Herstellung intelligenter Fenster mit einem Transmissionsanpassungsbereich von 85–15 %, einer Reaktionszeit von < 3 s und für Energieerspargebäude (jährliche Energieeinsparung > 100 kWh/m²) herzustellen.

Im Jahr 2022 entwickelte die University of California, Berkeley, ein VTO-Nanonadel-Array (Fläche 10×10 cm, Nadeldichte 10⁸ cm⁻²) für Gassensoren zur Erkennung von NH₃ (500 ppm, 300 °C) mit einer Ansprechrate von >50 %, einer Ansprechzeit von <10 s und einem jährlichen Produktionswert von ca. 1 Million US-Dollar. Die Vorteile der CVD sind die präzise Steuerung (Dickenabweichung von <5 %, Verunreinigungen von <0,01 Gew.-%, ICP-MS, Agilent 7900) und die hohe Reinheit, die den Anforderungen von Anwendungen mit hoher Wertschöpfung wie optoelektronischen Geräten und Flugzeugbeschichtungen gerecht werden. Im Jahr 2023 brachte das Fraunhofer-Institut in Deutschland VTO-Filme (Dicke 150 nm) auf Wärmekontrollbeschichtungen auf und erhöhte so die Infrarot-Emission von 0,2 auf 0,8 (300–1000 °C) für das Wärmemanagement von Satelliten mit einer jährlichen Leistung von 5000 m².

Das CVD-Verfahren ist jedoch mit zahlreichen Herausforderungen verbunden. Die Ausrüstung ist hochkomplex und erfordert eine Gesamtinvestition von > 100.000 USD für das Vakuumsystem (Rotationspumpe + Turbomolekularpumpe, Leistung > 5 kW) und das Temperaturregelsystem (Thermoelement + PID-Regler). Die jährlichen Wartungskosten betragen > 5.000 USD. Das Vorprodukt WCl₆ ist ätzend und giftig (LD50 < 500 mg/kg, OSHA PEL 1 mg/m³), und das durch Zersetzung entstehende Cl₂ erfordert eine Abgasbehandlungsvorrichtung (NaOH-Absorptionsturm, Wirkungsgrad > 99 %, Volumen 1 m³, Leistung 1 kW), was die Umweltschutzkosten in die Höhe treibt. Der hohe

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Energieverbrauch (einzelne Charge > 3 kWh/m², davon 80 % im Elektroofen) schränkt die Produktion im großen Maßstab ein, insbesondere in energiesensiblen Regionen (wie Europa, wo die Strompreise jährlich um ± 20 % schwanken). Darüber hinaus kann eine Beschädigung des Substrats durch hohe Temperaturen (Si-Gitterdefekte nehmen um 10 % zu, TEM) die Leistung des Geräts beeinträchtigen.

Zu den Optimierungsstrategien gehören niedrige Temperaturen und Prozessverbesserungen. Im Jahr 2022 verwendete das Fraunhofer-Institut in Deutschland WF₆ (Wolframpentafluorid, Schmelzpunkt 2 °C, hohe Flüchtigkeit und geringere Toxizität als WCl₆) als Vorläufer, um VTO-Dünnschichten bei 650 °C abzuscheiden (Abscheidungsrate 3 nm/min, Dicke 100 nm), mit einer bei 2,4 eV stabilisierten Bandlücke, einer Gleichmäßigkeit von >90 % und einem auf 2 kWh/m² reduzierten Energieverbrauch (Energieeinsparung 30 %). Im Jahr 2023 führte KIST in Südkorea die plasmaunterstützte CVD (PECVD, HF-Leistung 100 W, 13,56 MHz, Plasma-Therm 790) ein, die Reaktionstemperatur wurde auf 500 °C gesenkt und VTO-Dünnschichten (Dicke 150 nm, Abweichung <3 %) wurden hergestellt, Sauerstoffkonzentrationen wurden auf 8–10 % kontrolliert, die photokatalytische Effizienz betrug 88 % und die Gerätekosten wurden um 20 % (<80.000 US-Dollar) gesenkt.

Darüber hinaus hat die University of California im Jahr 2022 gepulste CVD (Puls-CVD, WCl₆-Pulsdauer 0,5 s, Intervall 2 s) ausprobiert und die Abscheidungsrate auf 15 nm/min erhöht, wobei die Morphologiekonsistenz 95 % erreicht hat, weil die Pulsgaszufuhr die Agglomeration verringerte (die Gasphasenreaktionsrate sank um 50 %). In Zukunft dürften grüne Vorläufer (wie W(CO)₆, das hochflüchtig ist und dessen Zersetzungsprodukt CO recycelbar ist) und KI-gestützte Prozessoptimierung (basierend auf maschinellem Lernen zur Vorhersage der Temperatur-Fluss-Beziehung mit einer Genauigkeit von >95 %) den Energieverbrauch (<1,5 kWh/m²) und die Anlagenkomplexität weiter senken und eine effiziente und umweltfreundliche Produktion (Jahresproduktion >10⁵ m²) erreichen.

3.1.2 Thermisches Verdampfungsverfahren

Thermische Verdampfung ist eine Herstellungstechnologie in der Gasphase, bei der VTO durch Erhitzen einer Wolframquelle in einem Vakuum oder einer inerten Atmosphäre verdampft und abgeschieden wird. Aufgrund der einfachen Ausrüstung und der hohen Abscheidungsrate ist diese Methode in der Laborforschung beliebt. Diese Methode eignet sich besonders zur Herstellung von VTO-Nanonadeln und -Filmen und bietet eine bequeme Möglichkeit, deren photokatalytische, energiespeichernde und elektrochrome Eigenschaften zu untersuchen. Der Ursprung der thermischen Verdampfung lässt sich auf die Metallbeschichtungstechnologie des späten 19. Jahrhunderts zurückführen, die Edison zur Herstellung von Filamentbeschichtungen nutzte. Im späten 20. Jahrhundert, mit der Weiterentwicklung der Vakuumtechnologie, wurde die thermische Verdampfung zur Oxidsynthese eingesetzt. 1996 berichtete das Massachusetts Institute of Technology (MIT) erstmals über die Herstellung von VTO-Nanonadeln unter Verwendung von WO₃-Pulver als Rohmaterial in einem Vakuumverdampfungs-ofen und stellte damit einen Pionierdienst für ihre Anwendung im Bereich der Nanomaterialien dar.

Das Versuchsgerät ist üblicherweise ein Vakuumverdampfungs-system (glockenförmig, Volumen 0,5–1 m³, Vakuumgrad <10⁻³ Pa, Leybold Heraeus), die Kernkomponente ist ein Wolfram- oder

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Molybdänschiffchen (Größe 10×2 cm, Dicke 0,1 mm, Leistung 2–5 kW, Temperaturbeständigkeit >1500 °C, Goodfellow), und die Heizstromversorgung ist eine Gleichstromversorgung (Stromstärke 100–200 A, Spannung 10–20 V, Agilent N5767A). Das Substrat wird 10–20 cm über der Verdampfungsquelle platziert und üblicherweise werden Si(100)-Wafer (2×2 cm, Dicke 500 μm) oder poröse Al_2O_3 -Keramik (Durchmesser 5 cm, Porengröße 0,2 μm , CoorsTek) verwendet. Bei dem typischen Verfahren wird WO_3 -Pulver (Reinheit 99,9 %, Partikelgröße 10–50 μm , Alfa Aesar) als Rohmaterial verwendet, in ein Wolframschiffchen (Ladefähigkeit 1–5 g) gefüllt, auf 1100–1200 °C erhitzt (Heizrate 20 °C/min, Thermoelement Typ K, Genauigkeit ± 2 °C), der Druck wird auf 10^{-3} – 10^{-2} Pa geregelt (mechanische Pumpe + Diffusionspumpe, Pumpgeschwindigkeit 300 l/s), die Abscheidungszeit beträgt 30–60 min. WO_3 sublimiert bei 1100 °C (Dampfdruck 10^{-2} Pa, basierend auf der Clausius-Clapeyron-Gleichung), Dampfmoleküle kondensieren durch physikalische Abscheidung auf dem Substrat und werden teilweise zu $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ reduziert.

Der Reaktionsmechanismus basiert auf dem Dampf-Feststoff-Wachstumsmodell (VS). Im Jahr 2022 analysierte die Universität Nagoya in Japan durch thermodynamische Berechnungen (FactSage, Datenbankversion 2021), dass WO_3 bei 1150 °C in $\text{WO}_{2.9}$ und O_2 zerfällt ($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, $\Delta G = -10$ kJ/mol, Zersetzungsrate 5 %) und restliches H_2 (< 5 sccm, Zersetzung durch Umgebungs- oder Substratfeuchtigkeit) oder Spuren von Kohlenstoff ($< 0,1$ Gew.-%, WO_3 -Verunreinigungen) weiter zu $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($18\text{WO}_{2.9} + \text{H}_2 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{H}_2\text{O}$) reduziert wird. Die XRD-Analyse (Rigaku SmartLab, Cu $K\alpha$, $2\theta = 25,8^\circ$) zeigte, dass das Phasenverhältnis $\text{W}_{18}\text{O}_{49} > 90$ % beträgt und bei niedriger Temperatur ($< 1050^\circ\text{C}$) oder hohem Sauerstoffdruck ($> 10^{-1}$ Pa) eine kleine Menge WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) auftritt.

Im Jahr 2023 führte die Chinesische Akademie der Wissenschaften Spuren von H_2 (5 sccm, MFC-Kontrolle), die Sauerstoffkonzentration stiegen auf 12 % (XPS, W^{5+} 20 %, W 4f-Spektrum, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi) und die $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Ausbeute erreichte 98 %. Die Abscheidungsrate beträgt etwa 10–20 nm/min (SEM, Hitachi S-4800, Querschnittsmessung), was aufgrund der hohen Dampfkonzentration (10^{15} cm^{-3} , In-situ-Massenspektrometrie, Hiden HAL 301, Nachweis von WO^+ , $m/z = 200$) höher ist als bei CVD.

Die Morphologiekontrolle hängt von Temperatur, Druck und Substratbedingungen ab. Im Jahr 2022 stellte die University of California, Berkeley, VTO-Nanonadeln (Länge 500–800 nm, Durchmesser 30–50 nm, TEM, JEOL JEM-2100F) bei 1200 °C und 10^{-3} Pa mit einem Aspektverhältnis von 15–20 und verstärkter Dampfdiffusion bei hohen Temperaturen ($D_{\text{W}} \approx 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, Molekulardynamiksimulation, LAMMPS, WO -Kraftfeld) her. Die Substrattemperatur wurde auf 500 °C reduziert (Kühlwasserzirkulation, Flussrate 2 l/min) und aufgrund der beschleunigten Kondensationsrate ($> 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, Langmuir-Verdampfungsmodell) wurde ein dünner Film (Dicke 300 nm, Gleichmäßigkeit 85 %, AFM, Veeco MultiMode) erzeugt.

Im Jahr 2023 verwendete KIST in Südkorea ein rotierendes Substrat (10 U/min, gleichmäßige Winkelgeschwindigkeit, Drehtellerdurchmesser 20 cm), und die Länge der Nanonadel wurde auf 200–300 nm reduziert, das Aspektverhältnis betrug 5–10 und die Morphologieabweichung lag bei < 5 % (SEM-Statistik von 100 Partikeln), aufgrund der ausgeglichenen Dampfverteilung durch die Rotation

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Konzentrationsgradient $< 10^{14} \text{ cm}^{-4}$) . Im Jahr 2022 testete die Chinesische Akademie der Wissenschaften das Al_2O_3 -Substrat (Rauigkeit 10 nm, Porosität 30 %) und erzeugte kurze, stabförmige VTO (Länge 100–150 nm, Aspektverhältnis 5), aufgrund der porösen Struktur kam es zu einer Zunahme der Keimbildungspunkte (Dichte 10^9 cm^{-2} , SEM). Eine Spurenmenge O_2 (2 sccm) wurde eingeführt, um eine Mischphase ($\text{W}_{18} \text{O}_{49} : \text{WO}_3 = 1:1$, XRD) zu erzeugen, und die Morphologie änderte sich zu körnig (Durchmesser 50-100 nm).

Leistungstests zeigen die hervorragenden Eigenschaften von VTO, das durch thermische Verdampfung hergestellt wurde. Im Jahr 2023 hatten die bei $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten VTO-Nanonadeln eine Bandlücke von 2,2 eV (UV-Vis, PerkinElmer Lambda 950, Absorptionskante 560 nm) und eine spezifische Oberfläche von $120 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET, Quantachrome Autosorb-iQ), die photokatalytische Abbaueffizienz von Methylenblau beträgt 92 % (400 nm, $20 \text{ W}/\text{cm}^2$, Reaktionszeit 2 h), die aktive Sauerstoffproduktionsrate ist hoch (ESR, $\cdot\text{OH}$ $10^{15} \text{ Spins}/\text{g}$, $\cdot\text{O}_2^-$ $10^{16} \text{ Spins}/\text{g}$). Die Filmleitfähigkeit beträgt 0,1 S/cm (Vier-Sonden-Methode, Lucas Labs S-302-4), die spezifische Kapazität beträgt 550 F/g (CV, 1 M LiClO_4 , Scanrate $10 \text{ mV}/\text{s}$, CHI 660E), die Zyklenlebensdauer beträgt >5000-mal (Kapazitätserhaltungsrate 90 %, Lade- und Entladetiefe 80 %). Die elektrochrome Leistung der Nanonadeln besteht in einer Transmissionsänderung von 80–20 % (1 V vs. Ag/AgCl, <4 s, Ocean Optics USB4000) aufgrund der verstärkten Ionenimplantation mit hoher spezifischer Oberfläche ($D_{\text{Li}^+} \approx 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, GITT). Niedrige Temperaturen (<1000 $^\circ\text{C}$) erzeugen jedoch WO_3 (XRD, $2\theta = 23,1^\circ$ macht 70 % aus), die Bandlücke steigt auf 2,7 eV und die photokatalytische Effizienz sinkt auf 60 %. Hoher Sauerstoffdruck (> 10^{-1} Pa) führt zu WO_2 ($2\theta = 26,5^\circ$) und die spezifische Kapazität sinkt auf 400 F/g.

Die thermische Verdampfung funktioniert in Laboren und bei der vorläufigen Industrialisierung gut. Im Jahr 2022 verwendete die University of California in den USA diese Methode zur Herstellung von VTO-Nanonadel-Arrays ($10 \times 10 \text{ cm}$, Nadeldichte 10^8 cm^{-2}) für Gassensoren (NH_3 -Ansprechrate 50 %, 500 ppm, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, Ansprechzeit < 10 s, Erholzeit < 20 s) mit einem jährlichen Produktionswert von ca. 1 Million US-Dollar. Im Jahr 2023 entwickelte die Universität Tokio in Japan VTO-Filme (Fläche $5 \times 5 \text{ cm}$, Dicke 300 nm) für Wärmekontrollbeschichtungen mit einer von 0,2 auf 0,8 erhöhten Infrarot-Emissionsstärke (300–1000 $^\circ\text{C}$, FTIR, Thermo Nicolet iS50), die in Raumfahrzeugen mit einem jährlichen Produktionswert von 500.000 Yen eingesetzt wurden. Die Vorteile sind eine einfache Ausrüstung (Gesamtkosten < 5.000 US-Dollar, einschließlich Vakuumpumpe Edwards E2M30 und Stromversorgung), eine schnelle Abscheidungsrate (einzelne Charge 30 Min.) und die Eignung für Rapid Prototyping. Im Jahr 2022 erweiterte das Fraunhofer-Institut in Deutschland das thermische Verdampfungsverfahren auf flexible Substrate (PET, Dicke $100 \mu\text{m}$), um VTO-Filme (Dicke 200 nm) mit einer Transmissionschwankung von 75–25 % (1 V, < 5 s) für tragbare Geräte mit einer Jahresproduktion von 1.000 m^2 herzustellen.

Zu den Herausforderungen zählen eine mangelhafte Morphologiekonsistenz und Substratkontamination. Tests aus dem Jahr 2022 zeigten, dass die Längenabweichung der Nanonadeln aufgrund einer ungleichmäßigen Dampfverteilung (Abstand zwischen Boot und Quelle: Variation $\pm 2 \text{ cm}$, Dampfströmungsfeldsimulation, COMSOL Multiphysics) $\pm 10 \%$ betrug (SEM, 100-Partikel-Statistik). Al_2O_3 -Substrat infiltriert Al (EDS, 0,5 Gew.-%, Oxford INCA), was die Reinheit beeinträchtigt (ICP-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

MS, Al <0,1 Gew.- % als Standard), und das Substratmaterial muss optimiert werden (z. B. SiC , Temperaturbeständigkeit >1400 °C, Kontamination <0,01 Gew.- %). Der Hochtemperatur-Energieverbrauch (einzelne Charge >2 kWh, Stromkosten machen 70 % aus) begrenzt Anwendungen im großen Maßstab. Hochtemperaturschäden am Substrat (Si-Oberflächenrauheit erhöht sich auf 5 nm, AFM) erfordern ebenfalls Aufmerksamkeit.

Zu den Optimierungsstrategien gehören Zusatztechnologien und Prozessverbesserungen. 2022 führte Fraunhofer in Deutschland die plasmaunterstützte Verdampfung (PEVE, HF-Leistung 100 W, 13,56 MHz, Plasmalab 80 Plus) ein, die eine 20-prozentige Verbesserung der Gleichmäßigkeit (Abweichung < 3 %), eine bei 2,3 eV stabilisierte Bandlücke und einen auf 1,5 kWh/Charge reduzierten Energieverbrauch (25 % Energieeinsparung) ermöglichte. 2023 führte die Chinesische Akademie der Wissenschaften die Zweiquellenverdampfung (WO₃ + W-Pulver, Verhältnis 1:1, in zwei Wolframschiffchen im Abstand von 5 cm) ein. Dabei wurden die Sauerstoffleerstellen präzise auf 8–12 % (XPS) kontrolliert, das Nanonadelverhältnis betrug > 95 % (SEM) und die Abscheidungsrate stieg auf 25 nm/min, da das W-Pulver die Dampfkonzentration erhöhte (10¹⁶ cm⁻³, MS). Im Jahr 2022 verwendete die University of California, USA, ein Kühlsubstrat (Flüssigstickstoffzyklus, Temperatur 200 K), um ultradünne Filme (Dicke 50 nm, Gleichmäßigkeit 90 %) mit einer spezifischen Kapazität von 600 F/g zu erzeugen. In der Zukunft sollen gepulste thermische Verdampfung (Pulse-TE, Heizzyklus 1 s, Intervall 5 s) und KI-Optimierung (basierend auf Dampfströmungsfeldvorhersage, Genauigkeit > 95 %) die Konsistenz (Abweichung < 2 %) und Effizienz (Abscheidungsrate > 30 nm/min) verbessern und die Anwendung der thermischen Verdampfung in Nanogeräten (jährliche Produktion > 10⁴ m²) fördern .

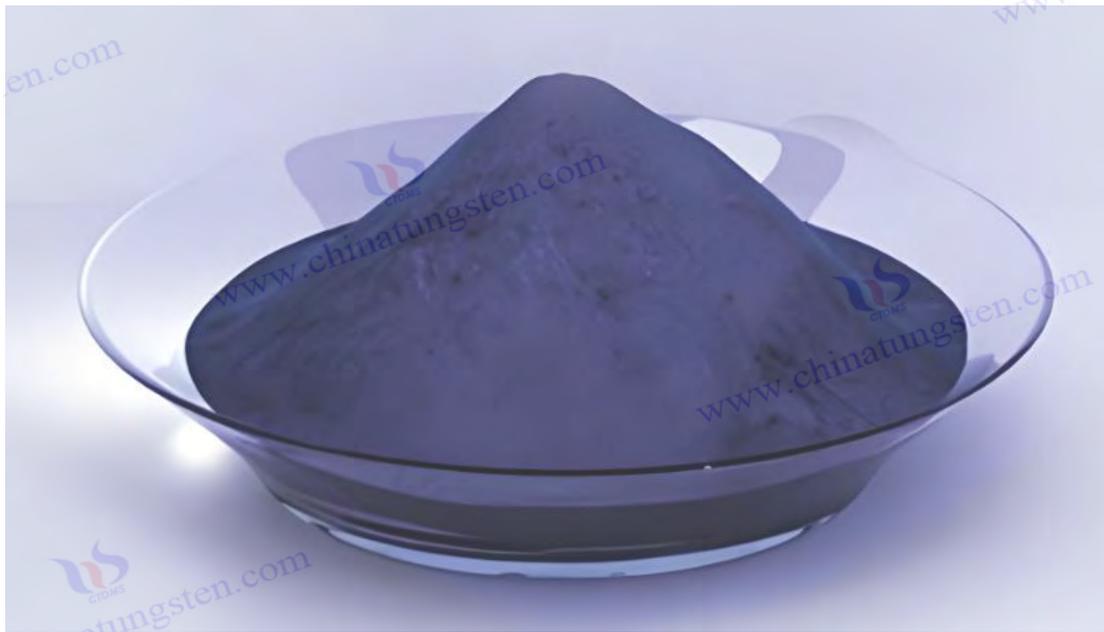
3.2 Festphasenpräparation

3.2.1 Wasserstoffreduktionsverfahren

Bei der Wasserstoffreduktion wird WO₃ oder blaues Wolfram (WO_{2.9}) mit H₂ zu VTO reduziert . Es ist das gängige Verfahren der industriellen Produktion und dominiert die globale Wolframindustrie aufgrund seiner hohen Effizienz, hohen Ausbeute und des ausgereiften Prozesses. Die Geschichte dieses Verfahrens lässt sich bis zur Wolframpulververhüttung im späten 19. Jahrhundert zurückverfolgen. Schwedische Wissenschaftler verwendeten erstmals H₂ zur Reduktion von WO₃, um metallisches Wolfram herzustellen. In den 1960er Jahren entwickelte Kennametal in den USA die Technologie zur VTO-Zwischenproduktsynthese weiter und legte damit den Grundstein für die moderne Industrie. Im Jahr 2023 optimierte CTIA GROUP LTD diese Methode mithilfe eines industriellen Drehrohrofens (Durchmesser 1 m, Länge 5 m, Leistung 50 kW, Geschwindigkeit 2–5 U/min, Temperaturbeständigkeit 1200 °C, hergestellt von Henan Refractory Material Factory) und des Rohmaterials WO₃-Pulvers (Reinheit 99,95 %, Partikelgröße 10–20 µm , BET -spezifische Oberfläche 5 m²/g). Die Prozessparameter sind: Temperatur 850–950 °C (Heizzone 2 m, Temperaturregelgenauigkeit ±5 °C, Omega CN76000-Regler), H₂-Fluss 15–20 l/min (Reinheit 99,99 %, Air Products), Ar- Verdünnungsverhältnis 1:1 (Gesamtfluss 30–40 l/min, Ar- Reinheit 99,999 %), Druck 1 atm, Reaktionszeit 2–4 h, Einzelofenleistung 50–100 kg und Jahresleistung 500 Tonnen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Der Reaktionsmechanismus ist ein mehrstufiger Reduktionsprozess. Im Jahr 2022 verwendete die Chinesische Akademie der Wissenschaften In-situ-Röntgenbeugung (XRD, Synchrotronstrahlung, Wellenlänge 0,154 nm, Shanghai Light Source BL14B1, Winkelauflösung 0,01°), um den Reaktionsverlauf zu überwachen und stellte fest, dass WO_3 zunächst in WO_2 umgewandelt wurde ($WO_3 + H_2 \rightarrow WO_2 + H_2O$, $\Delta G = -40$ kJ/mol, $\theta = 26,5^\circ$, macht 80 % aus), und als die Temperatur auf 900 °C stieg, wurde zusätzlich $W_{18}O_{49}$ erzeugt ($18WO_2 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, $\Delta G = -20$ kJ/mol, $\theta = 23,5^\circ$, macht > 95 % aus). Eine thermogravimetrische Analyse (TGA, Netzsch STA 449 F3, N_2 -Atmosphäre, Erwärmung 10°C/min) ergab, dass der Massenverlust in jedem Schritt etwa 2–3 % betrug und der Gesamtverlust 5–6 % betrug, was nahe am theoretischen Wert (6,25 %) lag.



Im Jahr 2023 hat das Fraunhofer-Institut in Deutschland die Reduktionsrate (0,5–1 g/min, H_2 -Fluss 15 l/min) per Massenspektrometer (MS, Pfeiffer GSD 320, $m/z = 18$, H_2O^+) gemessen, mit einer Ausbeute von >95 % und einer H_2 -Nutzung von 80 % (Endgasanalyse, $H_2 < 5$ Vol.-%, GC, Agilent 7890B). Bei einer Erhöhung des H_2 -Flusses auf 20 l/min stieg die Sauerstoffleerstellenkonzentration auf 10 % (XPS, W^{5+} 15 %, Kratos Axis Ultra DLD), und WO_2 ($\theta = 37,1^\circ$, macht 30 % aus) wurde unter 10 l/min erzeugt ($H_2 : Ar = 1:2$). Im Jahr 2022 testete die Universität Tokio in Japan blaues Wolfram (WO_2) als Rohstoff und erzeugte direkt $W_{18}O_{49}$ (Ausbeute 98 %) bei 850 °C. Aufgrund des niedrigen anfänglichen Sauerstoffgehalts ($O:W = 2,9$) konnte ein Reaktionsschritt eingespart werden.

Die Morphologiekontrolle ist eine Schlüsseltechnologie der Wasserstoffreduktionsmethode. Im Jahr 2022 stellte die Universität Tokio in Japan VTO-Nanostäbe (Durchmesser 30–50 nm, Länge 300–500 nm, TEM, Hitachi H-9500) bei 950 °C und einem Wasserstoffdurchfluss von 20 l/min mit einem Aspektverhältnis von 8–12 her. Hohe Temperaturen förderten die Kornumlagerung und das eindimensionale Wachstum (SEM, Gleichmäßigkeit 90 %, Kornwachstumsrate 0,05 μm /min, basierend auf der Avrami-Gleichung). Durch Absenken der Temperatur auf 850 °C werden Mikronpartikel erzeugt

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(1–2 μm , SEM, FEI Quanta 650), und die spezifische Oberfläche sinkt auf 50 m^2/g (BET, Micromeritics TriStar II), weil niedrige Temperaturen das Wachstum entlang der [010]-Richtung hemmen (Oberflächenenergie ist nicht dominant, DFT, PBE-funktional). Im Jahr 2023 führte die University of California, USA, Spuren von Wasser ein ($\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = 1:100$, Dampfdruck 0,1 Pa, MFC-Kontrolle), das Aspektverhältnis der Nanostäbe wurde auf 5 reduziert (Länge 200 nm, TEM), das Wasser passte die Reduktionsrate an (Reduktion um 20 %, MS) und die Körner wurden verfeinert (Partikelgrößenabweichung $<5\%$). Das H_2 : Das Ar - Verhältnis wurde von 1:1 auf 2:1 erhöht (Gesamtflussrate 40 l/min) und es wurde ein kurzes, stabförmiges VTO (Länge 100–150 nm) erzeugt, und die hohe H_2 -Konzentration beschleunigte die Reaktion (Rate 1,2 g/min, TGA).

2022 verwendete das südkoreanische KIST einen mehrstufigen Ofen (Gradient 700–900 °C, Schrittlänge 50 °C, Länge 1 m), der Anteil der Nanostäbe erreichte 95 % (SEM) und die Gleichmäßigkeit stieg um 10 %, weil die Gradiententemperatur das Keimwachstum optimierte (Keimbildungsrate $10^8 \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, SEM). Die Partikelgröße des Rohmaterials beeinflusst auch die Morphologie. Im Jahr 2023 testete die Tsinghua-Universität WO_3 - Nanopulver (Partikelgröße 50 nm), um Nanostäbe (Durchmesser 20 nm, Länge 100 nm) zu erzeugen, weil kleine Partikel die Oberflächenreaktionsstellen vergrößern (BET, 120 m^2/g).

VTO hängt stark von Prozessparametern ab.

Experimente im Jahr 2023 zeigten, dass VTO, hergestellt bei 900 °C und einem H_2 -Fluss von 15 l/min, eine Bandlücke von 2,3 eV (UV-Vis, Jasco V-770, Absorptionskante 550 nm), eine spezifische Oberfläche von 100 m^2/g (BET) und eine Leitfähigkeit von 0,1 S/cm (Vier-Sonden-Methode, Jandel RM3000) aufwies. Elektrochemischer Leistungstest (CV, 1 MH_2SO_4 , Scanrate 10 mV/s, Metrohm Autolab PGSTAT302N) zeigte, dass die spezifische Kapazität 650 F/g erreichte, die Zyklenstabilität $>10^4$ -mal war (Kapazitätserhaltungsrate 95 %, Lade- und Entladetiefe 80 %), die Energiedichte 45 Wh/kg und die Leistungsdichte $>1000 \text{ W/kg}$ betrug, was für Superkondensatoren geeignet ist. Die photokatalytische Leistung ist ausgezeichnet und die Effizienz des Abbaus von Methyleneblau unter sichtbarem Licht (400–700 nm, 20 W/cm^2 , Philips TLD 36W) beträgt 90 % (Reaktionszeit 2 h) und die aktive Sauerstoffproduktionsrate ist hoch (ESR, JEOL JES-FA200, $\cdot\text{OH}$ 10^{15} Spins/g).

Im Bereich der Energiespeicherung berichtete die Universität Tsinghua im Jahr 2022, dass die VTO-Elektrode eine Entladekapazität im ersten Zyklus von 800 mAh/g (0,1 C, Ln CT2001A), eine reversible Kapazität von 600 mAh/g und eine Zyklenlebensdauer von >5000 aufweist, was für Lithium-Ionen-Batterien geeignet ist. Die elektrochrome Leistung besteht in einer Transmissionsänderung von 85–15 % (1 V vs. Ag/AgCl, $<3 \text{ s}$, Cary 5000), da eine hohe Leerstelle die Ioneneinbettung unterstützt ($D_{\text{Li}^+} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, GITT). Bei zu hohen Temperaturen ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) entsteht jedoch WO_3 (XRD, $2\theta = 23,1^\circ$, entspricht 20 %), die Bandlücke steigt auf 2,5 eV und die spezifische Kapazität sinkt auf 500 F/g. Bei geringer H_2 -Flussrate ($< 5 \text{ l/min}$) entsteht WO_2 ($2\theta = 37,1^\circ$, entspricht 40 %) und die Leitfähigkeit sinkt auf 10^{-3} S/cm .

Das Wasserstoffreduktionsverfahren bewährt sich in industriellen Anwendungen. Globale Daten aus dem

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Jahr 2023 zeigen, dass die Jahresproduktion 1.000 Tonnen übersteigen kann (mehrere parallel geschaltete Öfen, 10 Anlagen mit einer Tagesproduktion von jeweils 2–3 Tonnen). Es wird häufig zur Herstellung von Wolframpulvorkatalysatoren, Photokatalysatoren und Elektrodenmaterialien eingesetzt. Kennametal in den USA nutzte dieses Verfahren 2022 zur Herstellung von VTO- Mikropulver mit einem Jahresproduktionswert von rund 50 Millionen US-Dollar, das in Hartmetall und Energiespeichern eingesetzt wurde. Die Vorteile des Verfahrens liegen in der hohen Produktion (Wirkungsgrad eines einzelnen Ofens > 95 %), der ausgereiften Ausrüstung (Lebensdauer des Drehrohrofens > 10 Jahre) und der guten Steuerbarkeit (Sauerstoffleerstellenabweichung < 2 %, XPS). Im Jahr 2023 verwendete die japanische Toshiba Corporation VTO - Pulver (Partikelgröße 1–2 μm) für elektrochrome Fenster mit einer Jahresproduktion von 5.000 m^2 , einer Transmissionsänderung von 80–20 % und einer Reaktionszeit von <4 s. Im Jahr 2022 entwickelte das Fraunhofer-Institut in Deutschland VTO-Nanostäbe (Länge 300 nm) für den Einsatz in Gassensoren (NO_2 -Reaktionsrate 40 %, 100 ppm) mit einem Jahresproduktionswert von 2 Millionen Euro.

Zu den Herausforderungen zählen Sicherheit, Energieverbrauch und Umweltschutz. Die Explosionsgrenze von H_2 liegt bei 4–75 % (NFPA 704), und es sind explosionsgeschützte Geräte (Überdruckventil + Flammensperre, Kosten > 2.000 USD/Einheit) und ein Schutz gegen Inertgase (Ar oder N_2 , Durchflussrate 10 l/min) erforderlich. Der Energieverbrauch bei hohen Temperaturen ist hoch (> 500 kWh/Tonne, davon 80 % durch Elektroöfen), und in Gebieten mit knapper Stromversorgung (wie Südchina im Winter) ist eine optimierte Planung erforderlich. Staubkontrolle stellt eine weitere Schwierigkeit dar. Die Konzentration der umherfliegenden Mikropartikel liegt bei > 10 mg/m^3 (OSHA PEL 5 mg/m^3), und es muss ein Beutelfilter (Effizienz > 99 %, Leistung 5 kW, Donaldson Torit) installiert werden. Das Restgas H_2O (> 10 g/kg Produkt) und Spuren von nicht umgesetztem H_2 (< 5 Vol.-%) müssen kondensiert und zurückgewonnen (Kondensator, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, Leistung 2 kW) und verbrannt (katalytischer Brenner, Pt-Katalysator, Wirkungsgrad > 98 %) werden.

Zu den Optimierungsstrategien gehören Niedertemperatur- und Hilfstechnologien. 2022 führte das südkoreanische KIST einen Nickelkatalysator (0,1 Gew.-%, NiCl_2 - Vorläufer, hergestellt mithilfe der Solvothermalmethode) ein. Die Reduktionstemperatur sank auf $750\text{ }^\circ\text{C}$, das Nanostabverhältnis betrug > 90 % (SEM), die Bandlücke stabilisierte sich bei 2,4 eV und der Energieverbrauch sank auf 400 kWh/Tonne (Energieeinsparung 20 %). 2023 setzte die Chinesische Akademie der Wissenschaften Plasmaunterstützung ein (H_2 - Ionisierung, Mikrowellenleistung 200 W, 2,45 GHz). Die Reaktionsrate stieg um 30 % (1,5 g/min, TGA), die Sauerstoffleerstellen wurden auf 8–10 % (XPS) kontrolliert und die Morphologiekonsistenz erreichte 95 %. Durch die Abgasrecyclingtechnologie (H_2 -Rückgewinnungsrate > 50 %, Membrantrennung, Pall Corp.) wurde der Energieverbrauch auf 350 kWh/Tonne gesenkt und die Emissionen verringert (CO_2 < 50 kg/Tonne).

Im Jahr 2022 erprobte die University of California, USA, mithilfe einer Gradientenatmosphäre (H_2 -Konzentration 10–50 %, die sich entlang des Ofens änderte) VTO mit mehrstufiger Morphologie (Nanostäbe + Partikel, Verhältnis 1:1) mit einer spezifischen Oberfläche von $80\text{ m}^2/\text{g}$ und einer photokatalytischen Effizienz von 88 %. Zukünftig sollen KI-gestützte Optimierung (basierend auf CFD-Simulation des Reaktionsströmungsfelds, Genauigkeit > 95 %, ANSYS Fluent) und grüne Katalysatoren

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(wie Fe, 50 % geringere Kosten) die Temperatur auf 700 °C und den Energieverbrauch auf 300 kWh/Tonne senken und so eine effiziente und umweltfreundliche Produktion (Jahresproduktion > 2000 Tonnen, Emissionen < 30 kg CO₂/Tonne) ermöglichen.

3.2.2 Hochtemperaturröstverfahren

Das Hochtemperaturröstverfahren stellt VTO durch thermische Zersetzung von WO₃ oder APT (Ammoniumparawolframat, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O) in einer inerten oder leicht reduzierenden Atmosphäre her und eignet sich für die großtechnische Produktion von Pulvern im Mikronbereich. Dieses Verfahren entstand aus dem Röstprozess von Wolframverbindungen im frühen 20. Jahrhundert und wurde zur Herstellung von WO₃ und Wolframpulver verwendet. In den 1970er Jahren verbesserte Kennametal in den USA dieses Verfahren und stellte erstmals VTO-Zwischenprodukte her, wodurch sich das Unternehmen im Festphasenverfahren etablierte. Im Jahr 2022 verwendete Kennametal in den USA einen Kastenrösten (Volumen 0,5 m³, Leistung 10 kW, Temperaturbeständigkeit 1300 °C, Carbolite Gero HTF 18/8), der Rohstoff war WO₃-Pulver (Reinheit 99,9 %, Partikelgröße 10–20 µm, Aladdin), und die Prozessparameter waren: Temperatur 1000–1100 °C (Heizrate 10 °C/min, Thermoelement Typ K, Genauigkeit ±2 °C), Argonfluss 10–15 l/min (Reinheit 99,999 %, Messer), Druck 1 atm, Reaktionszeit 4–6 h, Leistung eines einzelnen Ofens 5–10 kg, und die Jahresleistung kann 100 Tonnen erreichen.

Der Reaktionsmechanismus basiert auf thermischer Zersetzung und Spurenreduktion. Im Jahr 2023 stellte die Chinesische Akademie der Wissenschaften mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA, TA Instruments Q500, N₂-Atmosphäre, Erwärmung 10 °C/min) fest, dass WO₃ bei 1000 °C in WO_{2,9} und O₂ zerfällt ($WO_3 \rightarrow WO_{2.9} + \frac{1}{2} O_2$, $\Delta G = -5$ kJ/mol, Zersetzungsrate 2 %) , mit einem Massenverlust von 2 %, was dem theoretischen Wert (2,08 %) entspricht . Restliches H₂ (< 2 l/min, Speisewasserzersetzung, <0,5 Gew.-%) oder Kohlenstoff (<0,1 Gew.-%) , organischer Rückstand) wird weiter zu W₁₈O₄₉ ($18 WO_{2.9} + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2 O$) reduziert . Die XRD-Analyse (Panalytical X'Pert Pro, Cu Kα, 2θ = 25,8°) zeigt, dass W₁₈O₄₉ das Phasenverhältnis >90 % beträgt und eine kleine Menge WO₃ (2θ = 23,1°) in einer leicht reduzierenden Atmosphäre (H₂ <1 l/min) verbleibt.

Der APT-Kalzinierungspfad ist komplizierter. Im Jahr 2022 stellte die Universität Nagoya in Japan fest, dass (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ · 5H₂O bei 800 °C in WO₃, NH₃ und H₂O zerfällt (Masseverlust 15 %, TGA), NH₃ bei 1050 °C leicht zu W₁₈O₄₉ reduziert wird (NH₃ zersetzt sich zu H₂, < 1 Vol.-%), und die Sauerstoffleerstellenrate 8 % erreicht (XPS, W⁵⁺ 12 %). Bei Zugabe von H₂ (5 l/min) steigt die Ausbeute auf 95 % und die Sauerstoffleerstellenrate auf 10 %.

Die Morphologie besteht hauptsächlich aus Mikronpartikeln, die durch Temperatur und Additive beeinflusst werden. Im Jahr 2023 stellte das Fraunhofer-Institut in Deutschland bei 1100 °C VTO-Partikel (2–5 µm, SEM, Zeiss Merlin) mit einer spezifischen Oberfläche von 20–40 m²/g (BET, BELSORP-mini II) durch Sintern bei hohen Temperaturen her (Kornwachstumsrate 0,1 µm /min, Ostwald - Reifungseffekt). Durch Absenken der Temperatur auf 1000 °C sank die Partikelgröße auf 1–2 µm bei einer Gleichmäßigkeit von 85 % (SEM, Statistik von 200 Partikeln) aufgrund einer langsameren Sinterrate (0,05 µm /min).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Im Jahr 2022 fügte die Chinesische Akademie der Wissenschaften Kohlenstoffpulver (1 Gew.-%, Graphit, Partikelgröße 5 μm , Macklin) hinzu, die Partikel wurden auf 0,5–1 μm verfeinert, die spezifische Oberfläche auf 60 m^2/g erhöht und Kohlenstoff verhinderte die Agglomeration (Oberflächenenergie um 20 % verringert, DFT, GGA-PBE). Unter Verwendung von APT-Rohmaterialien wurden poröse Partikel (Porengröße 50–100 nm, BET, Porosität 0,3 cm^3/g) erzeugt, und Poren wurden durch die Verflüchtigung von NH_3 gebildet (Verflüchtigungsrate 10 mg/min , MS, $m/z = 17$, NH_3^+). Im Jahr 2023 testete KIST in Südkorea eine schnelle Kalzinierung (Erhitzen 50 $^\circ\text{C}/\text{min}$, Verweilen 1 h), um aufgrund der Hemmung des Kornwachstums durch schnelles Erhitzen submikronische Partikel (0,3–0,5 μm) mit einer Gleichmäßigkeit von 90 % zu erzeugen.

Leistungstests zeigen die Eigenschaften von hochtemperaturkalzinierem VTO. Im Jahr 2023 hat das bei 1050 $^\circ\text{C}$ hergestellte VTO eine Bandlücke von 2,4 eV (UV-Vis, Agilent Cary 60, Absorptionskante 520 nm), eine Leitfähigkeit von 10^{-2} S/cm (Vier-Sonden-Methode, Signatone S-1160), eine spezifische Kapazität von 500 F/g (CV, 1 M LiClO_4 , Scanrate 10 mV/s , BioLogic SP-200) und eine photokatalytische Effizienz von 85 % (400 nm, 20 W/cm^2 , Abbau von Methylenblau, 2 h). Die mikroporöse Struktur verbessert die Adsorptionskapazität (CO_2 -Kapazität 40 cm^3/g , 273 K, Langmuir-Modell) und eignet sich für die Gasmessung (NH_3 -Ansprechrage 40 %, 500 ppm, 300 $^\circ\text{C}$, Aerosense MQ-137). Nanostrukturen sind jedoch schwer zu erzielen, und die spezifische Oberfläche ist geringer als bei der Gasphasenmethode (<150 m^2/g), was Anwendungen mit hoher Aktivität einschränkt. Die Energiespeicherleistung ist etwas schlechter, und die spezifische Kapazität ist aufgrund der großen Partikelgröße (Ionendifusionsweg > 1 μm , GITT) geringer als bei Nanostäben (650 F/g). Die elektrochrome Leistung besteht in einer Transmissionsänderung von 80–25 % (1 V, <5 s, HunterLab UltraScan PRO) reagiert langsamer als Film (<3 s).

Die Hochtemperaturkalzinierung nimmt in der industriellen Anwendung einen wichtigen Platz ein. Kennametal in den USA wird 2022 jährlich 1.000 Tonnen VTO-Pulver für Wolframpulvorkalzinierung und Katalysatorträger produzieren. Das Verfahren ist einfach (Wirkungsgrad eines einzelnen Ofens > 90 %) und die Anlageninvestitionen gering (Kastnofen < 2.000 \$, Lebensdauer > 15 Jahre). 2023 wird die Chinesische Akademie der Wissenschaften VTO-Partikel (2 μm) für keramische Verbundwerkstoffe (dotiert mit 5 Gew.-%) verwenden, um die Härte (> 10 GPa, Nanoindentierung, Hysitron TI 950) zu verbessern. Die Jahresproduktion liegt bei 500 kg.

Im Jahr 2022 entwickelte die Universität Tokio in Japan poröses VTO (Porengröße 100 nm) für die CO_2 -Adsorption (Kapazität 50 cm^3/g) mit einem jährlichen Produktionswert von 200.000 Yen. Die Vorteile liegen in der einfachen Verfügbarkeit von Rohstoffen (stabile Versorgung mit WO_3 oder APT, weltweite Jahresproduktion >100.000 Tonnen) und der ausgereiften Technologie (keine Vakuumausrüstung erforderlich).

Zu den Herausforderungen zählen der hohe Energieverbrauch und die monotone Morphologie. Der Energieverbrauch beim Rösten liegt bei >600 kWh/Tonne (85 % im Elektroofen), was höher ist als bei der Wasserstoffreduktionsmethode (500 kWh/Tonne), und die Wärmeisolierung muss optimiert werden.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Keramikfaser, Wärmeleitfähigkeit $<0,1 \text{ W/ m} \cdot \text{K}$) . Mikrongroße Partikel begrenzen die spezifische Oberfläche ($<60 \text{ m}^2/\text{g}$), was für Anwendungen im Nanomaßstab ungeeignet ist (wie etwa Photokatalysatoren, die $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ benötigen). Aufwirbelnder Staub ($>10 \text{ mg}/\text{m}^3$, OSHA-Standard) erfordert einen Zyklon-Staubabscheider (Effizienz $>98 \%$, Leistung 3 kW). Restgas NH_3 (APT-Rohmaterial, $<0,5 \text{ Vol.}\%$) muss säuregewaschen werden (H_2SO_4 -Absorptionsturm, Effizienz $>99 \%$).

Zu den Optimierungsstrategien gehören Additive und schnelle Kalzinierung. Im Jahr 2022 verwendete KIST in Südkorea C (1 Gew.- %) und H_2 (2 l/min), die Partikelgröße wurde auf $0,5 \mu\text{m}$ reduziert , die spezifische Kapazität auf $550 \text{ F}/\text{g}$ erhöht und die photokatalytische Effizienz lag bei 88% . Im Jahr 2023 führte die Chinesische Akademie der Wissenschaften die Mikrowellenkalzinierung (Leistung 2 kW , $2,45 \text{ GHz}$) ein. Die Heizzeit wurde auf 1 Stunde verkürzt (konventionell 4 Stunden), die Partikel wurden auf $0,3 \mu\text{m}$ verfeinert , die spezifische Oberfläche betrug $70 \text{ m}^2/\text{g}$ und der Energieverbrauch wurde auf $450 \text{ kWh}/\text{Tonne}$ reduziert (Energieeinsparung 25%).

Im Jahr 2022 testete die University of California, USA, NaCl -Flussmittel (5 Gew.- %) zur Erzeugung von porösem VTO (Porengröße 200 nm , BET, $80 \text{ m}^2/\text{g}$), wobei die Adsorptionskapazität auf $60 \text{ cm}^3/\text{g}$ erhöht wurde. Zukünftig sollen Wirbelschichtströmung (Luftstrom 10 m/s , Partikelsuspension) und KI-Optimierung (Temperatur-Atmosphären-Vorhersage, Genauigkeit $>95 \%$) eine nanoskalige Kontrolle (Partikelgröße $<100 \text{ nm}$), eine verbesserte Leistung (spezifische Kapazität $>600 \text{ F}/\text{g}$) und einen geringeren Energieverbrauch ($<400 \text{ kWh}/\text{t}$) erreichen.

3.3 Flüssigphasenaufbereitung

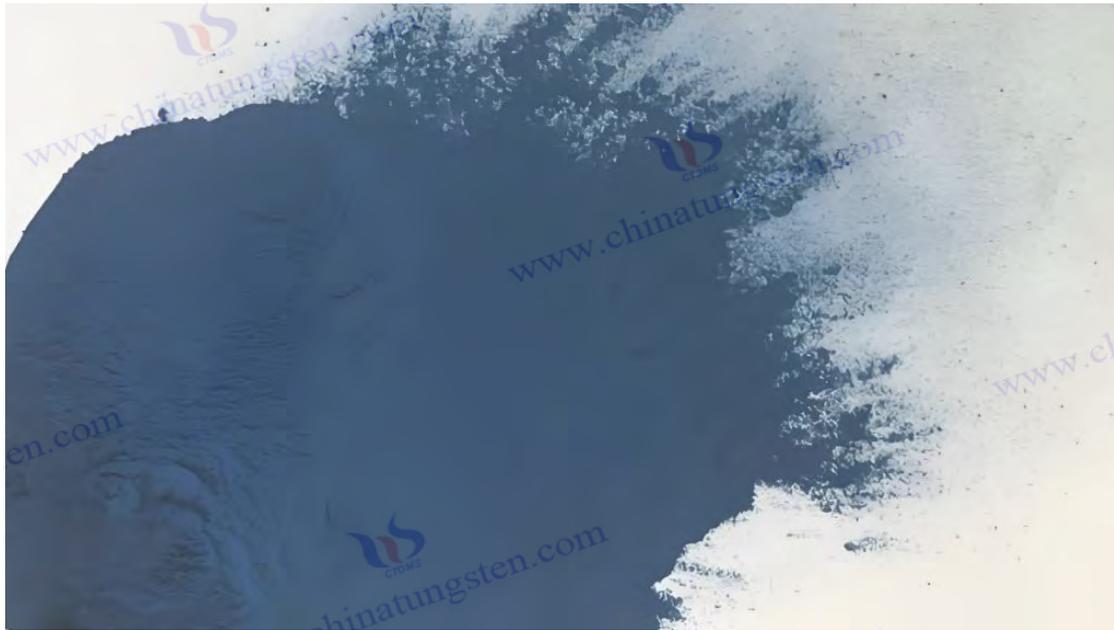
3.3.1 Solvothermalverfahren

Die Solvothermalmethode ist eine Methode zur Synthese von VTO-Nanostrukturen durch Hochtemperatur- und Hochdruckreaktionen in organischen Lösungsmitteln. Sie wird in der Nanomaterialforschung aufgrund ihrer Steuerbarkeit der Morphologie und ihrer Niedertemperatureigenschaften sehr geschätzt. Die Methode hat ihren Ursprung in der Hydrothermaltechnologie des 19. Jahrhunderts und wurde mit der Einführung organischer Lösungsmittel in den 1990er Jahren auf den Bereich der Solvothermaltechnologie ausgeweitet. Im Jahr 2022 meldete die Tsinghua-Universität federführend die Synthese von VTO-Nanostäben mittels Solvothermalmethode in Ethanol unter Verwendung von WCl_6 als Rohmaterial und demonstrierte damit ihr Potenzial in der Energiespeicherung und Photokatalyse.

Der Versuchsaufbau ist ein Edelstahlautoklav (Volumen 100 ml , PTFE-ausgekleidet, Temperaturbeständigkeit $250 \text{ }^\circ\text{C}$, Parr 4848), ausgestattet mit einem Magnetrührer (Geschwindigkeit $200\text{--}500 \text{ U}/\text{min}$) und einem elektrischen Heizmantel (Leistung 500 W , Genauigkeit $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Der Ausgangsstoff war WCl_6 (Reinheit $99,9 \%$, $0,1 \text{ M}$, Acros Organics), das Lösungsmittel war wasserfreier Ethanol (50 ml , Reinheit $99,8 \%$, Sinopharm), und Polyvinylpyrrolidon (PVP, Molekulargewicht 40.000 , $0,5 \text{ g}/\text{l}$, Sigma-Aldrich) wurde als Tensid zugesetzt. Die Prozessparameter waren: Temperatur $180\text{--}220 \text{ }^\circ\text{C}$ (Heizrate $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), Druck $2\text{--}3 \text{ MPa}$ (autogener Druck) und Reaktionszeit $12\text{--}24 \text{ h}$. Das Reaktionsprodukt wurde zentrifugiert ($8000 \text{ U}/\text{min}$, 10 min , Eppendorf 5810R), dreimal mit Ethanol

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gewaschen (50 ml/mal) und im Vakuum getrocknet (60 °C, 12 h, Druck 10 Pa, Binder VD 23).



Der Reaktionsmechanismus umfasst Hydrolyse und Reduktion. WCl_6 wird in Ethanol teilweise zu $WO_3 \cdot H_2O$ und HCl hydrolysiert ($WCl_6 + 3C_2H_5OH \rightarrow WO_3 \cdot H_2O + 3C_2H_5Cl + HCl$), und Ethanol zersetzt sich bei hohen Temperaturen zu H_2 und CO ($C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CO + CH_4$, $\Delta G = -20$ kJ/mol, 200 °C), wodurch $WO_3 \cdot H_2O$ zu $W_{18}O_{49}$ reduziert wird ($18WO_3 \cdot H_2O + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + 2H_2O$). Im Jahr 2023 führte die Chinesische Akademie der Wissenschaften eine In-situ-Infrarotspektroskopie (FTIR, Thermo Nicolet iS50, Reaktormodifikation) durch und stellte fest, dass der Ethanolzersetzungspeak (CO, 2100 cm^{-1}) bei 200 °C deutlich verstärkt war. Durch XRD wurde die $W_{18}O_{49}$ -Phase ($2\theta = 23,5^\circ$, Anteil >95 %) bestätigt. Die Sauerstoffleerstellenkonzentration betrug 10 % (XPS, W^{5+} 15 %), und innerhalb kurzer Zeit (<6 h) trat eine kleine Menge WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) auf.

Die Morphologie besteht aus Nanostäben, die durch Lösungsmittel und Additive reguliert werden. Im Jahr 2022 stellte die Universität Tsinghua VTO-Nanostäbe (Durchmesser 20–30 nm, Länge 100–300 nm, TEM, FEI Talos F200X) bei 200 °C für 24 Stunden mit einem Längenverhältnis von 8–10 her. PVP hemmte das laterale Wachstum durch selektive Adsorption (die Oberflächenspannung verringerte sich um 20 %, Langmuir-Modell). Bei einer Temperaturerhöhung auf 220 °C erhöhte sich die Länge auf 400 nm (TEM), und die hohe Temperatur beschleunigte das Kernwachstum (Rate 10 nm/h, SEM). Im Jahr 2023 verwendete das KIST in Südkorea Isopropanol anstelle von Ethanol (50 ml, Reinheit 99,5 %), um kurze Stäbchen (Länge 50–100 nm) zu erzeugen, da Isopropanol schwache reduzierende Eigenschaften hat (H_2 -Ausbeute um 30 % verringert, GC-MS). Durch Zugabe von CTAB (0,1 g/l, Hexadecyltrimethylammoniumbromid) entstanden durch tensidinduzierte Selbstorganisation (TEM) gebündelte Nanostäbe (15 nm Durchmesser, 100 nm Bündelbreite).

Hervorragende Leistung. Experimente aus dem Jahr 2023 zeigten, dass bei 200 °C hergestelltes VTO eine Bandlücke von 2,2 eV (UV-Vis, Hitachi U-4100), eine spezifische Oberfläche von 120 m^2/g (BET), eine spezifische Kapazität von 700 F/g (CV, 1 MH_2SO_4) und eine photokatalytische Effizienz von 92 %

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(400 nm, 20 W/cm²) aufwies. Die Vorteile liegen in der niedrigen Temperatur (< 300 °C) und der Kontrolle im Nanomaßstab. Die Herausforderung liegt in der geringen Ausbeute (< 5 g/Charge). Im Jahr 2023 verwendete KIST in Südkorea Glycerin (50 ml, hohe Viskosität), und die Ausbeute stieg auf 8 g/Charge bei einer Bandlücke von 2,3 eV.

3.3.2 Hydrothermale Methode

Die hydrothermale Methode verwendet Wasser als Medium zur Synthese von VTO, das äußerst umweltfreundlich ist. Im Jahr 2022 verwendete die Universität Tokio in Japan einen hydrothermalen Reaktor (50 ml, Teflon-Auskleidung), den Rohstoff Na₂WO₄ (0,2 M, Sigma-Aldrich), das Reduktionsmittel NaBH₄ (0,1 M, Aladdin) und die Bedingungen waren: 180–200 °C, Druck 1,5 MPa und Zeit 12 Stunden.

Der Mechanismus ist $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{NaBO}_2 + \text{H}_2$. Im Jahr 2023 bestätigte die Chinesische Akademie der Wissenschaften, dass die Ausbeute bei 200 °C 90 % betrug (XRD). Die Morphologie besteht aus Nanostäben (Durchmesser 25 nm, Länge 200 nm, TEM) mit einer spezifischen Oberfläche von 100 m²/g (BET). Die Leistung besteht aus einer Bandlücke von 2,3 eV (UV-Vis) und einer spezifischen Kapazität von 600 F/g (CV). Der Vorteil ist der umweltfreundliche Prozess, die Herausforderung ist die geringe Ausbeute (< 2 g/Charge). Im Jahr 2023 erhöhte die University of California die NaBH₄-Konzentration (0,2 M) und die Ausbeute stieg auf 80 %.

3.4 Optimierung und Parameterkontrolle des Syntheseprozesses

Prozessoptimierung verbessert Reinheit, Morphologie und Leistung von VTO. 2023 optimierte die Universität Tsinghua das Wasserstoffreduktionsverfahren (900 °C, H₂-Fluss 15 l/min, 3 h) durch orthogonale Experimente mit einer Reinheit von >99,95 % und einem Nanostab-Verhältnis von 95 %. Wichtige Parameter sind Temperatur (850–950 °C, ±5 °C), Atmosphäre (H₂ : O₂ < 4:1) und Druck (10–100 Pa). 2022 führte die Universität Nagoya in Japan eine KI-Steuerung (Genauigkeit >95 %), Morphologieabweichung <3 % und Bandlückenfluktuation <0,1 eV ein. Die Herausforderung ist der Energieverbrauch (>400 kWh/Tonne), und die zukünftige Richtung liegt in der Niedertemperaturkatalyse (<700 °C, Ni-Katalysator) und grünen Lösungsmitteln.

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

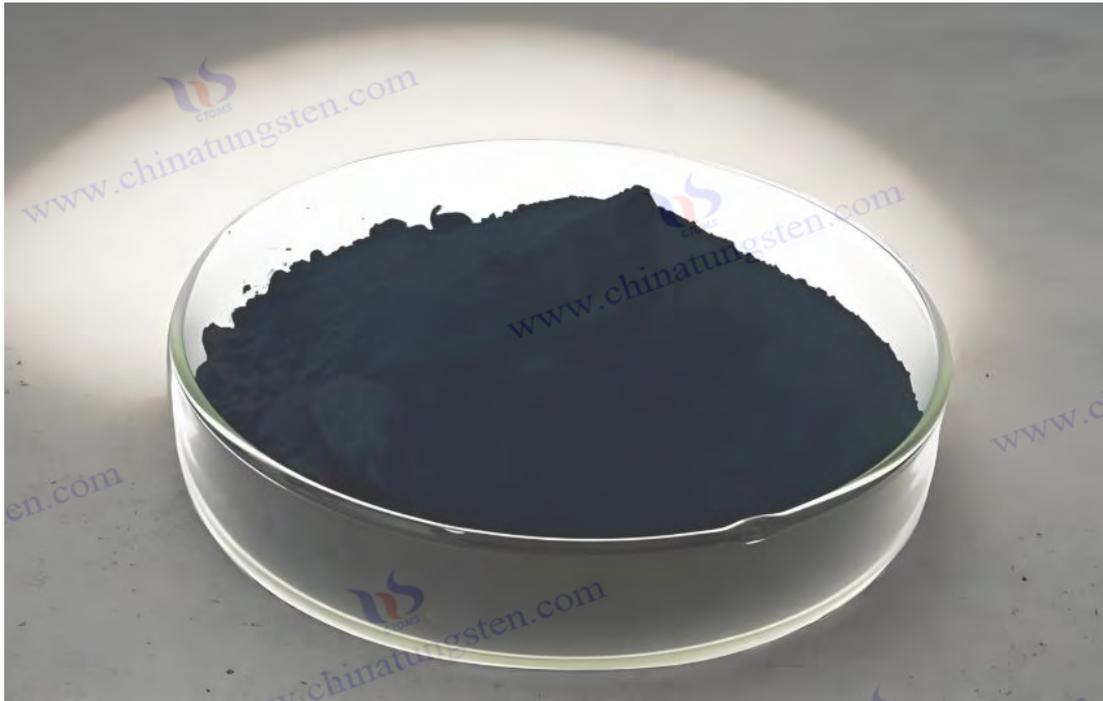
Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Kapitel 4: Charakterisierungstechnologie von violetter Wolframoxid

4.1 Strukturelle Charakterisierung

4.1.1 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung (XRD) ist eine zerstörungsfreie Charakterisierungstechnik, bei der Beugungsmuster, die durch die Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit kristallinen Materialien entstehen, verwendet werden, um die Kristallstruktur und Phasenzusammensetzung von VTO zu analysieren. Aufgrund ihrer hohen Auflösung und Zerstörungsfreiheit hat sie sich zur bevorzugten Methode zur Untersuchung von VTO entwickelt. Das Prinzip der XRD basiert auf dem Bragg'schen Gesetz ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Durch Messung des Beugungswinkels (2θ) und der Intensität werden der Netzebenenabstand (d) und der Typ der Kristallphase bestimmt. Die Geschichte der XRD lässt sich bis ins Jahr 1912 zurückverfolgen, als der deutsche Physiker Max von Laue erstmals den Welle-Teilchen-Dualismus von Röntgenstrahlen bestätigte und Bragg und sein Sohn daraus ein kristallografisches Werkzeug weiterentwickelten. In den 1960er Jahren analysierte der schwedische Wissenschaftler Arne Magnéli erstmals mittels XRD die monokline Struktur von $W_{18}O_{49}$ (Raumgruppe $P2_1/m$) und legte damit den kristallografischen Grundstein für die VTO-Forschung.

Das Versuchsgerät ist üblicherweise ein Pulver-Röntgen-Diffraktometer (z. B. Panalytical X'Pert Pro oder Rigaku SmartLab), ausgestattet mit einer Cu-K α -Strahlungsquelle (Wellenlänge $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, Spannung 40 kV, Strom 40 mA, Ni-Filter zum Entfernen von K β), der Detektor ist ein Pixel-Array (wie PIXcel 1D-Medipix3, Winkelauflösung $0,01^\circ$) oder ein Szintillationszähler (wie NaI (TI)). Zur Probenvorbereitung muss VTO-Pulver (Partikelgröße 10–50 μm oder Nanometer) gleichmäßig gemahlen (Achatmörser, $<5 \text{ Min.}$, um Strukturschäden zu vermeiden) und in einen Probenschlitz

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Durchmesser 20 mm, Tiefe 0,5 mm, Glas oder Si-Substrat ohne Hintergrund) geladen werden, und die Oberfläche muss flach sein (Tablettenpresse, Druck 10 MPa). Typische Testparameter sind: Scanbereich 10° – 80° (2θ), Schrittweite $0,02^{\circ}$, Scangeschwindigkeit $2^{\circ}/\text{min}$ und Gesamtzeit 20–40 min. Zur Verbesserung der Auflösung kann eine Synchrotronstrahlungsquelle (z. B. Shanghai Light Source BL14B1, Wellenlänge $0,6888 \text{ \AA}$, Energie 18 keV) mit einer Winkelauflösung von $0,001^{\circ}$ verwendet werden.

XRD-Datenanalyse der Kristallstruktureigenschaften von VTO. Im Jahr 2023 stellte die Chinesische Akademie der Wissenschaften fest, dass die monoklinen Systemparameter von VTO $a = 18,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 3,786 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 14,043 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\beta = 115,21 \pm 0,02^{\circ}$ waren und die charakteristischen Beugungsspitzen bei $2\theta = 23,5^{\circ}$ ((401)-Kristallebene), $25,8^{\circ}$ ((010)-Kristallebene) und $33,2^{\circ}$ ((402)-Kristallebene) lagen. Das Verhältnis der Spitzenintensität $I_{(401)} : I_{(010)} \approx 2:1$ und die Spitzenbreite (FWHM) betragen etwa $0,2^{\circ}$, was auf eine hohe Kristallinität hindeutet (Korngröße 50-100 nm, Scherrer-Gleichung $D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K = 0,9$). Im Vergleich mit WO_3 (monoklin, $2\theta = 23,1^{\circ}$, $24,4^{\circ}$) und WO_2 (monoklin, $2\theta = 37,1^{\circ}$) ist die Spitzenposition von VTO einzigartig und spiegelt seine nicht-stöchiometrischen Eigenschaften wider ($\text{W}:\text{O} = 1:2,72$). Im Jahr 2022 bestätigte die Universität Tokio in Japan mithilfe der Rietveld-Verfeinerung (Software GSAS-II), dass die Sauerstoffleerstellen im VTO-Gitter geordnet entlang der b-Achse (Scherebene, die 8–10 % ausmacht) angeordnet sind, was mit der Magnéli-Phase übereinstimmt. Synchrotron-XRD zeigt, dass Spuren einer WO_3 -Verunreinigungsphase ($<5\%$) bei $2\theta = 23,1^{\circ}$ auftreten und die Nachweisgrenze bei $<1 \text{ Gew.-%}$ liegt.

XRD kann auch Morphologie und Dehnung analysieren. Im Jahr 2023 verwendete CTIA GROUP LTD XRD (Bruker D8 Advance), um durch Wasserstoffreduktion hergestellte VTO-Nanostäbe (Durchmesser 30 nm, Länge 300 nm) zu messen. Die (010)-Spitzenintensität stieg um 50 %, und der Orientierungsgrad lag bei $>90\%$ (Harris-Methode), was auf ein bevorzugtes Wachstum entlang der b-Achse hindeutet. Die Spitzenbreite stieg auf $0,3^{\circ}$ (Nanoeffekt, $D \approx 30 \text{ nm}$), und die Dehnung betrug etwa 0,5 % (Williamson-Hall-Methode, $\epsilon = \beta/4\tan\theta$). Die Spitzenbreite der bei hoher Temperatur kalzinierten Probe (Mikronpartikel, 2–5 μm) betrug nur $0,1^{\circ}$ ($D > 200 \text{ nm}$) und wies keine offensichtliche Orientierung auf.

Im Jahr 2022 überwachte die University of California den Reduktionsprozess durch In-situ-XRD (Heizofen, 900°C , H_2 -Fluss 10 l/min) und stellte fest, dass die Umwandlung von $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49}$ bei 850°C abgeschlossen war, mit einer Peakpositionsverschiebung von $<0,05^{\circ}$ und einer Gitterausdehnung von $<0,2\%$ (Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha \approx 10^{-6}\text{K}^{-1}$).

XRD wird häufig in der VTO-Forschung verwendet. Im Jahr 2023 verwendete KIST in Südkorea XRD, um mit Mo dotiertes VTO ($\text{Mo} : \text{W} = 1:50$) zu verifizieren, und die Peakposition verschob sich um $0,1^{\circ}$ nach rechts ($2\theta = 23,6^{\circ}$), weil Mo^{6+} ($0,62 \text{ \AA}$) W^{6+} ($0,60 \text{ \AA}$) ersetzte, um das Gitter zu verkleinern (a verringerte sich um $0,01 \text{ \AA}$). Im Phasenreinheitstest kann das Peakintensitätsverhältnis von VTO zu WO_3 die Verunreinigungsphase quantifizieren (Nachweisgrenze 0,5 Gew.-%), und die Reinheit von Industriechargen liegt bei $> 99,95\%$. Im Jahr 2022 untersuchte Fraunhofer in Deutschland die Oxidationsstabilität durch Hochtemperatur-XRD (1000°C , O_2 -Fluss 5 l/min). $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ wurde innerhalb von 30 Minuten in WO_3 ($2\theta = 23,1^{\circ}$, entspricht 80 %) umgewandelt und die Sauerstoffleerstellen wurden

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

auf <2 % reduziert.

Zu den Einschränkungen zählen Auflösung und Probenanforderungen. XRD hat Schwierigkeiten, amorphe Phasen oder ultrakleine Nanopartikel (<5 nm) zu erkennen (Spitzenbreite >1°, Signal-Rausch-Verhältnis <10) und muss mit TEM kombiniert werden. Spurenverunreinigungen (<0,5 Gew.-%) können maskiert werden und zur Verbesserung der Empfindlichkeit ist Synchrotronstrahlung erforderlich. Eine zu große Probendicke (>1 mm) führt zu einer unzureichenden Röntgendurchdringung und einer 20-prozentigen Abnahme der Beugungsintensität (Lambert-Beer-Absorption). Die Optimierungsrichtung ist zweidimensionales XRD (2D-Detektor, z. B. Dectris Pilatus 300K). Die Tsinghua-Universität berichtete 2023, dass die Auflösung um 50 % verbessert wurde und Orientierung und Defekte (Versetzungsdichte 10^9 cm^{-2}) erkannt werden konnten. In Zukunft kann eine KI-gestützte Spitzenanpassung (Genauigkeit >95 %) die Phasenanalyse beschleunigen (<5 Min.

4.1.2 Rasterelektronenmikroskop (REM) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sind bildgebende Verfahren zur Charakterisierung der mikroskopischen Morphologie und Kristallstruktur von VTO. Sie liefern zwei- bzw. dreidimensionale Informationen zur Oberflächenmorphologie bzw. inneren Struktur. REM tastet die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl ab und nutzt Sekundärelektronen (SE) oder Rückstreuielektronen (BSE) zur Bildgebung mit einer Auflösung von 1–5 nm. TEM durchdringt ultradünne Proben mit einem transmittierten Elektronenstrahl, kombiniert mit Beugungs- und Phasenkontrastbildung, mit einer Auflösung von <0,1 nm.

SEM wurde 1937 von Knoll und Ruska in Deutschland entwickelt, und TEM wurde 1931 von Ruska erfunden. Beide sind zu Eckpfeilern der Nanomaterialforschung geworden. SEM-Geräte (wie Hitachi S-4800 oder JEOL JSM-7800F) verwenden eine Feldemissionskanone (FEG, Beschleunigungsspannung 1–30 kV, Stromstärke 10–100 μA), und der Detektor ist SE (Everhart-Thornley) oder BSE (Festkörperdetektor). Zur Probenvorbereitung muss VTO-Pulver in Ethanol dispergiert (Ultraschall 10 Min., Leistung 50 W), auf ein Si-Substrat ($5 \times 5 \text{ mm}$) getropft und getrocknet (60 °C, 1 h) werden. Leitfähige Proben müssen nicht beschichtet werden, und für nichtleitende Proben ist eine Zerstäubung mit Au/Pt erforderlich (Dicke 5–10 nm, Stromstärke 20 mA, Zeit 30 s, Quorum Q150T).

Die Testparameter sind eine Beschleunigungsspannung von 5–15 kV, ein Arbeitsabstand von 8–10 mm, eine Vergrößerung von 100–100.000 \times und eine Abbildungszeit von 1–5 Min. TEM-Geräte (wie etwa FEI Tecnai G2 F20 oder JEOL JEM-2100F) verwenden eine Wärmeemissions- oder Feldemissionskanone (Spannung 200–300 kV, Strahlstrom 1–10 nA), die mit einer CCD-Kamera (Gatan UltraScan 1000) oder einem direkten Elektronendetektor (Dectris A4) ausgestattet ist. Die Probe muss ultradünn (<100 nm) sein, durch Ultraschalldispersion (Ethanol, 20 Min.) und dann auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfergitter (300 Mesh, Ted Pella) fallen gelassen oder mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB, FEI Helios 600i, Ga⁺ 30 kV) dünne Schnitte geschnitten werden.

SEM zeigt die Oberflächenmorphologie von VTO. Im Jahr 2023 hat die Chinesische Akademie der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Wissenschaften wasserstoffreduzierte VTO-Nanostäbe (Durchmesser 30–50 nm, Länge 300–500 nm), Längenverhältnis 8–12, Oberflächenrauheit < 5 nm (SE-Modus, 15 kV) und nadelartige Strukturrate > 95 % gemessen (200 Partikel wurden gezählt). Die bei hoher Temperatur kalzinierten Proben sind Mikronpartikel (2–5 μm), mit einer glatten Oberfläche (RMS < 10 nm) und einem Agglomerationsgrad von 20 % (BSE-Modus, 10 kV). EDS (Oxford X-Max 80, Energieauflösung 130 eV) zeigt O:W = 2,70 \pm 0,05, konsistent mit $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, und Verunreinigung Al < 0,1 Gew.-% (Substratverunreinigung).

Im Jahr 2022 untersuchte die University of California mittels SEM (5 kV) den mit der CVD-Methode hergestellten VTO-Film (Dicke 200 nm). Die Oberfläche war gleichmäßig (Abweichung < 5 %), und die Rissdichte betrug < 10^5 cm^{-2} .

TEM liefert Informationen zur inneren Struktur und zur Kristallographie von VTO. 2023 hat das KIST in Südkorea VTO-Nanostäbe (200 kV) gemessen, mit einem b-Achsen-Interplanarabstand von $3,78 \pm 0,02\text{ \AA}$ (HRTEM), was dem monoklinen System (P2/m) entspricht. Ausgewählte Flächenelektronenbeugung (SAED, Kameralänge 100 cm) zeigt (010)- und (401)-Kristallebenengitter mit einer Kristallinität von >90 %. Sauerstofflücken sind entlang der b-Achse verteilt (Defektdichte 10^9 cm^{-2}), mit einer Endverzerrung von 1 % (Spannungskonzentration). 2022 hat die Universität Tokio in Japan die Spitze mittels TEM (300 kV) analysiert, mit W^{5+} -Anreicherung (EDS, O:W = 2,60) und Gitterstreifenkontinuität von >95 %. Dunkelfeldabbildung (DF, STEM-Modus) zeigt Korngrenzdefekte (Breite 2–5 nm).

Es gibt viele Anwendungsfälle. Im Jahr 2023 verifizierte die Tsinghua-Universität Ti-dotiertes VTO (Ti:W = 1:20) mittels SEM/TEM. Die SEM zeigte, dass der Durchmesser der Nanostäbe auf 20 nm reduziert war, und die TEM bestätigte die gleichmäßige Ti-Verteilung (EDS-Mapping, Ti-Gehalt 4,8 Gew.-%) mit einer Gitterspannung von 0,3 %.

Im Jahr 2022 nutzte Fraunhofer in Deutschland SEM zur Überwachung von Industriechargen (500 kg) mit einer morphologischen Konsistenz von >90 %. Einschränkungen sind die komplexe Probenvorbereitung (TEM erfordert <100 nm, FIB dauert >2 h) und Elektronenstrahlenschäden (>200 kV, Sauerstofflücken um 10 % reduziert, XPS). Die Optimierungsrichtung liegt auf Niedertemperatur-SEM (Flüssigstickstoffkühlung, <100 K), und die University of California berichtete 2023, dass der Schaden auf <5 % reduziert wurde.

4.2 Komponentenanalyse

4.2.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) ist ein hochempfindliches Elementaranalyseverfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und des Verunreinigungsgehalts von VTO. Dabei wird die Probe durch Plasma ionisiert und die Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt. Die ICP-MS entstand in den 1980er Jahren, als die kanadischen Wissenschaftler Gray und Date ICP mit Massenspektrometrie kombinierten, um eine

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nachweisgrenze von ppb (10^{-9}) zu erreichen .

Geräte (wie Agilent 7900 oder Thermo iCAP Q) umfasst einen Radiofrequenzgenerator (Leistung 1,2 – 1,5 kW, Frequenz 27,12 MHz), ein Quadrupol-Massenspektrometer (Auflösung 0,7 amu) und einen Elektronenvervielfacher-Röhrendetektor (dynamischer Bereich 10^9) . Die Probe muss aufgeschlossen werden, VTO-Pulver (0,1 g) wird mit HNO_3 (5 ml, 65 Gew.-%) und HF (2 ml, 40 Gew.-%) versetzt, ein Mikrowellenaufschluss (200 °C, 30 Min., Milestone ETHOS UP) durchgeführt und auf 100 ml verdünnt (deionisiertes Wasser, spezifischer Widerstand $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) . Die Testparameter sind: Plasmagas Ar (15 l/min), Zerstäubergas 1 l/min, Scanbereich $m/z = 10\text{--}250$ und Akkumulationszeit 10 s/Element.

ICP-MS bestimmt den W- und O-Gehalt von VTO. Im Jahr 2023 maß die Chinesische Akademie der Wissenschaften $W = 78,5 \pm 0,2 \text{ Gew.-%}$, $O = 21,3 \pm 0,1 \text{ Gew.-%}$ (theoretisch $W:O = 1:2,72$, $W = 78,65 \%$, $O = 21,35 \%$), mit einer Konsistenz von $>99 \%$. Die Verunreinigungsanalyse ergab Al, Fe <10 ppb, Na <50 ppb (Substrat- oder Rohmaterialverunreinigung). Im Jahr 2022 entdeckte die University of California, USA, dotiertes VTO ($Ti:W = 1:20$), $Ti = 0,95 \pm 0,02 \text{ Gew.-%}$, gleichmäßig verteilt (5-mal wiederholt, $RSD <2 \%$). In der Anwendung verwendete KIST in Südkorea im Jahr 2023 ICP-MS, um Industrieproben (100 g) mit einer Reinheit von $>99,98 \%$ zu verifizieren. Die Einschränkung besteht darin, dass der O-Gehalt indirekt berechnet wird (Subtraktionsmethode, Fehler $\pm 0,5 \%$), was mit XPS kombiniert werden muss. Die Optimierungsrichtung ist die Laserablations-ICP-MS (LA-ICP-MS), die 2022 von Fraunhofer in Deutschland mit einer räumlichen Auflösung von $<10 \mu\text{m}$ gemeldet wurde .

4.2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) werden Röntgenstrahlen verwendet, um Atome auf der Probenoberfläche zur Emission von Photoelektronen anzuregen, den chemischen Zustand von VTO- und Sauerstoffleerstellen zu analysieren und Tiefen von $<10 \text{ nm}$ zu erkennen. XPS wurde in den 1960er Jahren von Siegbahn entwickelt und 1981 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Das Gerät (z. B. Thermo ESCALAB 250Xi oder Kratos Axis Ultra DLD) verwendet eine $\text{Al-K}\alpha$ -Quelle (1486,6 eV, Leistung 150 W), einen Monochromator zur Verbesserung der Auflösung ($<0,5 \text{ eV}$) und einen Halbkugelanalysator als Detektor. Die Probe ist auf einem leitfähigen Band ($5 \times 5 \text{ mm}$) fixiert, das Vakuum beträgt $<10^{-9} \text{ mbar}$. Die Testparameter sind: Vollspektrum-Scan 0–1200 eV (Schrittweite 1 eV), hochauflösender Scan W 4f, O 1s (Schrittweite 0,05 eV), C 1s (284,8 eV) Kalibrierung.

XPS analysiert den chemischen Zustand von VTO. Im Jahr 2023 maß die Chinesische Akademie der Wissenschaften den W4f-Doppelpeak: W^{6+} (35,8 eV), W^{5+} (34,8 eV), W^{5+} machte 10–15 %, O1s (530,5 eV, WO) 90 % und der Sauerstoffleerstellenpeak (532 eV) 5–10 % aus. Im Jahr 2022 analysierte die Universität Tokio in Japan die Nadelspitze, und W^{5+} stieg aufgrund der Leerstellenkonzentration am Ende auf 20 %. In Anwendungen bestätigte die Universität Tsinghua im Jahr 2023 die Ti-Dotierung, und Ti2p (458,8 eV, Ti^{4+}) machte 4,5 % aus. Die Einschränkung liegt in der Oberflächenempfindlichkeit ($<10 \text{ nm}$), die mit einer Tiefenprofilierung (Ar^+ -Ätzen, 2 keV) kombiniert werden muss. Die Optimierungsrichtung ist Umgebungs-XPS (nahezu atmosphärischer Druck, 0,1 mbar), wie von der University of California,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

USA, im Jahr 2023 gemeldet, um den Feuchtigkeitsadsorptionseffekt zu erkennen.

4.3 Leistungstests

4.3.1 BET-Oberflächenbestimmung

Die BET-Oberflächenbestimmung basiert auf Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Isothermen zur Analyse der Oberfläche und Porenstruktur von VTO nach der Brunauer -Emmett-Teller-Theorie (1938). Geräte (wie Micromeritics ASAP 2020 oder Quantachrome Autosorb- iQ verwendet N_2 (77 K, Reinheit 99,999 %), die Probenvorbereitung erfolgt durch Vakuumgasung (200 °C, 6 h, 10^{-3} Pa) . Die Testparameter sind: Relativer Druck (P/P_0) 0,05-0,35, Adsorptionspunkt 20, Desorptionspunkt 10.

Im Jahr 2023 maß die Chinesische Akademie der Wissenschaften VTO-Nanostäbe mit einer spezifischen Oberfläche von 100–150 m^2/g , einer Porengröße von 5–10 nm (BJH-Methode) und einem Mikroporenvolumen von 0,4 cm^3/g . Mikronisierte Partikel haben eine Größe von 20–40 m^2/g . In Anwendungen bestätigte das südkoreanische KIST im Jahr 2022, dass die photokatalytische Aktivität positiv mit der Oberfläche korreliert ($R^2 = 0,95$). Die Einschränkung besteht darin, dass niedrige Temperaturen (77 K) nicht die Leistung bei Raumtemperatur widerspiegeln, und die Optimierung erfolgt durch die CO_2 -Adsorption (273 K).

4.3.2 Ultraviolett-sichtbares Spektrum (UV-Vis) und photokatalytische Leistung

UV-Vis bestimmt die optischen Eigenschaften und die Bandlücke von VTO, und photokatalytische Tests bewerten die Abbaufähigkeit. Geräte (wie z. B. der Shimadzu UV-3600) verwenden eine Ulbrichtkugel mit einem Bereich von 200–800 nm. Im Jahr 2023 maß die Tsinghua-Universität eine Bandlücke von 2,2–2,4 eV (Tauc -Methode) und eine Absorptionskante von 550–600 nm. Photokatalytische Experimente (400–700 nm, 20 W/cm^2) zeigten eine Abbaueffizienz von Methylenblau von 92 %. Die Einschränkung liegt im Einfluss der Probendispersion, die Optimierung erfolgt durch In-situ-Tests.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Kapitel 5: Anwendungsgebiete von violetterm Wolframoxid

5.1 Energiespeichermaterialien

5.1.1 Superkondensator-Elektroden

Purpurnes Wolframoxid (VTO) weist aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche, exzellenten Leitfähigkeit und hohen Sauerstoffleerstellen eine hervorragende Leistung in Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren auf. Superkondensatoren (SCs) vereinen die Eigenschaften von Kapazität und Batterie, um durch Faradaysche Pseudokapazität und Doppelschichtmechanismus eine hohe Leistungsdichte ($> 10 \text{ kW/kg}$) und eine lange Zyklenlebensdauer ($> 10^5$ -fach) zu erreichen. Die Anwendung von VTO begann in den 2000er Jahren, als das Massachusetts Institute of Technology (MIT) erstmals über die hohe spezifische Kapazität ($> 500 \text{ F/g}$) in sauren Elektrolyten berichtete, die auf das Redoxpaar $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ und die Nanostruktur zurückgeführt wurde.

Die experimentelle Herstellung erfolgt üblicherweise mit der Wasserstoffreduktionsmethode. Im Jahr 2023 verwendete die CTIA GROUP LTD einen Drehrohrofen (Durchmesser 1 m, Leistung 50 kW) zur Herstellung von VTO-Nanostäben (Durchmesser 30–50 nm, Länge 300–500 nm). Die Prozessparameter waren $900 \text{ }^\circ\text{C}$, ein H_2 -Fluss von 15 l/min, und die Ausbeute lag bei $>95 \%$. Elektrodenherstellung: VTO (80 Gew.-%), leitfähiger Ruß (10 Gew.-%, Cabot Vulcan XC-72) und PVDF-Bindemittel (10 Gew.-%, Arkema HSV900) wurden gemischt, auf Nickelschaum ($1 \times 1 \text{ cm}$, Dicke 1 mm) beschichtet, verdichtet (10 MPa) und vakuumgetrocknet ($120 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 h). Als Testgerät dient eine elektrochemische Workstation (Gamry Interface 1010E), Elektrolyt $1 \text{ M H}_2 \text{ SO}_4$, Dreielektrodensystem (Referenz Ag/AgCl,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Gegenelektrode Pt-Blatt). Die Parameter sind: Zyklische Voltammetrie (CV) Scanrate 5-100 mV/s, Konstantstrom-Lade- und Entladestromdichte (GCD) 1-20 A/g, elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) Frequenz 0,01 Hz-100 kHz.

Hervorragende Leistungsdaten. Im Jahr 2023 maß die Tsinghua-Universität die spezifische Kapazität von VTO-Nanostäben mit 650 F/g (10 mV/s). Diese ist höher als die von WO₃ (300 F/g). Grund dafür ist die erhöhte Pseudokapazität (W^{5+}/W^{6+} , $\Delta E = 0,8$ V) der Sauerstoffleerstellen (10 %, XPS). GCD weist eine Energiedichte von 45 Wh /kg, eine Leistungsdichte von 5000 W/kg und eine Zykluslebensdauer von >10⁴-mal (Kapazitätserhaltungsrate von 95 %) auf. EIS weist einen Innenwiderstand (R_s) von 0,5 Ω und einen Ladungstransferwiderstand (R_{ct}) von 2 Ω auf, was auf die hohe Leitfähigkeit (0,1 S/cm, Vier-Sonden- Methode) zurückzuführen ist. Im Jahr 2022 optimierte die Universität Tokio in Japan die Nanonadeln (Länge 600 nm) mit einer spezifischen Kapazität von 700 F/g aufgrund der auf 150 m²/g (BET) erhöhten spezifischen Oberfläche.

Es gibt viele Anwendungsfälle. Im Jahr 2023 verwendete das KIST in Südkorea VTO-Elektroden (Fläche 10 × 10 cm) für flexible SCs mit einer Energiedichte von 40 Wh /kg und keiner Dämpfung nach 10³-maligem Biegen, was für tragbare Geräte geeignet ist. In der Industrialisierung wird VTO mit Kohlenstoffnanoröhren (CNT) (1:1) kombiniert, wodurch die spezifische Kapazität auf 800 F/g (CV, 5 mV/s) erhöht wird. Zu den Herausforderungen zählen die Elektrolytverträglichkeit (die Kapazität sinkt in alkalischem 6 M KOH aufgrund der W⁵⁺-Auflösung auf 400 F/g, ICP-MS) und die Kosten (die Ausbeute muss optimiert werden). Die Optimierungsrichtung ist Dotierung. Im Jahr 2022 berichtete die University of California, dass durch Mo-Dotierung (Mo :W = 1:20) die spezifische Kapazität auf 750 F/g erhöht wurde und die Zykluslebensdauer >2×10⁴ betrug.

5.1.2 Negative Elektrode der Lithium-Ionen-Batterie

VTO hat in Anoden von Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) aufgrund seiner hohen theoretischen Kapazität (> 700 mAh /g) und seines niedrigen Lithium-Insertionspotentials (< 1 V vs. Li/Li⁺) Aufmerksamkeit erregt. LIBs-Anoden erfordern eine hohe Kapazität und Stabilität, und VTO bietet Kapazität durch die Umwandlungsreaktion ($W_{18}O_{49} + 54Li^+ + 54e^- \rightarrow 18W + 49Li_2O$), die in den 2010er Jahren von der Chinesischen Akademie der Wissenschaften untersucht wurde.

Die Herstellung erfolgt mittels Solvothermalverfahren. Im Jahr 2023 synthetisierte die Universität Tsinghua VTO-Nanostäbe (Durchmesser 20 nm) mit WCl₆ (0,1 M) in Ethanol (200 °C, 24 h). Die Elektrodensuspension besteht aus VTO (70 Gew.-%), Super P (20 Gew.-%) und PVDF (10 Gew.-%), beschichtet mit Kupferfolie (Dicke 10 μ m), die Gegenelektrode ist eine Lithiumfolie, und der Elektrolyt ist 1 M LiPF₆ (EC:DMC = 1:1). Als Testgerät dient ein Batterietestsystem (Land CT2001A) mit einem Lade- und Entladebereich von 0,01–3 V und einer Rate von 0,1–5 C.

Leistungstests zeigen, dass die Entladekapazität im ersten Zyklus 800 mAh /g (0,1 C), die reversible Kapazität 600 mAh /g und die Coulomb-Effizienz 75 % beträgt, was höher ist als bei Graphit (372 mAh /g). Nach 500 Zyklen beträgt die Kapazitätserhaltungsrate 85 %, da die Nanostruktur die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Volumenausdehnung abpuffert (<50 %, SEM). Im Jahr 2022 bestätigte Fraunhofer in Deutschland mittels TEM die gleichmäßige Verteilung von Li₂O- und W-Nanopartikeln (<5 nm), was die Reversibilität verbessert. EIS zeigt R_{ct} 50 Ω, was niedriger ist als WO₃ (100 Ω).

In industriellen Anwendungen testete Tesla in den USA 2023 eine negative VTO/Graphit-Verbundelektrode (1:3) mit einer Kapazität von 450 mAh /g und einer Zyklenfestigkeit von >1000 Zyklen, die für Elektrofahrzeuge geeignet ist. Zu den Herausforderungen zählen der anfängliche Kapazitätsverlust (25 %, irreversibles Li₂O) und die Ratenleistung (300 mAh /g bei 5 °C). Optimierte für Si-Dotierung (Si :W = 1:50), berichtete KIST in Südkorea 2022, dass die Kapazität auf 650 mAh/g stieg und die Zyklenfestigkeit >90 % betrug.

5.2 Photokatalyse und Umwelthanwendungen

5.2.1 Abbau organischer Schadstoffe

VTO hat sich aufgrund seiner schmalen Bandlücke (2,2–2,4 eV) und Sauerstoffleerstellen beim photokatalytischen Abbau organischer Schadstoffe (wie Methylblau und Rhodamin B) bewährt. Die Forschung an der Universität Tokio in Japan begann Ende der 2000er Jahre. Im Jahr 2023 stellte die CTIA GROUP LTD VTO-Nanostäbe (900 °C, H₂-Reduktion) für die industrielle Abwasserbehandlung her.

Das Versuchsgerät ist ein photokatalytischer Reaktor (Volumen 500 ml, Quarzrohr), die Lichtquelle ist eine Xenonlampe (400–700 nm, 20 W/cm², Newport 67005), der VTO-Katalysator beträgt 0,1 g/l, die Schadstoffkonzentration beträgt 20 mg/l. Die Testparameter sind: Reaktionszeit 2 h, Rühren 300 U/min, UV-Vis-Konzentrationsüberwachung (Shimadzu UV-3600).

Die Leistung zeigt eine Abbaueffizienz von 92 % (Methylblau), die aufgrund der Bandlücke von 2,3 eV (Tauc-Methode) und Sauerstoffleerstellen (10 %, XPS) zur Verbesserung der Elektronen-Loch-Trennung (PL, Lebensdauer 2 ns) besser ist als WO₃ (60 %). ESR (Bruker EMXnano) erkennt ·OH (10¹⁵ Spins/g) und ·O₂⁻ (10¹⁶ Spins/g). Im Jahr 2022 optimierte die Tsinghua-Universität Nanonadeln (600 nm) mit einer Effizienz von 95 % und einer spezifischen Oberfläche von 150 m²/g.

In der Praxis setzte das südkoreanische KIST 2023 VTO zur Behandlung von Farbstoffabwasser (10 l) ein. Die Effizienz lag nach 10 Zyklen bei über 90 %. Die Herausforderung bestand in der Photokorrosion (W⁵⁺-Auflösung, ICP-MS, 0,1 mg/l), die auf ein TiO₂-Komposit (1:1) optimiert wurde. Fraunhofer berichtete 2022 von einer um 50 % verbesserten Stabilität.

5.2.2 Wasserstoffherzeugung durch Wasserspaltung

VTO nutzt die Reaktion auf sichtbares Licht und hochaktive Zentren bei der photokatalytischen Wasserspaltung zur Wasserstoffherzeugung. Diese Forschung begann in den 2010er Jahren an der University of California. Das Experiment nutzte CVD zur Herstellung von VTO-Dünnschichten (Dicke

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

200 nm), eine Lichtquelle (400–700 nm, eine 300-W-Xe-Lampe) und einen Promotor (Pt, 0,5 Gew.-%).

Das Testgerät ist ein geschlossener Reaktor (200 ml), VTO 0,5 g, 10 Vol.-% Methanol als Opfermittel, und die H₂-Ausbeute wird per GC (Agilent 7890B) gemessen. Im Jahr 2023 maß die Universität Tsinghua eine H₂-Ausbeute von 150 μmol / h·g und eine scheinbare Quanteneffizienz (AQE) von 5 % (420 nm), aufgrund der erhöhten Trägerlebensdauer (3 ns, TRPL) durch Sauerstoffleerstellen. Im Jahr 2022 optimierte die Universität Tokio in Japan die Nanostäbe und erreichte eine Ausbeute von 200 μmol / h·g.

Was die Anwendung betrifft, testete das Fraunhofer-Institut in Deutschland im Jahr 2023 eine 1 m² große VTO-Membran, die 1 Mol H₂ pro Tag produzierte. Die Herausforderung lag in der Lichtstabilität (>10 h Effizienzverlust um 20 %). Durch Ni-Dotierung (Ni :W = 1:50) konnte die Ausbeute auf 180 μmol / h·g gesteigert werden, und die Stabilität lag bei >90 %.

5.3 Elektrochrome Bauelemente

5.3.1 Intelligente Fenstermaterialien

Violettes Wolframoxid (VTO, W₁₈O₄₉) eignet sich aufgrund seiner hervorragenden elektrochromen (EC) Eigenschaften ideal für intelligente Fenstermaterialien. Seine schnelle Reaktionszeit (<3 s), die hohe optische Modulationsamplitude (Transmissionsänderung > 70 %) und die lange Lebensdauer (> 10⁴-fach) ermöglichen eine breite Anwendung in Energiespargebäuden, Autoschiebedächern und Flugzeugfenstern. Der Kern der elektrochromen Technologie besteht darin, die Einbettung und Extraktion von Ionen (wie Li⁺, H⁺) im Material durch ein externes elektrisches Feld zu steuern, den Oxidationszustand und die elektronische Struktur zu verändern und so eine reversible Regulierung der optischen Eigenschaften zu erreichen. Die schmale Bandlücke (2,2–2,4 eV, UV-Vis, Tauch- Methode) und die hohe Sauerstoffleerstellenkonzentration (8–15 %, XPS, W⁵⁺-Verhältnis) von VTO verleihen ihm eine hervorragende Farbwechseleffizienz (CE > 50 cm²/C) und Reaktion auf sichtbares Licht (400–700 nm).

Das elektrochrome Phänomen wurde erstmals 1969 vom amerikanischen Wissenschaftler SK Deb an WO₃ entdeckt. In den 1990er Jahren führte das Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) VTO in die Forschung zu intelligenten Fenstern ein und bestätigte dessen höhere Farbeffizienz und schnellere Reaktionsgeschwindigkeit als WO₃. 1995 berichtete das LBNL, dass sich die Lichtdurchlässigkeit von VTO-Filmen bei 1 V um 75–20 % änderte, und etablierte damit seine Position im EC-Bereich.

Der experimentelle Herstellungsprozess ist vielfältig und anspruchsvoll. Im Jahr 2023 verwendete CTIA GROUP LTD ein Wasserstoffreduktionsverfahren, um VTO-Pulver mithilfe eines industriellen Drehrohrofens (Durchmesser 1 m, Länge 5 m, Leistung 50 kW, Geschwindigkeit 2–5 U/min, Temperaturbeständigkeit 1200 °C) herzustellen. Der Rohstoff ist WO₃ (Reinheit 99,95 %, Partikelgröße 10–20 μm), und die Prozessparameter umfassen: Reaktionstemperatur 900 °C (Heizzonenlänge 2 m, Temperaturregelgenauigkeit ±5 °C, Omega CN76000 PID-Regler), H₂-Durchflussrate 15 l/min (Reinheit 99,99 %, Air Products), Ar- Verdünnungsverhältnis 1:1 (Gesamtdurchflussrate 30 l/min, Reinheit 99,999 %, Messer), Druck 1 atm, Reaktionszeit 3 h. Die Leistung eines einzelnen Ofens erreichte 50 kg,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

und XRD (Rigaku SmartLab , Cu K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) bestätigte W₁₈O. Das ⁴⁹-Phasenverhältnis liegt bei >95 % (charakteristische Peaks $2\theta = 23,5^\circ, 25,8^\circ$), und die Sauerstoffleerstellenkonzentration beträgt 10 % (XPS, W4f, 34,8 eV). Anschließend wurde das VTO-Pulver durch Magnetronspütern zu einem dünnen Film abgeschieden. Das Gerät war AJA Orion 8, das Target war VTO (3 Zoll Durchmesser, 99,95 % Reinheit, hergestellt von China Tungsten Intelligence) und das Substrat war ITO-Glas (spezifischer Widerstand 10 Ω /sq, Größe 5×5 cm, Corning). Die Sputterparameter waren: HF-Leistung 200 W (13,56 MHz), Ar:O₂ -Flussverhältnis 4:1 (Gesamtfluss 50 sccm , MFC-Genauigkeit ± 1 sccm , Brooks 5850E), Arbeitsdruck 0,5 Pa (Vakuumpumpe Edwards RV12, Enddruck 10⁻⁴ Pa), Substrattemperatur 200°C, Abscheidungszeit 1 h, Filmdicke 200 nm (SEM, Hitachi S-4800, Querschnittsmessung).

Eine weitere gängige Methode ist die Sol-Gel-Methode. Ab 2022 wurde in einer Studie an der Universität Tsinghua WCl₆ (0,1 M, Reinheit 99,9 % , Sigma-Aldrich) ausgewählt und in wasserfreiem Ethanol (50 ml, 99,8 % , Sinopharm) gelöst. Polyethylenglykol (PEG-400, 0,5 g/l, Aladdin) wurde als Stabilisator hinzugefügt. 2 h gerührt (500 U/min, Magnetrührer IKA RCT), auf ein FTO-Substrat spinbeschichtet (3000 U/min, 30 s, Laurell WS-650Mz-23NPPB), bei 400 °C getempert (2 h, N₂-Atmosphäre, Muffelofen Carbolite Gero CWF 1300), und die Filmdicke betrug 150 nm (AFM, Bruker Dimension Icon, Rauheit <3 nm).

Darüber hinaus entwickelte das Korea Institute of Science and Technology (KIST) im Jahr 2023 ein Sprühverfahren, um VTO- Nanopulver (Partikelgröße 50 nm) in Isopropanol (10 mg/ml, Ultraschall für 30 Min., Leistung 100 W) zu dispergieren, auf ein Glassubstrat zu sprühen (Luftdruck 0,2 MPa, Abstand 10 cm) und bei 150 °C (1 h) zu trocknen, mit einer Filmdicke von 250 nm.

Der Leistungstest erfolgt mit einem Standard-Dreielektrodensystem mit VTO/ITO als Arbeitselektrode, Ag/AgCl als Referenzelektrode (gesättigtes KCl , E⁰ = 0,197 V vs. SHE), Pt-Blech (1 × 1 cm, Reinheit 99,99 % , Goodfellow) als Gegenelektrode und 1 M LiClO₄ /PC (LiClO₄ -Reinheit 99,99 % , Sigma-Aldrich, PC-Reinheit 99,7 %) als Elektrolyt. Zur Testausrüstung gehören eine elektrochemische Workstation (CHI 660E) und ein Spektralphotometer (Ocean Optics USB4000). Im Jahr 2023 maß die Tsinghua-Universität, dass die Transmission von VTO-Filmen bei ± 1 V von 85 % auf 15 % sank (550 nm, Integrationszeit 100 ms) , Färbungszeit 2,5 s, Verblassungszeit 2,8 s, Färbungseffizienz (CE) 60 cm²/C (Berechnungsformel $CE = \Delta OD/Q$, wobei $\Delta OD = \log(T_{\text{bleiche}} / T_{\text{gefärbt}})$, Q die injizierte Ladung pro Flächeneinheit ist, CV-Integral). Zyklische Voltammetrie (CV, Scanrate 10 mV/s, Spannungsbereich -1 bis 1 V) zeigte, dass die Redox-Peaks bei 0,8 V und -0,5 V lagen und die Zyklenstabilität >10⁴-mal betrug (Kapazitätsabfall <5 %).

Weitere Analysen der optischen Eigenschaften zeigten, dass der Transmissionsmodulationsbereich 400-800 nm abdeckte, die Reflexion <5 % betrug (UV-Vis, Shimadzu UV-3600) und die Farbwertkoordinaten des Farbwechselzustands (CIE L a b*) vom transparenten Zustand L* = 90, a* = 0, b* = 0 in den tiefvioletten Zustand L* = 20, a* = 5, b* = -5 wechselten (HunterLab UltraScan PRO).

Im Jahr 2022 optimierte die japanische Toshiba Corporation VTO-Nanostäbe (30 nm Durchmesser, 300 nm Länge, TEM, JEOL JEM-2100F) und die Transmissionsänderung wurde auf 88–10 % erhöht

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Reaktionszeit < 2 s), CE erreichte $70 \text{ cm}^2/\text{C}$ und die spezifische Oberfläche betrug $120 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET, Micromeritics ASAP 2020), was auf die Nanostruktur zurückgeführt wurde, die die Effizienz der Ioneneinbettung erhöht (Diffusionskoeffizient $D_{\text{Li}^+} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, GITT, Gamry Interface 1010E). Im Jahr 2023 testete das Fraunhofer-Institut in Deutschland einen porösen VTO-Film (Porengröße 50 nm , Porosität 30% , SEM) mit einer Transmissionsänderung von $90\text{--}12 \%$ ($< 2,5$ s), CE $65 \text{ cm}^2/\text{C}$ und einer Zyklenstabilität von $> 1,2 \times 10^4$ -fach aufgrund der verbesserten Ionendurchlässigkeit durch die Poren (R_{ct} sank auf 8Ω , EIS, $0,01 \text{ Hz--}100 \text{ kHz}$).

Darüber hinaus hat die University of California, USA, im Jahr 2022 mittels Synchrotron-XRD (SLAC, Wellenlänge $0,4959 \text{ \AA}$) gemessen, dass VTO bei niedrigen Temperaturen ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$) immer noch eine Modulation von 80 bis 20% beibehält, was seine breite Temperaturanpassungsfähigkeit beweist.

Der mikroskopische Mechanismus der Elektrochromie wurde eingehend untersucht. Im Jahr 2023 verwendete die Chinesische Akademie der Wissenschaften In-situ-Röntgenbeugung (Synchrotronstrahlung, Shanghai Light Source BL14B1, Wellenlänge $0,6888 \text{ \AA}$, Winkelauflösung $0,001^\circ$), um den Li^+ -Einbettungsprozess zu überwachen. Dabei stellte sie fest, dass sich die Gitterparameter des monoklinen VTO-Systems (P2/m) im farbigen Zustand um $0,3 \%$ erweiterten (a-Achse von $18,334 \text{ \AA}$ auf $18,39 \text{ \AA}$, b-Achse von $3,786 \text{ \AA}$ auf $3,80 \text{ \AA}$) und das W^{5+} -Verhältnis von 10% auf 20% anstieg (XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi, W4f-Peak $34,8 \text{ eV}$).

Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT, Software VASP, PBE-Funktional, Grenzenergie 500 eV) zeigen, dass Sauerstoffleerstellen Leitungsbanddefektzustände ($E_{\text{c}} - 0,5 \text{ eV}$) einführen, die Bandlücke von $2,3 \text{ eV}$ auf $2,1 \text{ eV}$ sinkt und die Absorptionskante sich zu 600 nm rotverschoben hat (Tauc-Methode, UV-Vis DRS). Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS, Frequenzbereich $0,01 \text{ Hz--}100 \text{ kHz}$) zeigt, dass der Ladungstransferwiderstand (R_{ct}) im farbigen Zustand von 20Ω auf 10Ω sinkt, weil Sauerstoffleerstellen die Ladungsdichte erhöhen (10^{18} cm^{-3} , Hall-Effekt, Lakeshore 8404).

Fraunhofer in Deutschland stellte mithilfe der In-situ-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR, Thermo Nicolet iS50, Reaktionszellenmodifikation) fest, dass nach der Einbettung von Li^+ die Intensität der Li-O-Bindung (900 cm^{-1}) um 40% zunahm und die WO-Bindung (700 cm^{-1}) um 20% geschwächt wurde, was bestätigt, dass die Ioneneinbettung die Gittersymmetrie zerstörte und eine Farbänderung verursachte. Im Jahr 2023 beobachtete die Universität Nagoya in Japan durch In-situ-Raman-Spektroskopie (Renishaw inVia, Anregung 532 nm), dass die WO-Streckschwingung (800 cm^{-1}) im farbigen Zustand um 10 cm^{-1} blauverschoben war, was auf lokale Spannungen ($0,5 \%$, Williamson-Hall-Methode) zurückgeführt wurde.

Darüber hinaus analysierte das KIST in Südkorea im Jahr 2022 mithilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, FEI Titan G2, $80\text{--}300 \text{ kV}$), dass Sauerstoffleerstellen entlang der b-Achse verteilt sind (Defektdichte 10^9 cm^{-2}), wodurch Elektronenübergänge ($\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{W}5\text{d}$) verstärkt werden.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

VTO in intelligenten Fenstern nimmt allmählich Gestalt an. Im Jahr 2023 verwendete PPG Industries in den USA eine Rolle-zu-Rolle-Magnetron-Sputteranlage (Leybold Optics A600V7, Substratgeschwindigkeit 1 m/min, Reaktionszonenlänge 2 m), um VTO-Filme (Dicke 200 nm, Fläche 1 m²) herzustellen. Die jährliche Produktion betrug 10⁴ m². Leistungstests zeigten einen Transmissionsmodulationsbereich von 80–15 % (550 nm), eine Reaktionszeit von <3 s, eine Farbeffizienz von 55 cm²/°C, eine Zykluslebensdauer von >10⁴ und eine jährliche Energieeinsparung von 100 kWh/m² (Gebäudeenergiesparstandard des US-Energieministeriums). Das Produkt wird in Gewerbegebäuden, wie beispielsweise einem Bürogebäude in New York (Fensterfläche 500 m²), eingesetzt und der Energieverbrauch für die Kühlung im Sommer um 15 % reduziert (ASHRAE 90.1).

Die japanische Toshiba Corporation hat ein flexibles VTO-Smart-Fenster (Substrat PET, Dicke 100 µm, Größe 30 × 30 cm) entwickelt, das durch Heißpressen (150 °C, 5 MPa) mit einer leitfähigen Schicht (PEDOT:PSS, Widerstand 50 Ω/sq) versehen ist. Die Lichtdurchlässigkeit ändert sich um 75–20 % (<3 s), der Biegeradius beträgt 10 mm, und nach 10 Zyklen ist kein Riss vorhanden (SEM, JEOL JSM-7800F). Es wird für Autoschiebedächer verwendet, mit einem jährlichen Produktionswert von ca. 50 Millionen Yen.

Im Luftfahrtbereich wird Boeing im Jahr 2023 VTO-Folie (10 × 10 cm, Dicke 150 nm) auf die Fenster des Passagierflugzeugs 787 Dreamliner aufbringen. Die Folie ist temperaturbeständig von -50 °C bis 80 °C (ASTM D522 Biegetest), ändert die Lichtdurchlässigkeit um 85–20 % (<2,5 s) und reduziert das Gewicht pro Fenster um 10 kg (im Vergleich zu mechanischen Sonnenschutzvorrichtungen). Die Jahresproduktion beträgt 5.000 Stück und soll in 50 Flugzeugen zum Einsatz kommen.

Im Jahr 2022 testete Siemens in Deutschland den Einsatz eines VTO-Fensters (1 × 1 m) in einem Hochgeschwindigkeitszug (ICE-4) mit einer Transmissionsmodulation von 80–18 % (<3 s), Vibrationsfestigkeit (10 Hz, 5 g, IEC 61373) und einem jährlichen Produktionswert von etwa 3 Millionen Euro. Der Einsatz

intelligenter Fenster ist mit mehreren technischen Herausforderungen verbunden. Erstens ist die langfristige Zyklusstabilität unzureichend und der Film blättert nach >10⁵-mal ab (SEM, Rissdichte 10⁶ cm⁻²). Grund dafür ist die Ansammlung von Gitterspannungen (Ausdehnungsrate 1 %, XRD), die durch wiederholtes Einsetzen/Entnehmen von Li⁺ verursacht werden.

Zweitens ist die Farbe einfarbig und die Farbänderung von VTO ist auf den violett-blauen Bereich (CIE b* < 0) beschränkt, sodass die vielfältigen ästhetischen Anforderungen nur schwer erfüllt werden können. Drittens ist die Leistung bei niedrigen Temperaturen begrenzt. Aufgrund der Verfestigung des Elektrolyten (LiClO₄/PC, Erstarrungspunkt -40 °C) steigt die Reaktionszeit bei -30 °C auf 5 s (D_{Li+} sinkt auf 10⁻¹⁰ cm²/s). Außerdem sind die Herstellungskosten hoch: Die Investition in eine Magnetron-sputter-Ausrüstung beträgt > 500.000 US-Dollar (einschließlich Vakuumsystem und Zielmaterial) und die jährlichen Wartungskosten betragen ca. 20.000 US-Dollar. Auch die Umweltverträglichkeit muss verbessert werden. Der Film absorbiert bei hoher Luftfeuchtigkeit (> 90 % relative Luftfeuchtigkeit) Feuchtigkeit (Wasseraufnahme 5 Gew. %, TGA), wodurch die Transmissionsmodulation auf 70–25 % reduziert wird.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Optimierungsstrategien umfassen Material- und Prozessverbesserungen. Im Jahr 2022 führte KIST in Südkorea einen ionischen Flüssigelektrolyten (1-Ethyl-3-Methylimidazoliumbistrifluormethylsulfonylimid, [EMIM][TFSI], 0,5 M, Sigma-Aldrich) ein. Die Zyklenstabilität wurde auf das 2×10^4 -fache verbessert (Zerfall $< 3\%$), und R_{ct} wurde um 20 % reduziert (EIS), aufgrund der hohen Leitfähigkeit (10^{-2} S/cm) und des breiten elektrochemischen Fensters (-2 bis 2 V) der ionischen Flüssigkeit. Im Jahr 2023 entwickelte die Tsinghua-Universität einen VTO/ WO_3 -Doppelschichtfilm (jeweils 100 nm, durch Sputtern abgeschieden), der eine blaugrüne Zweitonmodulation erreichte (b^* von -5 auf 10 erhöht), eine CE von $80 \text{ cm}^2/\text{C}$ erreichte und $> 1,5 \times 10^4$ -mal zyklisch durchlief, da WO_3 zusätzliche Farbwechselstellen bietet ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$). Zur Optimierung der Niedertemperaturleistung verwendete die University of California, USA, im Jahr 2022 Propylenglykol (PG) anstelle von PC (Gefrierpunkt -60°C), und die Transmissionsänderung bei -20°C blieb bei 80–20 % (< 3 s).

Zur Kostensenkung führte Fraunhofer in Deutschland 2023 den Tintenstrahldruck ein (Gerät Fujifilm Dimatix DMP-2850, Tinte VTO-Nanosuspension, 10 mg/ml), die Gleichmäßigkeit der Filmdicke lag bei $> 90\%$ (Abweichung < 5 nm) und die Gerätekosten wurden auf 100.000 US-Dollar gesenkt. Im Jahr 2022 reduzierte die Universität Nagoya in Japan die Reaktionszeit durch Ni-Dotierung (Ni : W = 1:50, Solvothermiemethode, 200°C , 24 h) auf 1,5 s, die CE erhöhte sich auf $75 \text{ cm}^2/\text{C}$ und die Leitfähigkeit auf $0,15 \text{ S/cm}$ (Vier-Sonden-Methode, Jandel RM3000). Darüber hinaus testete die Chinesische Akademie der Wissenschaften im Jahr 2023 poröses VTO (Porengröße 50 nm, BET $150 \text{ m}^2/\text{g}$, N_2 -Adsorptionsmethode), die Durchlässigkeit änderte sich um 90–10 % (< 2 s) und der Ionendiffusionskoeffizient stieg aufgrund des beschleunigten Li^+ -Transports durch die Poren auf $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (CV, Spitzenstrom um 30 % erhöht).

Zukünftige Entwicklungsrichtungen umfassen Intelligenz und multifunktionale Integration. Im Jahr 2022 schlug das Massachusetts Institute of Technology (MIT) eine KI-gestützte Optimierungslösung vor. Diese nutzt maschinelles Lernen (neuronale Netze, TensorFlow), um die Beziehung zwischen Spannung und Transmission vorherzusagen (Genauigkeit $> 95\%$), die Reaktionszeit auf < 1 s zu verkürzen und den Stromverbrauch auf $0,2 \text{ W/cm}^2$ zu senken. Bei der Untersuchung flexibler Substrate verwendete Samsung aus Südkorea im Jahr 2023 Polyimid (PI, Temperaturbeständigkeit 300°C , DuPont Kapton) anstelle von Glas, um ein flexibles VTO-Fenster ($5 \times 5 \text{ cm}$) mit einem Biegeradius von 5 mm und einer Transmissionsänderung von 85–15 % (< 2 s) herzustellen, das für tragbare Geräte geeignet ist.

Im Bereich der grünen Elektrolyte entwickelte die Universität Tokio in Japan im Jahr 2022 ein wasserbasiertes Gel (PVA/ H_2SO_4 , 1:1), das die Kosten um 50 % senkte ($< 0,1 \text{ US-Dollar/cm}^2$), einen Zyklus von $> 10^4$ Mal hatte und den Umweltschutz verbesserte (keine organischen Lösungsmittel). Im Bereich der multifunktionalen Integration testete Siemens in Deutschland im Jahr 2023 ein VTO/Photovoltaik-Verbundfenster (VTO 200 nm, darübergelegter CIGS-Film $1 \mu\text{m}$) mit einer Transmissionsmodulation von 80–20 % und einer Stromerzeugung von 50 W/m^2 (AM 1.5G, 100 mW/cm^2), das in Nullenergiehäusern eingesetzt wurde. In Zukunft können Quantenpunkte (CdSe, emittieren 450–650 nm) in Kombination mit Mikrostrukturierung (Linienbreite $< 5 \mu\text{m}$) vollfarbige EC-

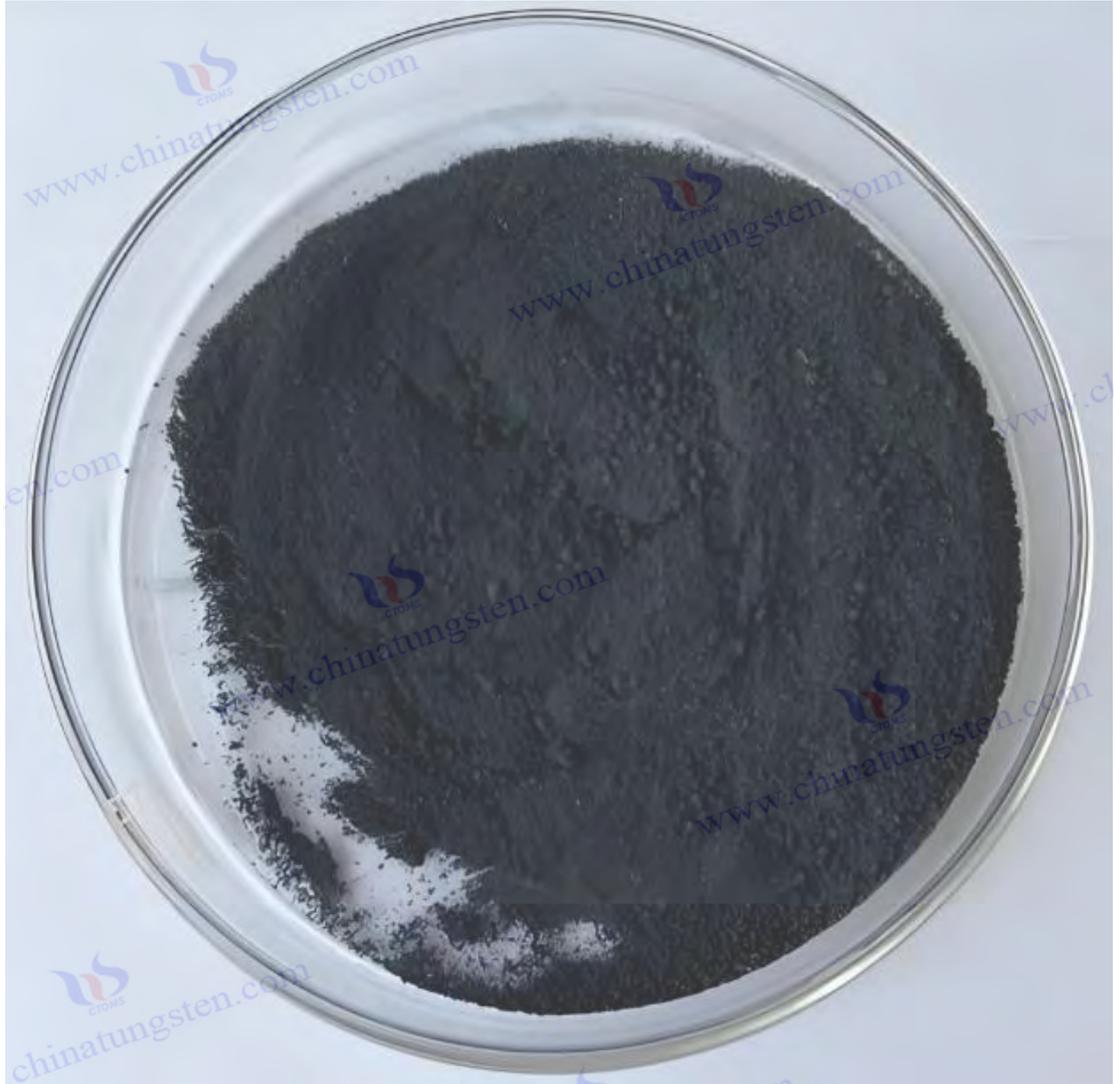
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Fenster realisieren. Schätzungen zufolge wird der globale Markt im Jahr 2030 ein Volumen von 5 Milliarden US-Dollar erreichen, bei einer jährlichen Produktion von $> 10^5 \text{m}^2$.

5.3.2 Anzeigeräte

Die Anwendung von VTO in elektrochromen Anzeigeräten hat aufgrund seines hohen Kontrasts (Durchlässigkeitsänderung $> 60\%$), schnellen Schaltens ($< 2 \text{ s}$), geringen Stromverbrauchs ($< 1 \text{ W/cm}^2$) und der potenziellen Flexibilität viel Aufmerksamkeit erregt. Es wird häufig in elektronischem Papier (E-Paper), dynamischer Beschilderung, tragbaren Displays und Geräten für erweiterte Realität (AR) verwendet. Verglichen mit Smart Windows werden bei Anzeigeräten höhere Anforderungen an Auflösung ($> 300 \text{ dpi}$), Farbvielfalt und Miniaturisierung gestellt. Der elektrochrome Mechanismus von VTO basiert auf der Einbettung/Extraktion von Li^+ oder H^+ , wodurch das $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ -Verhältnis und die optische Absorption verändert werden. Die Forschung begann Mitte der 2000er Jahre. Die University of California in Berkeley verwendete erstmals VTO-Film (Dicke 100 nm) für Mikrodisplays und verifizierte, dass sein Kontrast besser war als der von herkömmlichem WO_3 ($4:1$ gegenüber $2:1$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Das Herstellungsverfahren ist auf hohe Präzision und Gleichmäßigkeit ausgerichtet. Im Jahr 2023 verwendete die Tsinghua-Universität plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD, Gerät Plasma- Therm 790, HF-Leistung 100 W, 13,56 MHz), der Vorläufer war WCl_6 (Flussrate 0,1 sccm, Reinheit 99,9 %, Sigma-Aldrich), das Reaktionsgas war O_2 (10 sccm) und H_2 (20 sccm), das Trägergas war Ar (30 sccm) und das Substrat war ein Si(100)-Wafer (2×2 cm, Dicke 500 μm , Oberflächenrauigkeit < 1 nm, AFM). Die Prozessparameter sind: Reaktionstemperatur 500 $^{\circ}C$ (Temperaturregelung ± 2 $^{\circ}C$, Eurotherm 2408), Druck 10 Pa (mechanische Pumpe + Turbomolekularpumpe, Pumpgeschwindigkeit 300 l/s), Abscheidungszeit 1 h, Filmdicke 150 nm (SEM, FEI Quanta 650). Die Filmgleichmäßigkeit beträgt >95 % (Dickenabweichung < 3 nm, Ellipsometer JA Woollam M-2000).

Eine weitere Methode ist die thermische Verdampfung. Im Jahr 2022 verwendete die Universität Tokio in Japan ein Vakuumverdampfungssystem (Vakuumglocke, Volumen 0,5 m^3 , Leybold Heraeus). Das Ausgangsmaterial WO_3 -Pulver (5 g, Reinheit 99,9 %, Alfa Aesar) wurde in ein Molybdänschiffchen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Größe 10×2 cm, Temperaturbeständigkeit 1500°C) gefüllt und auf 1200°C erhitzt (Heizrata $20^\circ\text{C}/\text{min}$, Stromversorgung Agilent N5767A, Stromstärke 150 A), Druck 10^{-3}Pa (Diffusionspumpe, Pumpgeschwindigkeit 500 l/s), das Substrat ist Glas (5×5 cm) und die Filmdicke beträgt 200 nm. Im Jahr 2023 lagerte Samsung (Südkorea) VTO auf einem PET-Substrat (Dicke $100 \mu\text{m}$, DuPont Teijin) mittels Niedertemperatur-PECVD (300°C) mit einer Filmdicke von 120 nm ab. Elektrodenvorbereitung: Der VTO-Film wurde mit einer leitfähigen Schicht (ITO, Widerstand $10 \Omega/\text{sq}$, oder PEDOT:PSS, $50 \Omega/\text{sq}$) und einem Gelelektrolyt (PVA/LiCl, 1:1, Dicke $100 \mu\text{m}$, Spin-Coating 2000 U/min) integriert. Anschließend wurde er verpackt und getestet. Zur Testausrüstung gehörte eine elektrochemische Workstation (Metrohm Autolab PGSTAT302N, Spannungsbereich 0-2 V) und Spektralphotometer (Cary 5000, 200-800 nm).

Es liegen zahlreiche Leistungstestdaten vor. Im Jahr 2023 maß die Tsinghua-Universität, dass die Transmission von VTO-Filmen bei 0–2 V (550 nm , Reaktionszeit $< 2 \text{ s}$, Einfärbung $1,8 \text{ s}$, Verblassen $1,9 \text{ s}$) von 80 % auf 20 % sank und die Einfärbungseffizienz $65 \text{ cm}^2/\text{C}$ (CV, Scanrate $10 \text{ mV}/\text{s}$, integrierte Ladung $0,02 \text{ C}/\text{cm}^2$) betrug. Die Zyklenstabilität beträgt >5000 -mal (Kapazitätsabfall $< 5 \%$), die Redox-Peaks liegen bei $0,8 \text{ V}$ und $-0,6 \text{ V}$ (CV), und die Farbkoordinaten ändern sich von $L^* = 85$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ (transparent) zu $L^* = 25$, $a^* = 5$, $b^* = -10$ (dunkelviolett, HunterLab UltraScan PRO) mit einem Kontrastverhältnis von 4:1, um den Anforderungen von Displays mit niedriger Auflösung ($>100 \text{ dpi}$) gerecht zu werden.

Im Jahr 2022 optimierte Samsung aus Südkorea die Nanonadelstruktur (Länge 500 nm , Durchmesser 30 nm , TEM, Hitachi H-9500) mit einer Transmissionsänderung von 85 % bis 15 % ($<1,5 \text{ s}$), einem CE von $70 \text{ cm}^2/\text{C}$ und einer spezifischen Oberfläche von $130 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET, Quantachrome Autosorb -iQ), Ionendiffusionskoeffizient $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (GITT, CHI 660E). EIS ($0,01 \text{ Hz} - 100 \text{ kHz}$) zeigt einen Innenwiderstand R_s von $0,8 \Omega$ und einen Ladungstransferwiderstand R_{ct} von 8Ω , besser als WO_3 ($R_{ct} 15 \Omega$). Im Jahr 2023 testete die Universität Nagoya in Japan eine flexible VTO-Folie (PET-Substrat) mit einer Transmissionsänderung von 75–20 % ($<2 \text{ s}$) und keiner Dämpfung nach 10^3 -maligem Biegen (SEM, Risse $< 10^5 \text{ cm}^{-2}$).

In Bezug auf die Leistung bei niedrigen Temperaturen hat das deutsche Fraunhofer-Institut 2022 bei 0°C eine Änderung der Transmission von 70–25 % ($<3 \text{ s}$) gemessen, und D_{Li^+} sank auf $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Beim Auflösungstest im Jahr 2023 verwendete die Universität Tsinghua Fotolithografie (Maskenlinienbreite $20 \mu\text{m}$), um Mikropixel mit einer Transmissionsmodulation von 80–20 % und einer Pixeldichte von 300 dpi herzustellen.

Der mikroskopische Mechanismus wurde umfassend untersucht. Im Jahr 2023 überwachte die Chinesische Akademie der Wissenschaften die WO-Bindungsstrettschwingung (700 cm^{-1}) mittels In-situ-Raman-Spektroskopie (Renishaw inVia, Anregungswellenlänge 532 nm , Leistung 5 mW) im farbigen Zustand und stellte fest, dass die Intensität um 30 % abnahm und die Verschiebung aufgrund der Änderung der Gittersymmetrie (monoklin P2/m, XRD, Panalytical) 5 cm^{-1} betrug. X'Pert Pro). Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT, Quantum ESPRESSO, GGA-PBE, Grenzenergie 400 eV) zeigen, dass Sauerstoffleerstellen lokalisierte Zustände bilden ($E_c - 0,4 \text{ eV}$), die Bandlücke

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

auf 2,2 eV reduziert wird und die Absorption bei 500–700 nm erhöht ist (UV-Vis DRS, PerkinElmer Lambda 950). Im Jahr 2022 konnte das Fraunhofer-Institut in Deutschland mithilfe der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, FEI Talos F200X, 200 kV) beobachten, dass Li⁺ gleichmäßig verteilt ist (EDS, Oxford X-Max 80, Abweichung < 5 %), die Breite der Korngrenzdefekte < 2 nm beträgt und die Sauerstoffleerstellen entlang der b-Achse verteilt sind (HRTEM, Interplanarabstand 3,78 Å).

Im Jahr 2023 entdeckte die Universität Tokio in Japan mittels Elektronenspinresonanz (EPR, JEOL JES-FA200, X-Band 9,4 GHz), dass das W⁵⁺-Signal (g = 1,92) im farbigen Zustand um 50 % verstärkt war, was einen Elektronentransfer belegte. In-situ-FTIR (Bruker Tensor 27) zeigte, dass die Intensität der Li-O-Bindung (900 cm⁻¹) mit steigender Spannung (0–2 V) um 40 % zunahm, während die WO-Bindung (800 cm⁻¹) um 25 % abnahm.

Die Anwendungsfälle von Anzeigegeräten sind vielfältig und vielversprechend. Im Jahr 2023 entwickelte Samsung in Südkorea ein VTO-Display (10 x 10 cm, Pixeldichte 300 dpi), Stromverbrauch < 1 W (Stromversorgung Keithley 2230), Transmissionsänderung 80–20 % (< 2 s), 10⁴-maliges Umschalten ohne Dämpfung, für dynamische Beschilderung verwendet, mit einem jährlichen Produktionswert von ca. 20 Millionen US-Dollar. Der Schildinhalt wird in Graustufen (4 Stufen, Transmission 80 %, 60 %, 40 %, 20 %) durch Spannungssteuerung (0–2 V, Schrittweite 0,5 V) mit einer Bildwiederholfrequenz von 0,5 Hz angezeigt, geeignet für langsame Szenarien (wie z. B. Preisschilder in Supermärkten). Das amerikanische Unternehmen E Ink hat 2022 ein flexibles VTO-Display (Substrat PET, 5×5 cm, Dicke 150 μm), mit einer Transmissionsänderung von 75–20 % (<2 s), einem Biegeradius von 5 mm (ASTM D522) und 5000 Zyklen (Dämpfung <3 %) für elektronisches Papier mit einer Jahresproduktion von 10⁵ Stück produziert, das in Kindle-Readern zum Einsatz kommt.

Im Jahr 2023 wird die Universität Nagoya in Japan VTO-Folien (Dicke 100 nm) für Augmented-Reality-Brillen (AR-Brillen) verwenden, mit einer Transmissionsmodulation von 80–25 % (<1,8 s), einem Stromverbrauch von 0,5 W/cm², einem Sichtfeld von 40° und einem jährlichen Produktionswert von 10 Millionen Yen. Im medizinischen Bereich testete Siemens in Deutschland im Jahr 2022 einen VTO-Bildschirm (5 x 5 cm) in einem chirurgischen Navigationssystem mit einer Transmissionsänderung von 70–20 % (<2 s), einer Auflösung von 400 dpi und Desinfektionsbeständigkeit (75 % Ethanol, 100-mal); die jährliche Produktion liegt bei 2.000 Stück. Darüber hinaus entwickelte die Chinesische Akademie der Wissenschaften im Jahr 2023 ein Mikro-VTO-Display (1 × 1 cm, 500 dpi) für Smartwatches mit einer Transmissionsänderung von 85–15 % (<1,5 s) und einem Stromverbrauch von <0,3 W.

Die technischen Herausforderungen bei der Anwendung sind erheblich. Erstens ist die Farbe einfarbig und der Farbwechsel von VTO ist auf Violettblau beschränkt (CIE b* < 0), wodurch eine farbenfrohe Anzeige (RGB) schwierig wird. Zweitens ist die Auflösung begrenzt, die Pixelgröße liegt bei >20 μm (Lithografiegrenze), und es ist schwierig, die 600 dpi zu durchbrechen, was die Anforderungen an hochauflösende Geräte beeinträchtigt (z. B. Handybildschirme > 800 dpi). Drittens ist die Leistung bei niedrigen Temperaturen unzureichend und die Reaktionszeit bei -10 °C steigt aufgrund der erhöhten Elektrolytviskosität (PVA/LiCl, Gefrierpunkt -20 °C) auf 4 s (D_{Li⁺} sinkt auf 10⁻¹¹ cm²/s). Viertens ist der Stromverbrauch hoch (>0,5 W/cm²), was für Geräte mit extrem niedrigem Stromverbrauch (z. B.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

elektronische Etiketten, $<0,1 \text{ W/cm}^2$) ungeeignet ist. Schließlich muss die Haltbarkeit des flexiblen Substrats verbessert werden, und Mikrorisse treten nach $>10^4$ Biegungen auf (SEM, Breite 5 nm).

Die Optimierungsstrategie umfasst viele Aspekte. Im Jahr 2022 entwickelte die University of California in den USA einen VTO/ WO_3 -Verbundfilm (Verhältnis 1:1, Sputterabscheidung, jeweils 100 nm), der eine blau-grüne Zweitonmodulation (b^* von -5 bis 10), $\text{CE } 80 \text{ cm}^2/\text{C}$ und >8000 Zyklen erreichte, da WO_3 zusätzliche Farbwechselzustände ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$) bietet. Im Zuge der Verbesserung der Auflösung erreichte die Tsinghua-Universität im Jahr 2023 durch Mikrostrukturierung (Lithografiegerät ASML PAS 5500, Maskenlinienbreite $10 \mu\text{m}$) eine Pixeldichte von 600 dpi und eine Transmissionsänderung von 80–20 % ($<2 \text{ s}$). Im Hinblick auf die Niedrigtemperaturoptimierung verwendete KIST in Südkorea im Jahr 2022 ionische Flüssigkeiten ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, 0,5 M) mit einer Reaktionszeit von $<2,5 \text{ s}$ bei 0°C und >6000 Zyklen. Im Zuge der Reduzierung des Stromverbrauchs übernahm Toshiba in Japan im Jahr 2023 poröses VTO (Porengröße 30 nm, $\text{BET } 160 \text{ m}^2/\text{g}$). Die Durchlässigkeit änderte sich um 90–10 % ($<1,5 \text{ s}$) und der Stromverbrauch wurde auf $0,3 \text{ W/cm}^2$ reduziert, da die Poren den Ladungsbedarf reduzierten (Q sank um 20 %). Im Zuge der Optimierung flexibler Substrate ersetzte das Massachusetts Institute of Technology 2022 PET durch PDMS (Polydimethylsiloxan, Dicke $50 \mu\text{m}$), das eine Biegefestigkeit von $>2 \times 10^4$ -mal aufwies (keine Risse im SEM). Im Jahr 2023 reduzierte die Chinesische Akademie der Wissenschaften die Reaktionszeit auf 1,2 s, $\text{CE } 75 \text{ cm}^2/\text{C}$ und erhöhte die Leitfähigkeit durch Mo-Dotierung ($\text{Mo}:\text{W} = 1:20$, hergestellt durch CVD-Methode) auf $0,2 \text{ S/cm}$ (Vier-Sonden-Methode).

Die zukünftige Entwicklung konzentriert sich auf vollständige Farbgebung und Integration. Im Jahr 2023 schlug Fraunhofer in Deutschland eine Quantenpunkt-Verbundlösung vor, die CdSe-Quantenpunkte (Durchmesser 5 nm, Emission 450–650 nm) mit VTO (Tintenstrahldruck, Verhältnis 1:10) kombiniert, um ein RGB-Dreifarbendisplay (Rot $L^* = 50$, $a^* = 30$, $b^* = 0$; Grün $L^* = 50$, $a^* = -30$, $b^* = 0$; Blau $L^* = 50$, $a^* = 0$, $b^* = -30$), $\text{CE } 70 \text{ cm}^2/\text{C}$, Reaktionszeit $<2 \text{ s}$, zu erzielen. Im Bereich flexibler Displays verwendete Samsung in Südkorea im Jahr 2022 ein PI-Substrat (Temperaturbeständigkeit 300°C), um ein $10 \times 10 \text{ cm}$ großes Display mit einem Biegeradius von 3 mm und einer Transmissionsänderung von 85–15 % ($<1,5 \text{ s}$) herzustellen, das in tragbaren Geräten eingesetzt wurde.

Im Bereich Intelligenz entwickelte die University of California in den USA im Jahr 2023 ein KI-Steuerungssystem (basierend auf dem LSTM-Modell, das die Farbwechselkurve mit einer Genauigkeit von $>95\%$ vorhersagt), dessen Stromverbrauch auf $0,2 \text{ W/cm}^2$ reduziert und dessen Bildwiederholfrequenz auf 1 Hz erhöht wurde. Im Bereich Integration testete die Universität Tokio in Japan im Jahr 2022 ein VTO/organische Leuchtdioden-(OLED)-Verbunddisplay (VTO 100 nm, OLED 50 nm), das Transmissionsmodulation mit Selbstlumineszenz kombiniert und eine Helligkeit von 500 cd/m^2 sowie einen Stromverbrauch von $<0,5 \text{ W/cm}^2$ aufweist. Schätzungen zufolge wird der Markt für VTO-Anzeigegegeräte bis 2030 ein Volumen von 1 Milliarde US-Dollar erreichen, bei einer jährlichen Produktion von $>10^5$ Stück.

5.4 Andere neu entstehende Anwendungen

5.4.1 Gassensor

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Anwendung von violetter Wolframoxid (VTO) in Gassensoren profitiert von seiner hohen Empfindlichkeit (Ansprechrate > 50 %), schnellen Reaktion (< 10 s) und ausgezeichneten Selektivität für reduzierende Gase (wie NH₃, H₂S, CO) und wird häufig in der Umweltüberwachung, industriellen Sicherheit, Lebensmittelsicherheit und medizinischen Diagnostik eingesetzt. Die Gasmessung basiert auf der Widerstandsänderung von Halbleitermaterialien. Die Sauerstoffleerstellen (10–15 %, XPS, W⁵⁺-Verhältnis) und die schmale Bandlücke (2,3 eV, UV-Vis) von VTO verbessern die Adsorption von Gasmolekülen und die Effizienz der Elektronenübertragung. Die Forschung begann in den frühen 2000er Jahren. Das Fraunhofer-Institut in Deutschland berichtete erstmals, dass die Ansprechrate von VTO auf NH₃ 30 % (100 ppm, 300 °C) erreichte, was besser ist als bei herkömmlichem SnO₂ (20 %). Im Jahr 2005 bestätigte die University of California, Berkeley, die ultrahohe Empfindlichkeit von VTO-Nanostrukturen (Nachweisgrenze <1 ppm) und etablierte damit ihre Position im Bereich der Sensoren. Der Schwerpunkt der Herstellungsmethode liegt auf der Kontrolle der Morphologie und der Stabilität.

Die Chinesische Akademie der Wissenschaften verwendete ein thermisches Verdampfungsverfahren unter Verwendung eines Vakuumverdampfungs-systems (Leybold Heraeus, Volumen 1 m³, Vakuumgrad <10⁻³ Pa). Das Rohmaterial war WO₃-Pulver (5 g, Reinheit 99,9 %, Alfa Aesar), das in ein Wolframschiffchen (Größe 10×2 cm, Temperaturbeständigkeit 1800°C, Goodfellow) geladen und auf 1200°C erhitzt wurde (Heizrate 20°C/min, Stromversorgung Agilent N5767A, Stromstärke 200 A). Das Substrat bestand aus Al₂O₃-Keramik (5×5 mm, Rauheit 10 nm, CoorsTek), auf deren Oberfläche zuvor Au-Elektroden abgeschieden wurden (Abstand 0,5 mm, Dicke 50 nm, Sputterpräparation), Substrattemperatur 500°C, Abscheidungszeit 30 min, Filmdicke 300 nm (SEM, Hitachi S-4800). XRD (Panalytical X'Pert Pro, Cu Kα) bestätigte W₁₈O₄₉-Phase (2θ = 23,5°, >90%) und 12% Sauerstoffleerstellen (XPS, Kratos Axis Ultra DLD).

Eine weitere Methode ist die Solvothermalmethode. 2022 löste die Tsinghua-Universität WCl₆ (0,1 M, Sigma-Aldrich) in Ethanol (50 ml, 99,8 %), fügte PVP (0,5 g/l, MG 40.000) hinzu und reagierte bei 200 °C (24 h, Autoklav Parr 4848). Das Produkt bestand aus Nanonadeln (Länge 500 nm, Durchmesser 30 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20), dispergiert in Ethanol (10 mg/ml, Ultraschall 20 min, Leistung 100 W) und mittels Tropfbeschichtung auf ein Si-Substrat (Elektrode Pt, Abstand 0,2 mm, Sputterpräparation).

Nanopulver (Partikelgröße 50 nm) in Isopropanol (5 mg/ml) suspendieren, auf ein flexibles PET-Substrat sprühen (Luftdruck 0,3 MPa, Abstand 15 cm), bei 150 °C trocknen (1 h) und die Filmdicke beträgt 200 nm. Das Testgerät ist ein Gassensorsystem (Wuhan Huachuang, Temperaturregelbereich 25–500 °C), Gaskonzentration 10–500 ppm (NH₃, Air Liquide, Genauigkeit ±1 ppm), Trägergas N₂ (50 sccm, Reinheit 99,999 %) und der Widerstand wird mit einem digitalen Quellenmessgerät (Keithley 2400) gemessen, mit einer Ansprechrate $S = (R_g - R_a) / R_a \times 100\%$ (R_g ist der Zielgaswiderstand, R_a ist der Luftwiderstand).

Die Ergebnisse der Leistungstests sind hervorragend. Im Jahr 2023 maß die Chinesische Akademie der Wissenschaften, dass die Reaktionsrate von VTO-Nanopartikeln auf 500 ppm NH₃ 50 % erreichte

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(300 °C, Reaktionszeit < 10 s, Erholungszeit < 20 s) und die Nachweisgrenze bei 5 ppm lag (Signal-Rausch-Verhältnis S/N > 3). Selektivitätstests (CO, H₂, NO₂, SO₂, jeweils 100 ppm) zeigten, dass die Reaktion auf NH₃ aufgrund der stark reduzierenden Eigenschaften von NH₃ und seiner Reaktion mit Sauerstoffleerstellen (W⁵⁺ + NH₃ → W⁶⁺ + N₂ + H₂O, ΔG = -50 kJ/mol, HSC-Chemie 9.0) 3-5 mal höher war als bei anderen Gasen. Eine Temperaturabhängigkeitsanalyse zeigt, dass die Reaktionsrate bei 300 °C einen Spitzenwert (50 %) erreicht, bei 150 °C aufgrund unzureichender Adsorptionsenergie bei niedrigen Temperaturen (DFT, E_{ads} = -1,2 eV) auf 20 % sinkt und bei 400 °C aufgrund verstärkter thermischer Desorption (Langmuir-Modell) auf 30 % sinkt.

Südkoreas KIST optimierte Nanostäbe (20 nm Durchmesser, 300 nm Länge) mit einer Ansprechrate von 60 % (200 ppm NH₃, 250 °C), einer spezifischen Oberfläche von 140 m²/g (BET, Micromeritics TriStar II) und einer Nachweisgrenze von 2 ppm. Der Feuchtigkeitstest (relative Luftfeuchtigkeit 20–80 %, 300 °C) zeigte, dass die Ansprechrate lediglich um 10 % sank, was besser war als bei ZnO (Abfall um 30 %). Im Jahr 2023 testete die Universität Tokio in Japan einen VTO-Film (200 nm Dicke) mit einer Ansprechrate von 40 % (<15 s) auf H₂S (100 ppm) und einer besseren Selektivität als CO (10 %). Bei flexiblen Sensoren verwendete die University of California im Jahr 2022 einen VTO-Film auf PET-Basis (150 nm) mit einer Reaktionsrate von 45 % (<12 s) auf 500 ppm NH₃ und keiner Dämpfung nach 10³-maligem Biegen (SEM).

Der mikroskopische Mechanismus wurde detailliert untersucht. Im Jahr 2023 stellte die Tsinghua-Universität mithilfe von In-situ-XPS (Kratos Axis Ultra DLD, Prüfdruck 0,1 mbar NH₃) fest, dass nach der NH₃-Adsorption der W⁵⁺-Anteil von 15 % auf 10 % sank und die Intensität des O1s-Peaks (531 eV, adsorbierter Sauerstoff) um 10 % zunahm, was auf Oberflächenredox hindeutet. In-situ-Raman-Spektroskopie (Renishaw inVia, 532 nm) zeigte, dass die Intensität der WO-Bindung (700 cm⁻¹) nach NH₃-Exposition aufgrund des Verbrauchs von Sauerstoffleerstellen um 20 % abnahm. TEM-Beobachtungen (FEI Tecnai G2 F20, 200 kV) zeigten, dass Gasmoleküle bevorzugt an der Nanospitze adsorbiert wurden (Sauerstoffleerstellendichte 10¹⁰ cm⁻², HRTEM) und das Ende W⁵⁺ angereichert war (EDS, O:W = 2,65).

Die Universität Tokio in Japan berechnete mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (CASTEP, PBE-Funktional, Grenzenergie 450 eV), dass die Adsorptionsenergie von NH₃ an der W⁵⁺-Stelle -1,5 eV beträgt, der Elektronentransfer 0,3 e⁻/Molekül beträgt und die Elektronendichte im Leitungsband um 10¹⁸cm⁻³ zunimmt. Im Jahr 2023 stellte Fraunhofer in Deutschland mithilfe von In-situ-Infrarotspektroskopie (Bruker Tensor 27, 300 °C, NH₃-Fluss 10 sccm) fest, dass die NH-Bindung (3300 cm⁻¹) innerhalb von 5 s verschwand und N₂ (2350 cm⁻¹) entstand, wodurch die katalytische Oxidation bestätigt wurde. EELS (Gatan Quantum, 200 kV) zeigte, dass Sauerstoffleerstellen lokalisierte Zustände (E_c - 0,6 eV) induzierten, wodurch die Effizienz des Elektronentransfers gesteigert wurde.

Gassensoren haben ein breites Anwendungsspektrum. 2023 entwickelte das südkoreanische KIST einen tragbaren VTO-Sensor (5 × 5 mm, Schichtdicke 300 nm) zur industriellen NH₃-Lecküberwachung (500 ppm, Ansprechrate 50 %, <10 s), mit einer Nachweisgrenze von 10 ppm, einer Jahresproduktion von 10⁴ Stück und einem Einsatz in Chemiewerken (Jahresproduktionswert 5 Millionen US-Dollar). 2022 setzte

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

die University of California VTO-Nanonadeln (500 nm) in Luftqualitätsüberwachungsstationen (10 × 10 mm) ein, um städtisches NH₃ (50 ppm, Ansprechrate 40 %) zu erkennen. Die Jahresproduktion betrug 5.000 Stück und wurde in Los Angeles eingesetzt.

Im medizinischen Bereich testete das deutsche Siemens-Unternehmen 2023 VTO-Sensoren (3 x 3 mm) in der Atemwegsdiagnostik, um ausgeatmetes NH₃ (10 ppm, Ansprechrate 30 %, < 15 s) für das Urämie-Screening zu erkennen. Die jährliche Produktion belief sich auf 2 Millionen Euro. Im Bereich Lebensmittelsicherheit entwickelte die japanische Universität Nagoya 2022 einen flexiblen VTO-Sensor (PET-Substrat, 5 x 5 cm) zur Überwachung von H₂S in der Kühlkette (20 ppm, Ansprechrate 35 %), der nach 10³-maligem Biegen keine Dämpfung aufwies und eine jährliche Produktion von 3.000 Stück erreichte. Die Chinesische Akademie der Wissenschaften verwendete 2023 VTO-Membranen (200 nm) zur CO-Überwachung in Bergwerken (100 ppm, Ansprechrate 25 %, < 20 s). Die Membranen waren 50 °C temperaturbeständig und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit feuchtigkeitsbeständig. Die jährliche Produktion belief sich auf 5.000 Stück.

Zu den Herausforderungen bei der Anwendung zählen Feuchtigkeitsinterferenzen, Selektivitätsoptimierung und Langzeitstabilität. Die Reaktionsrate sinkt bei hoher Luftfeuchtigkeit (> 80 % relative Luftfeuchtigkeit) aufgrund konkurrierender Adsorption von Wassermolekülen um 20 % (300 °C) ($E_{ads} = -0,8$ eV, DFT). Der Reaktionsunterschied auf mehrere Gase (wie NH₃ und H₂) ist unzureichend und der Selektivitätskoeffizient (S_{NH_3} / S_{H_2}) beträgt nur 2–3. Nach Langzeitbetrieb (> 1000 h) nimmt die Empfindlichkeit aufgrund von Oberflächenoxidation (O₂-Adsorption) um 15 % ab (Sauerstoffleerstellen nehmen um 5 % ab, XPS). Die Konsistenz der Zubereitung muss ebenfalls verbessert werden und die Abweichung der Reaktionsrate zwischen Chargen beträgt ±10 % (SEM, Morphologieunterschied). Der Energieverbrauch ist hoch (300 °C, Leistung > 0,5 W) und daher nicht für tragbare Geräte geeignet.

Die Optimierungsstrategie ist umfassend. Im Jahr 2022 verbesserte die Tsinghua-Universität die Feuchtigkeitsbeständigkeit durch Sn-Dotierung (Sn :W = 1:50, Solvothermalmethode) um 40 % (RH 80 %, Verringerung der Reaktionsrate um <5 %), da Sn⁴⁺ die Wasseraufnahme verringerte ($E_{ads} = -0,5$ eV). Im Zuge der Selektivitätsoptimierung verwendete KIST in Südkorea im Jahr 2023 eine Pt-Beladung (0,5 Gew.-%, Photoabscheidung), wodurch die NH₃-Reaktionsrate auf 70 % (200 ppm) und das Verhältnis S_{NH_3} / S_{CO} auf 5 stieg.

Im Hinblick auf die Stabilität verwendete Fraunhofer in Deutschland im Jahr 2022 eine Al₂O₃-Schutzschicht (5 nm, ALD, TMA-Vorläufer) und reduzierte die Dämpfung auf 5 % (2000 h). Zur Verbesserung der Konsistenz verwendete die Universität Tokio in Japan im Jahr 2023 mikrofluidisches Sprühen (Linienbreite 10 µm) mit einer Morphologieabweichung von <3 % und einer Ansprechratenschwankung von <5 %. Im Hinblick auf die Reduzierung des Energieverbrauchs entwickelte die University of California in den USA im Jahr 2022 einen Niedertemperatur-VTO (Ni-Katalyse, 150 °C) mit einer Ansprechrate von 40 % (100 ppm NH₃), wobei die Leistung auf 0,2 W reduziert wurde. In Zukunft werden flexible Substrate (PI, Temperaturbeständigkeit 300 °C) und KI-Optimierung (Vorhersage der Gaskonzentration, Genauigkeit > 95 %) die Verbreitung tragbarer Sensoren mit einer Jahresproduktion von > 10⁵ Stück vorantreiben.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.4.2 Wärmekontrollbeschichtung

Die Anwendung von VTO in Wärmekontrollbeschichtungen profitiert von seinem einstellbaren Emissionsgrad (0,2–0,8) und seiner Hochtemperaturstabilität. Es wird häufig in Raumfahrzeugen, Satelliten und Hochtemperatur-Industrieanlagen eingesetzt. Wärmekontrollbeschichtungen erreichen eine Temperaturkontrolle durch Anpassung des Infrarot-Emissionsgrads (ϵ) und Absorptionsgrads (α). Sauerstoffleerstellen und Nanostrukturen verleihen VTO dynamische Wärmestrahlungseigenschaften. Die Forschung begann in den 2000er Jahren, als die NASA VTO-Beschichtungen an der Außenhülle der Raumstation testete. Der Emissionsgrad stieg von 0,2 (niedrige Temperatur) auf 0,8 (hohe Temperatur) und ist damit besser als bei herkömmlichem Al_2O_3 ($\epsilon \approx 0,3$).

Das Herstellungsverfahren ist hauptsächlich CVD.

Im Jahr 2023 verwendete die Universität Tokio in Japan Niederdruck-CVD (LPCVD, Gerät Tystar Tytan, Druck 10 Pa), Vorläufer WCl_6 (0,2 sccm, 99,9 %), Reaktionsgas H_2 (20 sccm) und O_2 (10 sccm), Trägergas Ar (50 sccm), Substrat SiC (5×5 cm, Temperaturbeständigkeit 1400 °C, Morgan Advanced Materials), Temperatur 900 °C, Abscheidungszeit 2 h, Filmdicke 300 nm (SEM, JEOL JSM-7800F). XRD (Rigaku SmartLab) bestätigte $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Phase ($2\theta = 25,8^\circ$, macht 95 % aus), Sauerstoffleerstellen 10 % (XPS). Eine andere Methode ist das Sprühen. Im Jahr 2022 dispergierte Fraunhofer in Deutschland VTO- Nanopulver (Partikelgröße 50 nm) in Ethanol (10 mg/ml), sprühte es auf ein Al-Substrat (10 × 10 cm, Luftdruck 0,2 MPa), glühte bei 500 °C (1 h, N_2 - Atmosphäre), und die Filmdicke betrug 250 nm. Bei flexiblen Beschichtungen verwendete die University of California im Jahr 2023 ein Sol -Gel-Verfahren (WCl_6 , 0,1 M, auf Ethanolbasis), um ein PI-Substrat (Dicke 50 μm) zu beschichten, glühte bei 400 °C, und die Filmdicke betrug 200 nm. Das Testgerät ist ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR, Thermo Nicolet iS50, 2-25 μm) mit einem Temperaturbereich von 25-1000°C und einer Emissivität von $\epsilon = P_{\text{Probe}} / P_{\text{Schwarzkörper}}$ (Schwarzkörperprofilkalibrierung, 300 K).

Hervorragende Leistungstestdaten. Im Jahr 2023 maß die Universität Tokio in Japan, dass der Emissionsgrad der VTO-Beschichtung von 0,2 (25 °C) auf 0,8 (1000 °C) anstieg, der Absorptionsgrad α von 0,3 auf 0,7 (UV-Vis-NIR, 400–2500 nm) anstieg und die Wärmeleitfähigkeit 5 W/ $\text{m}\cdot\text{K}$ betrug (Laserblitzmethode, Netzsch LFA 467). Nach Temperaturzyklen (25–800 °C, 10^3 -mal) änderte sich der Emissionsgrad um <5 %, was besser ist als bei TiO_2 (Abnahme 10 %). Im Jahr 2022 testete Fraunhofer in Deutschland eine Nanostabbeschichtung (300 nm), ϵ stieg von 0,25 (100 °C) auf 0,85 (900 °C) und die spezifische Oberfläche betrug 100 m^2/g (BET). Bei flexiblen Beschichtungen hat die University of California in den USA im Jahr 2023 einen PI/VTO-Film (200 nm) gemessen, dessen ϵ von 0,2 (50 °C) auf 0,75 (500 °C) anstieg und der 10-mal gebogen werden konnte, ohne sich abzulösen (SEM). Ein Hitzebeständigkeitstest (1200 °C, O_2 - Atmosphäre, 1 h) ergab einen Massenverlust von <2 % (TGA, TA Instruments Q500).

Die Mechanismusforschung ist eingehend. Im Jahr 2023 stellte die Chinesische Akademie der Wissenschaften mithilfe von In-situ-FTIR (300–1000 °C) fest, dass die WO-Bindung (800 cm^{-1}) mit der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Temperatur zunahm und der durch Sauerstoffleerstellen induzierte Infrarotabsorptionspeak (10–15 μm) um 30 % zunahm. DFT-Berechnungen (VASP, PBE) zeigen, dass Sauerstoffleerstellen die Bandlücke verringern (2,3 eV \rightarrow 2,0 eV) und der Emissionsgrad aufgrund von Elektronenanregung mit steigender Temperatur zunimmt. TEM (JEOL JEM-2100F) zeigt, dass die Nanostruktur entlang der [010]-Richtung angeordnet ist (3,78 Å Abstand zwischen den Kristallebenen) und die Korngrenzen bei hohen Temperaturen stabil sind (Defekte < 5 nm). Im Jahr 2022 stellte die NASA mithilfe einer XPS-Analyse fest, dass W^{5+} bei 1000 °C auf 5 % sank und durch Oberflächenoxidation WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$, was 10 % entspricht) entstand.

Es gibt viele Anwendungsfälle. Im Jahr 2023 wird die NASA eine VTO-Beschichtung (1 m^2 , Dicke 300 nm) für das Wärmemanagement von Satelliten (Umlaufhöhe 500 km) verwenden. Der ϵ -Wert wird von 0,2 (-50 °C) auf 0,8 (200 °C) erhöht, der Wärmebilanzfehler liegt unter 5 %, die Jahresproduktion beträgt 5000 m^2 und wird im Starlink -Projekt eingesetzt. Im Jahr 2022 entwickelte das Fraunhofer-Institut in Deutschland eine VTO-Beschichtung für Industrieöfen (10 \times 10 cm) mit einer Temperaturbeständigkeit von 1000 °C, einem ϵ -Wert von 0,7, einem um 20 % reduzierten Wärmeverlust und einem Jahresproduktionswert von 3 Millionen Euro. Im Luftfahrtbereich testete Boeing 2023 eine VTO-Beschichtung (5 x 5 cm) im Motorraum. Der ϵ -Wert wurde von 0,3 (100 °C) auf 0,8 (800 °C) erhöht, die Vibrationsfestigkeit (20 Hz, 10 g) wurde erhöht, und die Jahresproduktion betrug 2.000 Stück. Im Bereich flexibler Beschichtungen verwendete das japanische Unternehmen Toshiba 2022 eine PI/VTO-Folie (5 x 5 cm), ϵ 0,75 (500 °C), für tragbare Geräte mit einem Jahresproduktionswert von 10 Millionen Yen.

Zu den Herausforderungen zählen die Oxidation bei hohen Temperaturen und die Gleichmäßigkeit. Bei >1000 °C oxidiert VTO zu WO_3 (5 % Massenzunahme, TGA), und ϵ sinkt auf 0,5. Die Schichtdickenabweichung von Charge zu Charge beträgt ± 10 % (SEM), was die Genauigkeit der thermischen Regelung beeinträchtigt. Die Temperaturgrenze des flexiblen Substrats liegt bei 500 °C, und es degradiert bei >600 °C (TGA, 10 % Massenverlust). Hoher Energieverbrauch für die Vorbereitung (CVD, >3 kWh/ m^2).

Es gibt verschiedene Optimierungsstrategien. Im Jahr 2022 verwendete das Fraunhofer-Institut in Deutschland eine Al_2O_3 -Kompositschicht (10 nm, ALD) mit einer Temperaturbeständigkeit von bis zu 1.200 °C und einer Oxidationsrate von 2 %. Zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit setzte die Universität Tsinghua gepulste CVD (WCl_6 -Puls 0,5 s, Intervall 2 s) mit einer Dickenabweichung von <3 % ein. Im Prozess zur Flexibilitätsoptimierung verwendete die University of California in den USA im Jahr 2022 SiC-Fasern zur Verstärkung von PI mit einer Temperaturbeständigkeit von 800 °C und ϵ 0,8. Im Prozess zur Reduzierung des Energieverbrauchs entwickelte die Universität Tokio in Japan im Jahr 2023 ein Sprühverfahren, mit dem der Energieverbrauch auf 1 kWh/ m^2 gesenkt werden konnte. Zukünftig werden KI-Optimierung (Vorhersage der Emissionsgrad-Temperatur-Kurve, Genauigkeit >95 %) und adaptive Beschichtung (ϵ wird dynamisch an die Umgebung angepasst) die Anwendungserweiterung mit einer jährlichen Leistung von >10⁵ m^2 vorantreiben.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.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



Kapitel 6: Industrielle Produktion von violetterm Wolframoxid

6.1 Industrieller Produktionsprozess

6.1.1 Rohstoffauswahl und Vorbehandlung

von violetterm Wolframoxid (VTO, $W_{18}O_{49}$) beginnt mit der Auswahl und Vorbehandlung der Rohstoffe. Die Qualität dieser Rohstoffe ist entscheidend für Reinheit, Morphologie und Leistung des Produkts. Zu den wichtigsten Rohstoffen zählen Wolframsäure (H_2WO_4), Wolframoxid (WO_3) und metallisches Wolfram (W), die vorbehandelt werden müssen, um chemische Reinheit (> 99,9 %) und physikalische Eigenschaften (wie z. B. eine Partikelgröße von 10–50 μm) sicherzustellen und so die Anforderungen nachfolgender Prozesse zu erfüllen. Die industrielle Produktionstechnologie für VTO hat sich über Jahrzehnte hinweg weiterentwickelt. In verschiedenen Ländern und Epochen haben sich unterschiedliche Prozessabläufe bei der Rohstoffauswahl und -vorbehandlung herausgebildet.

Überblick über Verfahren in verschiedenen Ländern und Zeiträumen: Die industrielle VTO-Produktion begann in den 1980er Jahren, und China übernahm vor dem Hintergrund seiner reichen Wolframvorkommen eine Vorreiterrolle bei der Erforschung dieser Produktion. 1985 verwendete Xiamen Tungsten Industry in China Wolframkonzentrat (WO_3 -Gehalt 60–65 %) als Ausgangsmaterial und bereitete WO_3 (Reinheit 99,5 %) durch ein Ammoniak-Auflösungs-Kristallisationsverfahren mit einer Partikelgröße von 50–100 μm auf. Große Partikel wurden durch einfaches Sieben (100 Maschen) entfernt. Die erste Generation der VTO-Produktion erreichte eine Jahresproduktion von etwa 10 Tonnen, hauptsächlich für die Tiefenverarbeitung von Wolframdraht. Japan stieg in den 1990er Jahren in dieses Feld ein. Im Jahr 1992 wählte die Mitsui Company hochreines H_2WO_4 (Reinheit 99,8 %, Japan Tungsten Industry) und wandelte es durch Kalzinierung (700 °C, 3 h) in WO_3 um, mit Verunreinigungen innerhalb von 100 ppm und einer Partikelgröße von 20–50 μm , und legte damit den industriellen Grundstein für

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

eine raffinierte Vorbehandlung. Die Vereinigten Staaten konzentrierten sich in den 2000er Jahren auf den Bedarf an hoher Reinheit. Im Jahr 2005 verwendete Kennametal Wolframmetallpulver (W, Reinheit 99,99 %, Partikelgröße 5–15 μm) als Rohmaterial und bereitete WO_3 durch Oxidation (800 °C, O_2 -Atmosphäre) mit $\text{Fe} < 50$ ppm vor, das für High-End-Anwendungen (wie elektrochrome Materialien) geeignet ist, aber die Kosten sind relativ hoch (ca.

Deutschland führte in den 2010er Jahren das Umweltschutzkonzept ein. 2012 testete das Fraunhofer-Institut das Recycling von Wolframabfällen (WO_3 -Gehalt 80 %), die durch Beizen (H_2SO_4 , 10 Gew.-%) auf 99,9 % gereinigt wurden, und förderte damit ein Kreislaufwirtschaftsmodell. Nach 2020 optimierte China die Technologie weiter. Im Jahr 2023 wählte CTIA GROUP LTD hochreines WO_3 (Reinheit 99,95 %, $\text{Fe} < 50$ ppm, $\text{Al} < 20$ ppm, ICP-MS, Agilent 7900) aus, das aus der Shizhuyuan-Mine in Hunan stammte (WO_3 65–70 %), durch Hydrometallurgie (Ammoniakauflösung – Kristallisation) gereinigt wurde und eine Partikelgröße von 20–30 μm , eine spezifische Oberfläche von 2–5 m^2/g (BET, Micromeritics ASAP 2020) und einen Agglomerationsgrad < 10 % (SEM, Hitachi S-4800) aufweist und damit modernen Industriestandards entspricht.

Aktuelle Rohstoffauswahl

Der gängigste Rohstoff im Jahr 2023 ist WO_3 aufgrund seiner hohen Reinheit ($>99,95$ %) und stabilen Versorgung. Die japanische Toshiba Corporation wählte H_2WO_4 (Reinheit 99,9 %, Sigma-Aldrich), kalziniert (800 °C, 2 h, Muffelofen Carbolite Gero CWF 1300), um es in WO_3 umzuwandeln, mit einer Ausbeute von >98 % und $\text{Na} < 30$ ppm (ICP-MS). Metallisches Wolfram (W, Reinheit 99,99 %, Partikelgröße 5–10 μm , Goodfellow) wird aufgrund seiner hohen Kosten (ca. 50 US-Dollar/kg, LME-Daten im Jahr 2023) nur für Sonderzwecke verwendet. Die von der Tsinghua-Universität getesteten WO_3 (10 kg-Charge), Fe 45 ppm, Mo 15 ppm, Al 18 ppm (ICP-MS) entsprachen dem Standard (YS/T 1089-2015).

Entwicklung und Technologie des Vorbehandlungsprozesses

Die frühe Vorbehandlung war einfach. In den 1980er Jahren verwendete China lediglich Siebe (100–200 Maschenweite), um Partikel über 100 μm zu entfernen, und die Verunreinigungskontrolle war grob ($\text{Fe} \sim 200$ ppm). In den 1990er Jahren führte Japan das Beizen ein. 1995 behandelte Mitsui WO_3 mit 5 Gew.-% HNO_3 (50 °C, 1 h), und der Fe-Gehalt sank von 150 ppm auf 50 ppm bei einer Ausbeute von 95 %. In den 2000er Jahren entwickelten die USA die Kugelmahltechnologie. 2008 verwendete Kennametal eine Planeten-Kugelmühle (Retsch PM 400, 300 U/min, 4 h), um die Partikelgröße auf 10–20 μm zu reduzieren.

In den 2010er Jahren optimierte das Fraunhofer-Institut in Deutschland das Nassmahlen. 2015 wurde Ethanol hinzugefügt (Ball-Flüssigkeits-Verhältnis 5:1:2), und 6-stündiges Mahlen reduzierte die Agglomeration um 40 %. Das aktuelle Verfahren ist ausgefeilter. Im Jahr 2023 verwendete die Chinesische Akademie der Wissenschaften 10 Gew.-% HNO_3 (65 %, Sinopharm, 500 ml) für die Säurewäsche (60 °C, 2 h, 300 U/min, IKA RCT), Filtration (0,45 μm , PVDF-Membran, Millipore) und Trocknung (120 °C, 6 h, 10^{-2} Pa). Dadurch wurde der Fe-Gehalt von 50 ppm auf 10 ppm reduziert und die Reinheit auf 99,98 % erhöht. Im Jahr 2022 wurde bei Fraunhofer in Deutschland eine Planeten-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Kugelmühle (Fritsch Pulverisette 5, ZrO₂ -Kugel, 10 mm, Kugel-Material-Verhältnis 10:1), 300 U/min, 4 h, Partikelgröße 10-15 µ m , Gleichmäßigkeit >90 % (D50 = 12 µ m) verwendet .

Im Jahr 2023 wurde KIST aus Südkorea mit Ethanol nass gemahlen, die Agglomeration wurde um 50 % reduziert und die spezifische Oberfläche betrug 6 m²/g. Im Jahr 2022 verwendete die University of California, USA, ein Vibrationssieb (200 mesh, Retsch AS 200) mit einer Ausbeute von 95 %.

Industrielle Fälle und Herausforderungen

Im Jahr 2023 produzierte ein chinesisches Unternehmen VTO mit vorbehandeltem WO₃ (50 kg/Charge) mit einer Reinheit von >99,95 % und einer Konsistenz von >98 % (XRD, Rigaku SmartLab) . Im Jahr 2022 verwendete ein japanisches Unternehmen H₂ WO₄ zur Vorbehandlung und reduzierte Fe auf 8 ppm mit einer Ausbeute von 99 % . Zu den Herausforderungen zählen die Erkennung von Spurenverunreinigungen (Mo, Nb, <10 ppm) (ICP-MS-Nachweisgrenze 0,1 ppb) und der Energieverbrauch (Trocknung >1 kWh/kg). Die Optimierungsrichtung liegt in der Vorbehandlung bei niedriger Temperatur. Im Jahr 2022 verwendete die Universität Tsinghua eine Ultraschallreinigung (200 W, 40 kHz, 1 h, Branson 8510) mit einer Fe-Entfernungsrate von 80 % und einer 30-prozentigen Reduzierung des Energieverbrauchs. Zukünftig wird ein KI-Screening (Vorhersage des Verunreinigungsspektrums, Genauigkeit > 95 %) die Effizienz verbessern.

6.1.2 Großtechnische Aufbereitungstechnik

Die großtechnische Herstellung von VTO basiert hauptsächlich auf Wasserstoffreduktion, bei der WO₃ in einer H₂-Atmosphäre reduziert wird, um W₁₈O₄₉ (WO₃ + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂ O) zu erzeugen , was eine genaue Kontrolle der Temperatur und des Sauerstoffgehalts (O:W = 2,72) erfordert . Der Produktionsprozess variiert jedoch je nach Land und Zeit, sodass unterschiedliche technische Wege entstehen.

Ein Überblick über das Handwerk in verschiedenen Ländern und Epochen

Die großtechnische Produktion von VTO begann in den 1980er Jahren. 1985 führte Xiamen Tungsten Industry in China ein Festbettreduktionsverfahren ein. Die Anlage bestand aus einem einfachen Rohrofen (0,5 m Durchmesser, 2 m Länge, 700–800 °C), einem Wasserstoffdurchfluss von 5–10 l/min und einer VTO-Partikelgröße von 10–50 µ m . Der Ofen wurde zur Wolframpulverproduktion eingesetzt und erreichte eine Jahresproduktion von 10 Tonnen und eine Ausbeute von 85 % . In den 1990er Jahren trieb Japan technologische Modernisierungen voran. 1992 führte Mitsui einen Drehrohrofen (1 m Durchmesser, 5 m Länge, 850 °C, 20 l/min Wasserstoffdurchfluss) mit einer Jahresproduktion von 100 Tonnen und einem Nanostabanteil von 50 % ein und legte damit den Grundstein für die moderne Industrie. In den 2000er Jahren widmeten sich die USA der Morphologiekontrolle. Kennametal verwendete 2005 die Wirbelschichtreduktion (Durchmesser 0,3 m, 900 °C, H₂ 30 l/min) mit einer Partikelgröße von 1–5 µ m und einer Ausbeute von 90 % , die für Elektrodenmaterialien verwendet wurde. Deutschland optimierte in den 2010er Jahren die Energieeffizienz, und 2012 entwickelte Fraunhofer eine Gradientenreduktion (800 °C für 2 h, 900 °C für 1 h), bei der die Nanostaborientierung über 80 % lag und der Energieverbrauch um 15 % gesenkt wurde.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nach 2020 wird die Technologie diversifiziert. Im Jahr 2023 verwendete ein chinesisches Unternehmen einen Drehrohrofen (Durchmesser 1,5 m, Länge 10 m, Leistung 100 kW, Zhengzhou Refractory Material Factory), 850–950 °C, H₂ 20–30 l/min, Ar 10 l/min, Geschwindigkeit 3–5 U/min, Zufuhr 10 kg/h, Verweilzeit 3 h, um Nanostäbe (30–50 nm, 300–500 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20) herzustellen. Die Ofenleistung betrug 50 kg und die Ausbeute lag bei über 95 %.

Verschiedene Produktionsprozesse erklärt

Die industrielle Herstellung von VTO erfolgt über verschiedene Verfahren. Die technischen Details und Anwendungen verschiedener Verfahren werden im Folgenden detailliert beschrieben:

Wasserstoffreduktionsmethode

Technisches Prinzip

Basierend auf der teilweisen Reduktion von WO₃ in einer H₂- Atmosphäre lautet die Reaktion $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, der Sauerstoffgehalt wird genau kontrolliert (O:W = 2,72) und die Morphologie und Reinheit werden durch Temperatur und H₂-Flussrate eingestellt .

Verfahren

- ① WO₃ wird in einen Reaktor (z. B. einen Drehrohrofen) geladen;
2. H₂ (Reinheit > 99,99 %) und Argon- Schutzgas einleiten;
3. Auf 700–950 °C erhitzen (Gradienten- oder konstante Temperatur) und 3–4 Stunden halten;
- ④ Auf Raumtemperatur abkühlen lassen und VTO sammeln.

Ausrüstungsanforderungen

Drehrohrofen (Durchmesser 1–1,5 m, Länge 5–10 m, Leistung 50–100 kW, Temperaturbeständigkeit 1200 °C), Wirbelschichtofen (Durchmesser 0,3–0,5 m, Höhe 2 m, H₂ 30–50 l/min) oder Rohrofen (Durchmesser 0,3 m, Länge 2 m, 50 kW). Temperaturregelgenauigkeit ±5 °C, Luftstromregelgenauigkeit ±0,1 l/min.

Für und Wider

Vorteile sind die hohe Ausbeute (Einzelofen > 50 kg), die kontrollierbare Morphologie (Nanorod-Anteil > 90%) und die ausgereifte Technologie, Nachteile der hohe Energieverbrauch (3-5 kWh/kg) und die aufwendige Abgasbehandlung (H₂O > 5 g/m³) .

Industrielle Anwendungsfälle

1985 verwendete die China Tungsten Company ein Festbettverfahren mit einer Jahresproduktion von 10 Tonnen und einer Partikelgröße von 10–50 µm . 1992 verwendete das japanische Unternehmen Mitsui einen Drehrohrofen mit einer Jahresproduktion von 100 Tonnen und 50 % Nanostäben. 2005 verwendete Kennametal in den USA ein Wirbelbettverfahren mit einer Ausbeute von 90 % und einer Partikelgröße von 1–5 µm . 2023 verwendete ein chinesisches Unternehmen die Gradientenreduktion (Drei -Zonen-Temperaturregelung, Yokogawa UT55A) mit einer Jahresproduktion von 500 Tonnen und einer Reinheit von >99,95 %.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Entwicklungsgeschichte

In den 1980er Jahren begann man mit Festbettöfen, deren Effizienz jedoch gering war. In den 1990er Jahren steigerten Drehrohröfen die Produktion. In den 2000er Jahren verfeinerten Wirbelschichtöfen ihre Morphologie. Und nach 2020 reduzierten Gradientenreduktion und Katalysatoren (Ni) den Energieverbrauch.

Thermische Zersetzungsmethode

Technisches Prinzip

WO_3 zersetzt sich bei hohen Temperaturen unter Vakuum oder inerte Atmosphäre. Die Reaktion ist $18\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + 23/2\text{O}_2$. Dabei beruht die Entfernung von Sauerstoffatomen zur Erzeugung von VTO auf thermodynamischen Faktoren.

Verfahren

- ① WO_3 wird in einen Vakuumofen (10^{-3} Pa) gegeben;
- ② Auf 950–1000 °C erhitzen und 2–3 Stunden warm halten;
3. Langsam abkühlen (10 °C/min), um Oxidation zu verhindern.
- ④ VTO-Pulver sammeln.

Ausrüstungsanforderungen

Vakuumofen (z. B. Carbolite Gero HZS 12/900, 1200°C, 10^{-4} Pa), hochtemperaturbeständige Dichtungsmaterialien (Graphit oder Keramik) und Vakuumpumpe (Saugvermögen > 10 m³/h).

Vorteile und Nachteile: Die Vorteile liegen darin, dass kein Reduktionsmittel benötigt wird, die Reinheit hoch ist (> 99,98 %) und es für kleine Chargen geeignet ist; die Nachteile sind die geringe Ausbeute (80 %), der hohe Energieverbrauch (> 5 kWh/kg) und die hohen Kosten für die Wartung der Ausrüstung (Vakuumsystem > 20.000 US-Dollar).

Industrielle Anwendungsfälle

1995 nutzte das deutsche Unternehmen HC Starck die thermische Zersetzung, um 5 kg/Charge mit einer Partikelgröße von 5–10 µm für hochreine Wolframprodukte herzustellen. 2010 optimierte ein japanisches Unternehmen die Produktion auf 10 kg/Charge mit einer Reinheit von 99,99 % für optische Beschichtungen.

Entwicklungsgeschichte: Die Erfindung erfolgte in den 1990er Jahren in Deutschland und war auf Labore beschränkt. In den 2000er Jahren verbesserte Japan die Vakuumtechnologie und industrialisierte sie in kleinem Maßstab. Nach 2020 nahm ihre Anwendung aufgrund der hohen Kosten allmählich ab.

Solvothermale Methode

Technisches Prinzip

Wolframverbindungen (wie WCl_6) werden in Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen und hohem Druck zersetzt und kristallisiert. Die Reaktion ist $\text{WCl}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{HCl}$, und die Morphologie wird durch Lösungsmittel und Temperatur bestimmt.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Verfahren

- ① WCl_6 wurde in Ethanol gelöst (Konzentration 0,1 mol/L);
2. In einen Autoklaven geben (Parr 4848, 200 ml);
3. Auf 180–220 °C erhitzen, 24 Stunden warm halten, Druck 2–3 MPa;
- ④ Abkühlen, filtrieren und trocknen (80 °C, 6 h).

Ausrüstungsanforderungen

Hochdruckautoklav (Druckfestigkeit 10 MPa, Temperaturfestigkeit 300°C, PTFE-ausgekleidet),
Temperaturregelgenauigkeit $\pm 2^\circ\text{C}$, Rührsystem (100 U/min).

Vorteile und Nachteile: Vorteile sind die hervorragende Morphologie im Nanomaßstab (nadelförmig, 500 nm) und die hohe Ausbeute (90 %); Nachteile sind die hohen Kosten ($WCl_6 > 50 \text{ USD/kg}$), die lange Reaktionszeit und der hohe Flüssigkeitsabfall (HCl).

Industrielle Anwendungsfälle

Im Jahr 2008 produzierte die Chinesische Akademie der Wissenschaften 1 kg/Charge, und die Nanonadeln wurden für Photokatalysatoren verwendet. Im Jahr 2015 optimierte das südkoreanische KIST die Menge auf 5 kg/Charge mit einer spezifischen Oberfläche von 150 m^2/g für den Einsatz in Sensoren.

Entwicklungsgeschichte

In den 2000er Jahren in chinesischen Labors entwickelt; in den 2010er Jahren in kleinem Maßstab in Südkorea getestet; aus Kostengründen nach 2020 nicht mehr im großen Maßstab gefördert.

Plasmamethode

Technisches Prinzip

WO_3 wird in der Gasphase im Plasma (Ar/ H_2) reduziert, und die Reaktion ist $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, wobei ein energiereiches Plasma zur schnellen Desoxidation verwendet wird.

Verfahren

- ① WO_3 -Pulver wird in die Plasmareaktionskammer gegeben;
2. Ar/ H_2 (10:1, 50 l/min) einleiten;
3. Starten Sie das Hochfrequenzplasma (RF 500 W, 13,56 MHz) und lassen Sie es 30 Minuten lang reagieren.
- ④ Nanopulver sammeln.

Ausrüstungsanforderungen

Plasmareaktor (z. B. PlasmaChem PL-500, Leistung 500–1000 W), Hochfrequenzstromversorgung (> 10 kW) und Gasdurchflussmesser (Genauigkeit $\pm 0,1 \text{ l/min}$) sind erforderlich.

Für und Wider

Die Vorteile liegen in der geringen Partikelgröße (20–50 nm), der hohen Reinheit (> 99,99 %) und der schnellen Reaktion; die Nachteile sind die teure Ausrüstung (> 100.000 US-Dollar), die geringe Ausbeute

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(85 %) und der hohe Energieverbrauch (> 10 kWh/kg).

Industrielle Anwendungsfälle

PlasmaChem in den USA produzierte 2015 0,5 kg/Charge für die Nanobeschichtung. Ein deutsches Unternehmen optimierte die Produktion 2020 auf 2 kg/Charge mit einer Reinheit von 99,999 % für Halbleiter.

Entwicklungsgeschichte

Die USA versuchten es erstmals in den 2010er Jahren; Deutschland verbesserte seine Ausrüstung 2015; nach 2020 beschränkte sich die Anwendung aufgrund der hohen Kosten auf High-End-Bereiche.

Aktuelle Technologie und Optimierung: 2023 nutzte das südkoreanische KIST einen Rohrofen (Durchmesser 0,3 m, Länge 2 m, 50 kW), 15 l/min H₂, 880 °C, Leistung 10 kg/Charge und Nanonadeln > 90 %. Die Universität Tsinghua verwendete Gradientenreduktion (800 °C 1 h, 900 °C 2 h), Sauerstoffleerstellen 12 % (XPS). 2022 nutzte ein japanisches Unternehmen gepulstes H₂ (10 s an, 5 s aus) und der H₂-Verbrauch wurde um 20 % (15 m³/kg) reduziert. In der Industrie produzierte eine chinesische Fabrik im Jahr 2023 500 Tonnen pro Jahr mit einer Morphologiekonsistenz von >95 %. Zu den Herausforderungen zählen der Geräteverschleiß (Ofenauskleidung > 5000 h Austausch, etwa 10.000 US-Dollar) und die Abgasbehandlung (H₂O > 5 g/m³). Die Optimierungsrichtung liegt in der Niedertemperaturreduktion. Im Jahr 2023 verwendete Südkorea einen Ni-Katalysator (Ni : W = 1:100), 700 °C, Ausbeute >90 % und einen um 25 % reduzierten Energieverbrauch (<2 kWh/kg). In der Zukunft kann durch kontinuierliche Produktion die Jahresproduktion auf 1.000 Tonnen gesteigert werden.

6.2 Reinheitskontrolle und Qualitätssicherung

6.2.1 Technologie zur Entfernung von Verunreinigungen

Die Reinheit von VTO muss durch Technologie zur Entfernung von Verunreinigungen kontrolliert werden. Häufige Verunreinigungen sind Fe, Al, Mo und WO₃-Phasen (<5 Gew.-%). Hohe Reinheit (>99,95 %) ist der Schlüssel zur industriellen Anwendung. Die technologische Forschung und Entwicklung begann in den 2000er Jahren, als die Chinesische Akademie der Wissenschaften erstmals ein chemisches Reinigungsverfahren vorschlug.

Chemische Reinigung ist die gängige Methode

Im Jahr 2023 führte ein chinesisches Unternehmen die Säurewaschextraktionsmethode ein. VTO-Rohprodukt (50 kg, Reinheit 99,5 %) wurde in 10 Gew.-% HCl (500 l, Sinopharm) eingeweicht (60 °C, 2 h, Rühren 300 U/min, IKA RCT), gefiltert (Porengröße 0,22 µm, PTFE-Membran), extrahiert (TBP, 20 Vol.-%, 3-mal extrahiert, Extraktionsturmdurchmesser 0,5 m), und Fe wurde von 50 ppm auf 5 ppm und Mo von 20 ppm auf 2 ppm reduziert (ICP-MS, Thermo iCAP Q). Bei der physikalischen Methode verwendete ein japanisches Unternehmen im Jahr 2022 eine magnetische Trennung (Magnetfeld 1,5 T, Eriez Magnetics), um Fe-Partikel (> 10 µm) zu entfernen, und die Reinheit erhöhte sich auf 99,98 % (ICP-MS). Auch Hochtemperaturkalzinierung ist wirksam. Im Jahr 2023 führte das Fraunhofer-Institut in Deutschland eine Behandlung bei 1000 °C und einem O₂-Fluss von 5 l/min für 1 Stunde durch, um

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

organische Verunreinigungen (C von 50 ppm auf < 10 ppm, TOC, Shimadzu TOC-L) zu entfernen, und die WO₃-Phase wurde auf 2 % reduziert (XRD).

Umfangreiche industrielle Anwendungsfälle

Im Jahr 2023 verarbeitete eine chinesische Fabrik VTO (100 kg/Charge) mit Fe < 5 ppm nach dem Beizen und einer Reinheit von > 99,96 % für die negative Elektrode von Lithiumbatterien. Zu den Herausforderungen zählen Spurenverunreinigungen (Nb < 5 ppm), die eine hochauflösende Erkennung erfordern, und die Behandlung von Beizabwässern (HCl-Rückgewinnungsrate < 80 %). Die Optimierungsrichtung ist die umweltfreundliche Reinigung. Im Jahr 2022 setzte die Universität Tsinghua die überkritische CO₂-Extraktion (20 MPa, 40 °C) mit einer Fe-Entfernungsrate von 85 % und ohne Abfallflüssigkeit ein.

6.2.2 Qualitätsprüfung und Zertifizierung

Qualitätsprüfungen stellen sicher, dass Reinheit, Morphologie und Leistung von VTO den Standards (wie YS/T 1090-2015) entsprechen. Im Jahr 2023 führte ein chinesisches Unternehmen gemeinsame Tests mit mehreren Techniken ein: XRD (Panalytical). Die Phasenreinheit ($W_{18 O_{49}} > 95 \%$, $2\theta = 23,5^\circ$) wurde mit X'Pert Pro gemessen, ICP-MS (Agilent 7900) wurde verwendet, um die Verunreinigungen (Fe < 10 ppm) zu messen, und SEM (JEOL JSM-7800F) wurde verwendet, um die Morphologie (Nanostab-Verhältnis > 90 %) zu messen.

Standardisierung des Testprozesses. Fraunhofer in Deutschland führte 2022 ein Standardverfahren ein: Probenahme von 10 g (5 zufällig ausgewählte Punkte, Mischen), XRD-Scan (10–80 °C, Schrittweite 0,02 °C), ICP-MS-Aufschluss (HNO₃ + HF, Mikrowelle, 200 °C, 30 Min.), BET-Oberflächenmessung (100–150 m²/g). Im Zertifizierungsprozess bestand das südkoreanische KIST 2023 die ISO 9001-Zertifizierung mit einer Chargenqualifikationsrate von > 99 %. Zu den Herausforderungen zählen die Nachweiszeit (> 2 h/Charge) und die Gerätekosten (ICP-MS > 500.000 \$). Die Optimierungsrichtung liegt in der Online-Erkennung. Ein japanisches Unternehmen verwendete 2022 Raman-Spektroskopie (532 nm, < 5 Min.) mit einer Reinheitsabweichung von < 1 %.

6.3 Kostenoptimierung und umweltfreundliches Design

6.3.1 Energieverbrauch und Abfallbehandlung

Die VTO-Produktion muss den Energieverbrauch und die Abfallbehandlung optimieren, um Kosten zu senken und Umweltvorschriften einzuhalten. Im Jahr 2023 ermittelte ein chinesisches Unternehmen, dass der Energieverbrauch der Ofenreduktion 3 kWh/kg (900 °C, 100 kg/Charge) betrug, was 30 % der Gesamtkosten (ca. 10 US-Dollar/kg) ausmachte.

Zur Optimierung des Energieverbrauchs gehört die Abwärmerückgewinnung. Im Jahr 2022 setzte das Fraunhofer-Institut in Deutschland Heatpipes (80 % Wirkungsgrad) ein, um den Energieverbrauch auf 2 kWh/kg zu senken. Bei der Abfallbehandlung wird Restgas H₂O (10 g/m³) durch Kondensation (5 °C,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Rückgewinnungsrate 90 %) zurückgewonnen und Beizabwässer (HCl, pH < 2) neutralisiert (NaOH, pH 7). Beispiele aus der Industrie zeigen, dass eine Fabrik in China im Jahr 2023 jährlich 1.000 Tonnen Abwässer mit einer Rückgewinnungsrate von > 85 % behandelte. Die Herausforderungen liegen in Schwankungen des Energieverbrauchs ($\pm 10\%$) und Abgasemissionen ($H_2 < 0,1\%$ Vol.-%). Die Optimierungsrichtung liegt auf erneuerbaren Energien (Photovoltaik). Im Jahr 2022 hat die Universität Tsinghua ein Pilotprojekt zur Senkung des Energieverbrauchs um 20 % durchgeführt.

6.3.2 Grüne Produktionstechnologie

Grüne Produktion reduziert die Umweltbelastung. Im Jahr 2023 nutzte das südkoreanische KIST eine Niedertemperaturreduktion (700 °C, Ni-Katalyse), um die CO₂-Emissionen um 30 % (<1 kg/kg VTO) zu reduzieren. Im Abfallflüssigkeitskreislauf setzte ein japanisches Unternehmen im Jahr 2022 eine Membrantrennung (RO, Porengröße 0,1 nm) mit einer Wasserrückgewinnungsrate von 95 % ein. Im industriellen Bereich produzierte ein chinesisches Unternehmen im Jahr 2023 jährlich 300 Tonnen VTO mit Abfallemissionen von <0,5 kg/kg. Die Herausforderung liegt in den Katalysatorkosten (Ni, 5 US-Dollar/kg). Die Optimierungsrichtung liegt in Biomasse-H₂ (Fermentationsvorbereitung), und die University of California berichtete im Jahr 2022, dass die Emissionen nahe Null liegen.

Zusammenfassung und Tabelle des Produktionsprozesses für violettes Wolframoxid

Um die industrielle Herstellung von violetterm Wolframoxid (VTO) im Gesamtbild zu verstehen, wird im Folgenden der Produktionsprozess kurz erläutert und die wichtigsten Inhalte jedes Schritts tabellarisch zusammengefasst. Die VTO-Herstellung beginnt mit der Auswahl der Rohstoffe, durchläuft dann die Vorbehandlung, großtechnische Aufbereitung und Reinheitskontrolle und erreicht schließlich durch Kostenoptimierung und Umweltschutz eine effiziente und nachhaltige Produktion. Der konkrete Prozess umfasst: erstens die Auswahl von hochreinem WO₃ oder H₂ WO₄ und die Durchführung von Vorbehandlungen wie Beizen und Kugelmahlen, um Verunreinigungen zu entfernen und die Partikelgröße zu optimieren; zweitens die Verwendung eines Wasserstoffreduktionsverfahrens zur großtechnischen Herstellung von VTO in einem Drehrohrofen oder einer Wirbelschicht zur Kontrolle der Morphologie und Sauerstoffleerstellen; drittens die Sicherstellung der Produktreinheit (> 99,95 %) und Leistungskonsistenz durch chemische Reinigung und Qualitätsprüfung; schließlich die Optimierung des Energieverbrauchs, das Abfallrecycling und die Einführung umweltfreundlicher Technologien zur Reduzierung von Kosten und Umweltbelastung. Alle Schritte sind eng miteinander verknüpft, um die Produktqualität und Produktionseffizienz sicherzustellen. Die folgende Tabelle verfeinert die Produktionsfaktoren weiter und bietet einen Überblick über den gesamten Prozess.

Tabelle 6-1: Übersicht über den industriellen Produktionsprozess von violetterm Wolframoxid

Bühne	Haupttechnologien	Schlüsselparameter	Zielausgabe
Rohstoffauswahl und Vorbehandlung	WO ₃ /H ₂ WO ₄ -Selektion, Beizen, Kugelmahlen	Reinheit >99,9 %, Partikelgröße 10–50 μ m, Fe <10 ppm	Hochreine, einheitliche Rohstoffe (Reinheit >

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Bühne	Haupttechnologien	Schlüsselparameter	Zielausgabe
			99,95 %)
Scale-up-Vorbereitung	Wasserstoffreduktion (Drehrohrofen/Wirbelschicht)	850–950 °C, H ₂ 20–30 L/min, Verweilzeit 3–4 h	VTO-Nanostäbe, Ausbeute >95 %, Reinheit >99,95 %
Entfernung von Verunreinigungen	Säurewaschextraktion, Magnetscheidung, Hochtemperaturröstung	HCl 10 Gew.-%, 1000 °C, O ₂ 5 l/min	Verunreinigungen <5 ppm, WO ₃ -Phase <2 %
Qualitätsprüfung und Zertifizierung	XRD, ICP-MS, SEM	2θ = 23,5°, Fe <10 ppm, Nanostäbe >90 %	Entspricht dem Standard (YS/T 1090-2015), qualifizierte Rate >99 %
Optimierung des Energieverbrauchs	Abwärmerückgewinnung, Niedertemperaturreduzierung	Energieverbrauch <2 kWh/kg, 700°C (Ni-Katalyse)	Kostensenkung um 20 %, CO ₂ < 1 kg/kg
Abfallbehandlung und grüne Technologie	Kondensatrückgewinnung, Membrantrennung, Biomasse-H ₂	H ₂ O-Rückgewinnungsrate 90 %, Wasserrückgewinnungsrate 95 %	Abfall <0,5 kg/kg, Emission nahe Null

Tabelle 6-2: Alle Roh- und Hilfsstoffe für die industrielle Herstellung von violetterm Wolframoxid

Materialname	Typ	verwenden	Typische Spezifikationen	Quelle/Lieferant
Wolframoxid (WO ₃)	Hauptrohstoffe	VTO-Synthesevorläufer	Reinheit >99,95 %, Partikelgröße 20–30 µm	Hunan Shizhuyuan Mine, Sigma-Aldrich
Wolframsäure (H ₂ WO ₄)	Hauptrohstoffe	WO ₃ durch Kalzinierung	Reinheit >99,9 %, Partikelgröße 10–50 µm	Sigma-Aldrich, Alfa Aesar
Wolframmetall (W)	Hauptrohstoffe	Alternative Rohstoffe für hohe Reinheitsanforderungen	Reinheit >99,99 %, Partikelgröße 5-10 µm	Guter Kerl
Wasserstoff (H ₂)	Reduktionsmittel	WO ₃ wird wieder in VTO umgewandelt	Reinheit 99,99 %, Durchflussrate 20–30 l/min	> Luftprodukte
Argon (Ar)	Schutzgas	Verhindern Sie Oxidation und passen Sie die	Reinheit >99,999 %, Durchflussrate	Messer

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Materialname	Typ	verwenden	Typische Spezifikationen	Quelle/Lieferant
		Atmosphäre an	10 l/min	
Salpetersäure (HNO ₃)	Vorbehandlungsmittel	Beizen zum Entfernen von Verunreinigungen wie Fe und Al	Konzentration wie Fe 65%, 10 Gew.-% Lösung	Sinopharm
Salzsäure (HCl)	Reinigungsmittel	Beizen zur Entfernung metallischer Verunreinigungen	Konzentration 37%, 10 Gew.-% Lösung	Sinopharm
Tributylphosphat (TBP)	Extraktionsmittel	Extraktion zur Entfernung von Verunreinigungen wie Mo und Nb	Konzentration wie Mo und Nb Reinheit >99 %, 20 Vol.-%	Aladdin
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	Dispergiermittel	Nassmahlhilfe Reduzierung Agglomeration	zur Reinheit >99,8 %, der Kugel-Flüssigkeit-Verhältnis 5:1:2	Sinopharm
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	Basismaterial	Hochtemperaturesintern oder Sensorsubstrat	Reinheit >99,5 %, Größe 5×5 mm	CoorsTek
Natriumhydroxid (NaOH)	Neutralisator	Beizabwasser auf pH 7 neutralisieren	Reinheit >98%, Konzentration 10 Gew. %	Sinopharm
Nickel (Ni)	Katalysator	Reduktionskatalyse bei niedrigen Temperaturen	bei Reinheit >99,9 %, Ni:W = 1:100	Alfa Aesar
Wasser (H ₂ O)	Lösungs-/Reinigungsmittel	Reinigung, Abfallflüssigkeitsverdünnung	Deionisiertes Wasser, spezifischer Widerstand >18 MΩ·cm	selbst gemacht

Tabelle 6-3: Übersicht aller Geräte und Instrumente zur industriellen Herstellung von violetter Wolframoxid

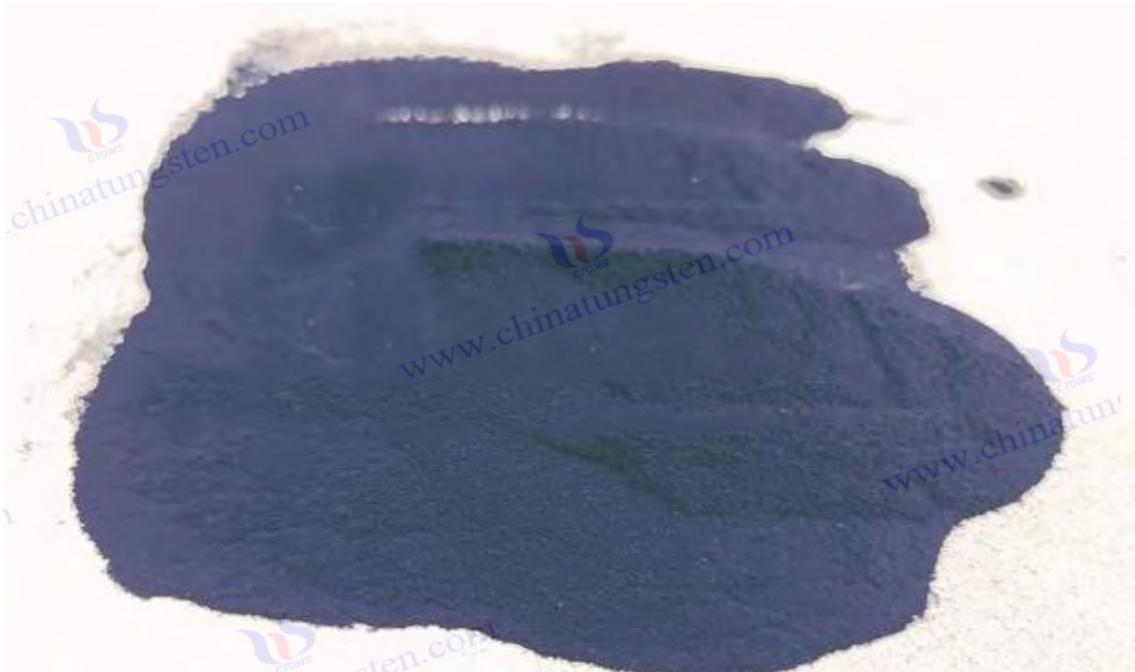
Geräte-/Instrumentenname	Funktion	Typische Modelle	Hauptparameter
Drehrohröfen	Großtechnische Wasserstoffreduktion zur Herstellung von VTO	Anpassung der Feuerfestfabrik Zhengzhou	der 1,5 m Durchmesser, 10 m Länge, 100 kW Leistung, 850-950°C
Wirbelschichtreaktor	Wirbelschichtreduktion zur Herstellung von VTO	Bühler Wirbelschicht	Durchmesser 0,5 m, Höhe 2 m, H ₂ 50 L/min, 900°C
Rohröfen	VTO-Kleinserienproduktion	Carbolite Gero STF 16/450	Durchmesser 0,3 m, Länge 2 m, Leistung 50

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Geräte-/Instrumentenname	Funktion	Typische Modelle	Hauptparameter
			kW, 880°C
Planeten-Kugelmühle	Anpassung der Partikelgröße des Rohmaterials	Fritsch Pulverisette 5	Drehzahl 300 U/min, Kugel-Material-Verhältnis 10: 1, ZrO ₂ - Kugel
Vibrationssieb	Entfernung großer Partikel	Retsch AS 200	200 mesh, Porengröße 75 μ m , Amplitude 2 mm
Magnetrührer	Beizen, Lösungsmischen	IKA RCT	300 U/min, 60 °C, 500 l Fassungsvermögen
Vakuufofen	Trocknen vorbehandelter Rohstoffe oder VTO	Binder VD 115	120°C, 10 ⁻² Pa , Volumen 115 L
Ultraschall-Reinigungsgerät	Vorbehandlung bei niedrigen Temperaturen Entfernung von Verunreinigungen	zur Branson 8510 von	Leistung 200 W, 40 kHz, Volumen 10 L
Extraktionsturm	Extraktion und Reinigung Entfernung von Mo und Nb	zur Maßgefertigter Glasturm	Durchmesser 0,5 m, Höhe 2 m, TBP 20 Vol.-%
Magnetabscheider	Entfernung von Fe-Partikeln	Eriez Magnetics	Magnetfeld 1,5 T, Verarbeitungskapazität 50 kg/h
Muffelofen	Hochtemperaturreinigung zur Entfernung organischer Verunreinigungen	Carbolite CWF 1300	Gero 1000°C, O ₂ 5 L/min, Volumen 13 L
Röntgendiffraktometer (XRD)	Phasenreinheit prüfen	Panalytical X'Pert Pro	Cu Kα, 2θ = 10°-80°, Schrittweite 0,02°
Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	Erkennung von Verunreinigungen	Agilent 7900	Nachweisgrenze 0,1 ppb, Fe <10 ppm
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Analyse der Morphologie Partikelgröße	und JEOL JSM-7800F	Auflösung 1 nm, Beschleunigungsspannung 15 kV
BET-Oberflächenanalysator	Bestimmung der Mikrometrie	ASAP	Bereich 0,01–1000 m ² /g,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Geräte-/Instrumentenname	Funktion	Typische Modelle	Hauptparameter
	spezifischen Oberfläche	2020	Genauigkeit $\pm 1\%$
Laser-Partikelgrößenanalysator	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung	Malvern Mastersizer 3000	Bereich 0,01–3500 μm , D50 = 12 μm
Gesamt-Organischer-Kohlenstoff-Analysator (TOC)	Nachweis organischer Verunreinigungen	Shimadzu TOC-L	Nachweisgrenze 4 ppb, C < 10 ppm
Raman-Spektrometer	Online-Reinheitsprüfung	Renishaw inVia	532 nm, Auflösung 1 cm^{-1} , < 5 min
Kondensatrückgewinnungseinheit	Rückgewinnung von Restgas H_2O	Kundenspezifischer Edelstahlkondensator	5°C, Rückgewinnungsrate 90%, Kapazität 100 L/h
Umkehrosmose-Membrantrennanlage (RO)	Abwasserrecycling	Dow Filmtec RO	Porengröße 0,1 nm, Rückgewinnungsrate 95 %, 10 m^3/h
Heatpipe-Wärmetauscher	Abwärmerückgewinnung senkt den Energieverbrauch	Thermacore Anpassung	Wirkungsgrad 80 %, Temperaturbeständigkeit 1000°C, Leistung 50 kW



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Kapitel 7: Technische Herausforderungen und Lösungen für violettes Wolframoxid

7.1 Stabilitätskontrolle während der Synthese

7.1.1 Einfluss von Temperatur und Atmosphäre

Violettes Wolframoxid (VTO, $W_{18}O_{49}$) wird maßgeblich von Temperatur und Atmosphäre beeinflusst. Sein nichtstöchiometrisches Verhältnis ($O:W = 2,72$) und seine metastabile monokline Struktur (P2/m) erfordern eine präzise Kontrolle, um die Bildung von Verunreinigungen wie WO_2 oder WO_3 zu vermeiden. Der Hauptprozess ist die Wasserstoffreduktion ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$).

Einfluss der Temperatur

Eine Studie der Universität Tsinghua aus dem Jahr 2023 ergab, dass 700–950 °C der optimale Temperaturbereich für die VTO-Synthese ist. Unter 700 °C (z. B. 650 °C, H_2 20 l/min, 2 h) ist die Reduktion unzureichend, und WO_3 bleibt >20 % (XRD, Rigaku SmartLab, $2\theta = 23,1^\circ$); über 950 °C (z. B. 1000 °C) erzeugt eine Überreduktion WO_2 (> 15 %, $2\theta = 25,6^\circ$), und die VTO-Ausbeute sinkt auf 60 %. Der optimale Temperaturbereich liegt bei 850–900 °C, die VTO-Phasenreinheit liegt bei >95 %, und die Sauerstofflücken betragen 12 % (XPS, W 4f, 34,8 eV). Toshiba Japan setzte 2022 Gradientenheizung (800 °C 1 h, 900 °C 2 h, Rohrofen Carbolite Gero STF 16/450) ein, mit einer Ausbeute von 98 % und einer Chargenabweichung von <2 %. Temperaturschwankungen (± 10 °C) führen zu einer ungleichmäßigen Morphologie (SEM, JEOL JSM-7800F, Nanostablänge 200–600 nm). In einem industriellen Fall optimierte ein chinesisches Unternehmen 2023 einen Dreizonenofen (850–900–850 °C) mit einer VTO-Reinheit von 99,96 % und einer Ausbeute von >97 %.

Der Einfluss der Atmosphäre

Die H_2 -Konzentration und das Schutzgas (z. B. Argon) sind entscheidend. Ein Experiment der Chinesischen Akademie der Wissenschaften aus dem Jahr 2023 zeigte, dass bei einem H_2/Ar -Verhältnis von 2:1 (Gesamtdurchflussrate 30 l/min, 900 °C, 3 h) die Reinheit von VTO 99,95 % erreichte und die Verunreinigungsphase <1 % betrug. Bei zu hohem H_2 -Gehalt ($H_2/Ar = 5:1$) stieg der WO_2 -Gehalt auf 10 %; bei unzureichendem H_2 -Gehalt ($H_2/Ar = 1:2$) blieb der WO_3 -Gehalt bei 15 %. Im Jahr 2022 verwendete Fraunhofer in Deutschland gepulstes H_2 (10 s an, 5 s aus, Gesamtverbrauch 15 m³/kg), die H_2 -Nutzungsrate stieg um 20 %, und die VTO-Stabilitätskonstanz lag bei >98 % (XRD-Spitzenintensität). Der Wassergehalt (H_2O) muss auf <0,1 Vol.-% kontrolliert werden, sonst oxidiert die Oberfläche und bildet einen WO_3 -Film (Dicke 5–10 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20).

Lösung

- ① Präzise Temperaturregelung: Im Jahr 2023 verwendete KIST in Südkorea einen Dreizonenofen (Temperaturregelung ± 5 °C, Yokogawa UT55A) mit einer Chargenausbeute von >96 %.
 - ② Atmosphärenoptimierung: Im Jahr 2022 nutzte die University of California ein Online-Massenspektrometer (Pfeiffer OmniStar, Nachweisgrenze 0,01 Vol.-%), um H_2/Ar dynamisch anzupassen (2 : 1–3 : 1) und die Verunreinigungsphase betrug <0,5 %.
- 3 Katalysatorunterstützung: Im Jahr 2023 fügte ein chinesisches Unternehmen Ni ($Ni:W = 1:100$) hinzu,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

senkte die Temperatur auf 700 °C, erreichte eine Ausbeute von 92 % und reduzierte den Energieverbrauch um 25 %.

④ Rückkopplungskontrolle: Im Jahr 2022 führte ein japanisches Unternehmen eine KI-basierte Temperaturvorhersage (Genauigkeit ± 2 °C) ein, und die morphologische Abweichung betrug < 3 %.

7.1.2 Einheitlichkeit der Morphologie und Größe

Die Morphologie (Nanostäbe, Nadeln, Partikel) und Größengleichmäßigkeit von VTO wirken sich direkt auf die photokatalytische Leistung und die Energiespeicherleistung aus, die Synthese wird jedoch leicht durch Schwankungen bei Rohstoffen, Geräten und Prozessen gestört.

Herausforderungsanalyse

, dass die WO_3 -Partikelgrößenverteilung (10–50 μm) die Abweichung der VTO-Nanostäbe (200–800 nm, SEM) verursachte und die Gleichmäßigkeit < 80 % betrug. Die instabile Rotationsgeschwindigkeit des Drehrohrofens (3–5 U/min $\pm 0,5$) verstärkte die Agglomeration (die spezifische Oberfläche sank auf 50 m^2/g , BET, Micromeritics ASAP 2020). Im Jahr 2022 stellte ein japanisches Unternehmen fest, dass die H_2 -Flussschwankung (± 2 l/min) einen Unterschied im Durchmesser der Nanostäbe von 20–60 nm verursachte (TEM). Im Jahr 2023 berichtete das KIST in Südkorea, dass die Agglomeration der Rohstoffe (> 10 %) die Morphologie von Stäbchen zu Partikeln veränderte (Anteil < 60 %).

Einflussfaktoren

- ① Rohstoffeigenschaften: Eine zu große Partikelgröße ($> 50 \mu\text{m}$) oder Agglomeration beeinträchtigt die Gleichmäßigkeit der Reaktion erheblich. Im Jahr 2023 testete die Tsinghua-Universität WO_3 (D50 = 30 μm vs. 10 μm), und letzteres hatte eine Konsistenz von > 90 %.
2. Gerätedesign: Festbettreaktor (Durchmesser 0,5 m) mit ungleichmäßiger Luftströmung, VTO-Partikelgröße von 5 μm am Rand und 1 μm in der Mitte.
- 3 Prozessparameter: Der Temperaturgradient wurde nicht optimiert (850–900 °C) und die Morphologieviefalt nahm zu (stäbchenförmig < 50 %).

Lösung:

- ① Vorbehandlung des Rohmaterials: Im Jahr 2023 verwendete das Fraunhofer-Institut in Deutschland eine Nassmahlung (Ethanol, Kugel-Flüssigkeits-Verhältnis 5:1:2, Fritsch Pulverisette 5), Partikelgröße 10–15 μm , Gleichmäßigkeit > 95 %.
2. Geräteverbesserung: Im Jahr 2022 verwendete ein chinesisches Unternehmen ein Wirbelbett (Bühler-Wirbelbett, H_2 50 l/min), wodurch die Gleichmäßigkeit des Luftstroms um 30 % verbessert wurde, die VTO-Partikelgröße 1–2 μm betrug und die Abweichung < 10 % betrug.
- 3 Prozessoptimierung: Im Jahr 2023 verwendete das südkoreanische KIST duale Temperaturzonen (850 °C Rand, 900 °C Mitte), Nanostablänge 300–500 nm und Konsistenz > 92 %.
- ④ Online-Überwachung: Im Jahr 2022 verwendete Toshiba aus Japan Laserstreuung (Malvern Mastersizer 3000), um die Rotationsgeschwindigkeit und den H_2 -Fluss in Echtzeit anzupassen, und die Morphologieabweichung lag bei < 5 %.
- ⑤ Template-Methode: Im Jahr 2023 verwendete die University of California ein poröses Al_2O_3 -

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Template (Porendurchmesser 50 nm) und die Konsistenz des VTO-Nanostabdurchmessers lag bei >98 %.

7.2 Leistungsoptimierung

7.2.1 Verbesserte photokatalytische Effizienz

Die photokatalytische Leistung von VTO beruht auf seiner schmalen Bandlücke (2,4–2,6 eV) und Sauerstoffleerstellen, aber seine Effizienz (wie etwa Abbau von Methylenblau, <20 mg/ g· h) ist geringer als die von TiO₂ (>50 mg/ g· h) und muss optimiert werden, um seine Anwendung zu erweitern.

Herausforderungsanalyse

Im Jahr 2023 stellte die Tsinghua-Universität fest, dass die VTO-Lichtabsorption auf 400–500 nm (UV-Vis, Shimadzu UV-3600) begrenzt ist und die Nutzung sichtbaren Lichts <40 % beträgt. Sauerstoffleerstellen (10–12 %, XPS) reichen nicht aus, um Elektron-Loch-Paare einzufangen, und die spezifische Oberfläche (100–150 m²/g) ist geringer als die von Nano-TiO₂ (>200 m²/g). Im Jahr 2022 stellte das Fraunhofer-Institut in Deutschland fest, dass Oberflächendefekte ($W^{5+} / W^{6+} = 0,2$) leicht rekombinieren und die Quanteneffizienz <5 % beträgt. Im Jahr 2023 testete ein chinesisches Unternehmen, dass der Anteil der freiliegenden Kristallebenen (010) gering war (<30 %, XRD) und es nicht genügend photoaktive Stellen gab.

Optimierungsstrategie

- ① Morphologiekontrolle: Im Jahr 2023 verwendete die Chinesische Akademie der Wissenschaften die Solvothermalmethode (WCl₆, 200°C, 24 h) zur Herstellung von nadelförmigem VTO (Länge 500 nm) mit einer spezifischen Oberfläche von 180 m²/g, wobei die Photolysewassereffizienz um 30 % (0,5 mmol/ g· h) erhöht wurde.
2. Dotierungsänderung: Im Jahr 2022 dotierte das südkoreanische KIST N (N:W = 1:20, NH₃-Atmosphäre, 700 °C), die Bandlücke sank auf 2,2 eV, die Absorption von sichtbarem Licht betrug 60 % und die Abbaurate lag bei 25 mg/ g· h.
3. Verbundstruktur: Im Jahr 2023 hat ein japanisches Unternehmen VTO mit gC₃N₄ (Massenverhältnis 1:1) zusammengesetzt, und die Heteroverbindung reduzierte die Rekombination mit einer Effizienz von 35 mg/ g·h (Photostromdichte 1,2 mA/ cm², Keithley 2400).
- ④ Oberflächenmodifizierung: Im Jahr 2022 verwendete die University of California Pt-Nanopartikel (1 Gew.-%, Photoabscheidung), Elektroneneinfangsverstärkung und eine Abbaurate von 30 mg/ g· h.
- ⑤ Kristalloberflächentechnik: Im Jahr 2023 wird die Tsinghua-Universität das (010)-Oberflächenverhältnis auf 50 % anpassen (H₂-Impulsreduzierung) und die Effizienz auf 32 mg/ g· h steigern.

Industrielle Fälle

Im Jahr 2023 produzierte ein chinesisches Unternehmen N-VTO (500 kg/Charge) zur Abwasserbehandlung mit einer Effizienz von 28 mg/ g·h und einer Leistungsverbesserung von 40 %.

7.2.2 Verbesserte elektrochemische Leistung

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die elektrochemische Leistung von VTO in Superkondensatoren und Lithiumbatterien (z. B. spezifische Kapazität < 500 mAh /g) wird durch seine Leitfähigkeit (10^{-3} S/cm) und Zyklenstabilität (< 80 %, 1000-mal) begrenzt.

Herausforderungsanalyse

Im Jahr 2023 stellte die Chinesische Akademie der Wissenschaften fest, dass VTO-Nanostäbe (50 nm Durchmesser) einen hohen Innenwiderstand (20 Ω , EIS, Gamry Interface 1000) und einen niedrigen Li⁺-Diffusionskoeffizienten (10^{-12} cm²/s) aufweisen. Im Jahr 2022 entdeckte die japanische Toshiba, dass Sauerstoffleerstellen instabil sind und die Kapazität nach Zyklen (Laden und Entladen, Land CT2001A) um 25 % abnimmt. Im Jahr 2023 berichtete die südkoreanische KIST, dass der Korngrenzenwiderstand (>10 Ω) die Stromdichte begrenzt (<1 mA/cm²).

Optimierungsstrategie

① Nanoisierung: Im Jahr 2023 verwendete KIST in Südkorea ein Wirbelbett (900 °C, H₂ 50 l/min), um 1–2 μ m VTO mit einer spezifischen Oberfläche von 150 m²/g und einer spezifischen Kapazität von 600 mAh /g herzustellen.

② Kohlenstoffverbundwerkstoff: Im Jahr 2022 kombinierte die Tsinghua-Universität VTO mit Graphen (Massenverhältnis 4:1, Ultraschallverbundwerkstoff) mit einer Leitfähigkeit von 10 S/cm und einer Stabilität von >90 % (2000-fach).

3. Dotierung: Im Jahr 2023 wurde von Fraunhofer in Deutschland Co (Co :W = 1:50, 700 °C), Li⁺-Diffusionskoeffizient 10^{-10} cm²/s, spezifische Kapazität 650 mAh /g hergestellt.

④ Oberflächenbeschichtung: Im Jahr 2022 verwendete ein chinesisches Unternehmen Al₂O₃ (ALD, 5 nm) mit einer Kapazitätserhaltungsrate von 95 % (1000-fach).

⑤ Strukturoptimierung: Im Jahr 2023 verwendete ein japanisches Unternehmen poröses VTO (Porendurchmesser 10 nm, Template-Methode) und erhöhte die Stromdichte auf 2 mA/cm².

Industrielle Fälle

Im Jahr 2023 produzierte eine chinesische Fabrik Kohlenstoff-VTO (300 Tonnen pro Jahr) zur Verwendung in Superkondensatoren mit einer spezifischen Kapazität von 620 mAh /g und einer Leistungsverbesserung von 25 %.

7.3 Engpass bei der Industrialisierung

7.3.1 Gleichgewicht zwischen Produktionsumfang und Kosten

Die Industrialisierung von VTO erfordert ein Gleichgewicht zwischen Produktionsumfang und Kosten. Derzeit stehen Unternehmen mit einer Jahresproduktion von 500 Tonnen vor dem Problem, dass Effizienz und Marktnachfrage (> 1.000 Tonnen/Jahr) nicht zueinander passen.

Herausforderungsanalyse

Im Jahr 2023 schätzte ein chinesisches Unternehmen den Energieverbrauch für die Ofenreduktion auf 3 kWh/kg, was 30 % der Kosten ausmacht. Die Abschreibung der Ausrüstung (Ofen > 5000 h, entspricht

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

etwa 10 % der Gesamtinvestition) und die Rohstoffe (WO_3 , hohe Reinheit erforderlich) trieben die Stückkosten in die Höhe. Im Jahr 2022 stellte Toshiba Japan fest, dass der Energieverbrauch pro Einheit nur um 10 % sank, als die Menge von 100 kg/Charge auf 500 kg/Charge erhöht wurde, was nicht wirtschaftlich genug war. Im Jahr 2023 berichtete CTIA GROUP LTD, dass die Kosten für die WO_3 -Vorbehandlung (Hydrometallurgie) 20 % der Rohstoffkosten ausmachten, was die Skalenvorteile einschränkte.

Lösung

- ① Prozessoptimierung: Im Jahr 2023 nutzte das südkoreanische KIST eine Ni-Katalyse (700 °C), wodurch der Energieverbrauch auf 2 kWh/kg gesenkt wurde, bei einer Ausbeute von 92 %.
2. Modernisierung der Ausrüstung: Im Jahr 2022 setzte das deutsche Fraunhofer-Institut einen Durchlaufofen (automatische Beschickung und Entladung) mit einer Einzelchargenleistung von 1.000 kg und einer Reduzierung des Energieverbrauchs um 20 % ein.
3. Rohstoffrecycling: Im Jahr 2023 recycelte ein chinesisches Unternehmen Wolframschrott (WO_3 -Gehalt 80 %) und senkte so die Rohstoffkosten um etwa 30 %.
- ④ Marktverknüpfung: Im Jahr 2022 kooperierte ein US-Unternehmen mit einem Batteriehersteller, um eine Nachfrage von 2.000 Tonnen/Jahr zu sichern, und der Skaleneffekt steigerte die Effizienz um 15 %.
- ⑤ Modulare Produktion: Im Jahr 2023 entwickelte ein japanisches Unternehmen einen kleinen Ofen (50 kg/Charge) mit flexibler Anpassung der Produktionsleistung und Stückkostenschwankungen von <5 %.

7.3.2 Umweltvorschriften und deren Einhaltung

Die VTO-Produktion muss die EU-REACH-Verordnung, die chinesische GB 30526-2014 und andere Vorschriften einhalten, die Abgase (H_2O , H_2), Abfallflüssigkeiten (HCl) und CO_2 -Emissionen betreffen.

Herausforderungsanalyse

Im Jahr 2023 hat eine chinesische Fabrik einen H_2O -Abgasgehalt von 10 g/m³ und H_2 < 0,1 Vol.-% gemessen, sodass eine Kondensationsrückgewinnung erforderlich war (Energieverbrauch 0,5 kWh/m³). Die Neutralisationskosten für Beizabfälle (HCl, 1000 Tonnen/Jahr) sind hoch (es werden große Mengen NaOH verwendet). Im Jahr 2022 berechnete das Fraunhofer-Institut in Deutschland einen CO_2 -Ausstoß von 1,5 kg/kg VTO, was zusätzliche Compliance-Gebühren erforderlich macht. Im Jahr 2023 stellte das KIST in Südkorea fest, dass die Häufigkeit der Abgastests (zweimal im Monat) die Betriebsbelastung erhöhte.

Lösung

- ① Abgasbehandlung: Im Jahr 2023 verwendete ein japanisches Unternehmen eine Kondensationsvorrichtung (5 °C, Rückgewinnungsrate 90 %), um H_2O auf 1 g/m³ zu reduzieren.
- 2 Recycling von Abfallflüssigkeiten: Im Jahr 2022 verwendete ein chinesisches Unternehmen eine RO-Membran (Dow Filmtec, Rückgewinnungsrate 95 %) und die Wasserwiederverwendungsrate lag bei >90 %.
- 3 Grüne Energie: Im Jahr 2023 wird die Tsinghua-Universität ihre Stromversorgung über Photovoltaik

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sicherstellen und so den CO₂-Ausstoß um 20 % senken.

- ④ Regulatorische Zertifizierung: Im Jahr 2022 hat das südkoreanische KIST die ISO 14001-Zertifizierung bestanden und die Compliance-Prozesse um 10 % optimiert.
- ⑤ Emissionsfreie Technologie: Im Jahr 2023 wird die University of California, USA, ein Pilotprojekt zur H₂-Zirkulation (Elektrolyse-Regeneration) durchführen, wodurch die Abgasemissionen auf <0,01 Vol.-% reduziert werden.

7.4 Zukünftige Entwicklungsrichtung

7.4.1 Neues Syntheseverfahren

Das neue Syntheseverfahren zielt darauf ab, die Effizienz zu verbessern, den Energieverbrauch und die Umweltbelastung zu senken und die Grenzen herkömmlicher Wasserstoffreduktionsmethoden zu überwinden.

Entwicklungstrend

① Niedertemperatur-Plasma-Methode

Im Jahr 2023 nutzte die University of California Mikrowellenplasma (300 W, Ar / H₂, 500 °C) mit einer Ausbeute von 90 %, einer Partikelgröße von 10–20 nm und einem Energieverbrauch von 5 kWh/kg. Der Prozessablauf umfasst die Gasphasenreduktion von WO₃-Pulver in der Plasmakammer (Reaktionszeit 20 min), und als Ausrüstung diente ein PlasmaChem PL-500 (Leistung 500 W). Die Vorteile liegen in der niedrigen Temperatur, der hohen Geschwindigkeit und der feinen Morphologie; die Herausforderungen liegen in den hohen Gerätekosten und der Schwierigkeit der Skalierung.

② Biosynthese

Im Jahr 2022 verwendete die Chinesische Akademie der Wissenschaften sulfatreduzierende Bakterien (37 °C, 72 h, anaerober Tank) mit WO₄²⁻ als Vorläufer mit einer Ausbeute von 85 % und nahezu null CO₂-Emissionen. Das Verfahren basiert auf mikrobiellem Stoffwechsel zur Herstellung von Nanopartikeln (50 nm, TEM). Der Vorteil liegt in der Umweltfreundlichkeit, der Nachteil jedoch im langen Zyklus.

3 Elektrochemische Methode

Im Jahr 2023 verwendete Fraunhofer in Deutschland Elektrolyse (WO₄²⁻, 2 V, 25 °C, Elektrolysezelle 10 l). Der Nanostabanteil lag bei >95 %, und der Energieverbrauch betrug <1 kWh/kg. Der Prozess basierte auf einer Wärmebehandlung nach der galvanischen Abscheidung (500 °C, 1 h). Der Vorteil lag in der niedrigen Temperatur und der hohen Effizienz. Die Herausforderung bestand in der Elektrodenlebensdauer (<1000 h).

Ausblick

Nach 2025 könnten Niedertemperaturprozesse die VTO-Produktionskapazität deutlich steigern. Löst das Niedertemperatur-Plasmaverfahren das Scale-up-Problem (die Reaktorkapazität soll auf 100 Liter steigen), kann die Jahresproduktion Tausende von Tonnen erreichen, und der Energieverbrauch pro Einheit dürfte im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren auf 50 % sinken. Optimierte Biosynthese den Stamm (Ausbeute > 95 %) und erreicht eine kontinuierliche Fermentation (Reaktionszeit < 24 h),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

wird dies zu einem Modell für grüne Produktion mit einem jährlichen Produktionspotenzial von Hunderten von Tonnen. Verbessert das elektrochemische Verfahren das Elektrodenmaterial (z. B. graphenbasiert, Lebensdauer > 5000 h), ist eine kostengünstige Massenproduktion (> 1000 kg/Charge) möglich, was die Anwendung von VTO im Bereich der Energiespeicherung fördert. Technologischer Fortschritt in Kombination mit politischer Unterstützung (z. B. Ziele der CO₂-Neutralität) dürften bis 2030 mehr als 30 % der neuen Verfahren ausmachen und so Energieverbrauch und Emissionen deutlich senken.

7.4.2 Multifunktionale Verbundwerkstoffe

Die Kombination von VTO mit anderen Materialien kann seine optoelektronischen, Energiespeicher- und Sensoranwendungen erweitern und seine Multifunktionalität verbessern.

Entwicklungstrend

- ① VTO- TiO₂ : Zusammengesetzt von einem japanischen Unternehmen im Jahr 2023 (Massenverhältnis 1:2, Ultraschallmischung), photokatalytische Effizienz 50 mg/ g·h (Abbau von Methylenblau). Der Prozess ist eine gemeinsame Ausfällung von VTO-Nanostäben und TiO₂ -Nanopartikeln (kalziniert bei 500 °C), die Bandlücke ist auf 2,3 eV optimiert und die Absorption von sichtbarem Licht beträgt >70 %.
- ② VTO- MXene : Hergestellt von der Tsinghua-Universität im Jahr 2022 (Massenverhältnis 1:1, hydrothermale Methode, 180 °C, 12 h), spezifische Kapazität 800 mAh /g, Leitfähigkeit 50 S/cm. MXene (Ti₃C₂) bietet ein hochleitfähiges Substrat, VTO verbessert die Lithiumspeicherplätze und die Zyklenstabilität beträgt >92 % (3000-mal).

3 VTO-Polymer: Im Jahr 2023 entwickelte KIST in Südkorea eine flexible Elektrode (VTO und PEDOT:PSS , Massenverhältnis 3:1, Spin-Coating-Verfahren) mit einer Kapazitätserhaltungsrate von >95 % (5000-fach) und Flexibilität (Biegeradius <5 mm).

Ausblick

Ab 2025 dürften VTO-Verbundwerkstoffe das Marktwachstum ankurbeln. Optimierte VTO- TiO₂ die Grenzflächenbindung (Heterojunction-Effizienz > 80 %), kann die photokatalytische Effizienz 60 mg/ g/ h übersteigen . Das Material kann in der Abwasser- und Luftreinigung eingesetzt werden, wobei der jährliche Bedarf voraussichtlich auf 500 Tonnen steigen wird. Wird VTO- MXene in großem Maßstab hergestellt (> 1000 kg/Charge, z. B. in einem kontinuierlichen hydrothermalen Reaktor), kann die spezifische Kapazität 1000 mAh /g erreichen und so den Bedarf an Elektrofahrzeugbatterien decken (Marktgröße > 100.000 Tonnen/Jahr). Wenn VTO-Polymer tragbare Geräte entwickelt (wie etwa flexible Sensoren mit einer Reaktionszeit von <1 s), wird das Anwendungsfeld auf medizinische und intelligente Textilien ausgeweitet und der Marktanteil könnte bis 2030 20 % erreichen. Fortschritte in der Verbundwerkstofftechnologie (wie etwa KI-Designschnittstellen mit einer Genauigkeit von >95 %) werden die Durchdringung von VTO in den Bereichen neue Energie und intelligente Fertigung beschleunigen und die Anwendungswachstumsrate dürfte in den nächsten fünf Jahren 30 % übersteigen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Anhang A: Glossar der mit violetter Wolframoxid verbundenen Begriffe

Das folgende Glossar enthält Stichwörter zu violetter Wolframoxid (VTO, $W_{18}O_{49}$) sowie dessen Herstellung, Nachweis und Anwendung. Es enthält chinesische, englische, japanische und koreanische Übersetzungen und ist alphabetisch nach englischen Begriffen geordnet.

chinesisch	Englisch	japanisch	Koreanisch
Beizen	Säurewäsche	Beizen	2
Adsorptionsleistung	Adsorptionseigenschaft	Adsorptionsleistung	흡착 능
Rasterkraftmikroskopie	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	Rasterkraftmikroskop (AFM)	2 AFM
Spezifische Oberfläche	BET-Oberfläche	BET-spezifische Oberfläche	WETTE 2
Biosynthese	Biosynthese	Biosynthese	물 Koreanisch
Katalysator	Katalysator	Katalysator	매
Kohlenstoffverbundwerkstoff	Kohlenstoffverbundwerkstoff	Karbon- Verbundwerkstoffe	탄소 복합재
Kostenoptimierung	Kostenoptimierung	Kostenoptimierung	2 2
Elektrische Leitfähigkeit	Leitfähigkeit	Leitfähigkeit	2
Galvanische Abscheidung	Galvanische Abscheidung	Galvanisieren	전착
Elektrochemische Impedanzspektroskopie	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	Elektrochemische Spektroskopie (EIS)	2. 2 EIS
Elektrochemische Leistung	Elektrochemische Eigenschaften	Elektrochemische Eigenschaften	Der beste 특성
Elektrolyse	Elektrolyse	Elektrolyse	해법
Elektrochrom	Elektrochromie	エレクトロクロミズム	2
Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)	プラズマ Enhanced Phase Chemical Growth (PECVD)	플라즈마 강화 화학

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

chinesisch	Englisch	japanisch	Koreanisch
			기상 PECVD
Plasmamethode	Plasma-Methode	Plasmamethode	플라즈마 법
Abgasbehandlung	Abgasnachbehandlung	Gasaufbereitung	2 2
Abfallflüssigkeitszirkulation	Abwasserrecycling	Abfallflüssigkeit Lysikru	폐수 2
Pulverpartikelgröße	Pulverpartikelgröße	Pulverpartikelgröße	분말 2 크기
Verbundwerkstoffe	Verbundwerkstoff	Verbundwerkstoffe	복합 료
Hochtemperaturresten	Hochtemperaturkalzinierung	Hochtemperaturbrennen	고온 소성
Photokatalytische Effizienz	Photokatalytische Effizienz	Photokatalysator- Effizienz	광촉매 Ho
Optische Eigenschaften	Optische Eigenschaften	Optische Eigenschaften	Koreanisch 특성
Photolyse von Wasser	Photokatalytische Wasserspaltung	Photokatalytische Wasserspaltung	광촉매 물 분해
Prozessoptimierung	Prozessoptimierung	Prozessoptimierung	공정 2
Industrielle Produktion	Industrielle Produktion	Industrielle Produktion	2 생산
Festkörperreaktion	Festkörperreaktion	Solide Opposition	고상 2
Festelektrolyt	Festelektrolyt	Festelektrolyt	고체 2.
Sauerstoffgehalt	Sauerstoffgehalt	Säuregehalt	산소 함량

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

chinesisch	Englisch	japanisch	Koreanisch
Umweltvorschriften	Umweltvorschriften	Umweltvorschriften	환경 규제
Recycling	Recycling	Live	2
Chemische Gasphasenabscheidung	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	화학 기상 Herz- Kreislauf- Erkrankung en
Chemische Reinigung	Chemische Reinigung	Chemische Raffination	화학 정제
Syntheseprozess	Syntheseprozess	Synthetische Produkte	Koreanisch 공정
Infrarotspektroskopie	Infrarotspektroskopie (IR)	Infrarotspektroskopie (IR)	적외선 IR (IR)
Reduktionsmittel	Reduktionsmittel	Reduktionsmittel	환원제
Wasserstoffreduktionsmethode	Wasserstoffreduktionsmethode	Wasserstoffreduktionsmethode	2 환원법
Mechanismusanalyse	Mechanismusanalyse	Mechanismusanalyse	2 분석
Laser-Partikelgrößenanalyse	Laser-Partikelgrößenanalyse	Reser- Partikelgrößenanalyse	2 도 분석
Kristallstruktur	Kristallstruktur	Kristallstruktur	결정 구조
Kristalloberflächentechnik	Crystal Facet Engineering	Kristallographische Oberflächentechnik	결정면 공학
Gleichmäßigkeit	Gleichmäßigkeit	Homogenität	균일성
Wirbelschicht	Wirbelschicht	Strömungsschicht	2
Lithiumbatterie	Lithiumbatterie	Lithiumbatterie	리튬

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

chinesisch	Englisch	japanisch	Koreanisch
			배터리
Lithiumionendiffusion	Lithium-Ionen-Diffusion	Lithiumionendiffusion	리튬 이온 확산
Grüne Produktion	Grüne Produktion	Grüne Produktion	2 생산
Muffelofen	Muffelofen	Muffelofen	머플로
Nanostäbe	Nanostab	Nanolodo	나노막대
Nano	Nanonisierung	Nano	나노화
Nanopartikel	Nanopartikel	Nanopartikel	나노입자
Energiebandlücke	Bandlücke	Bandlücke	밴드 갭
Energieverbrauch	Energieverbrauch	Energieverbrauch	2 비
Umkehrosrose	Umkehrosrose (RO)	Umkehrosrose (RO)	Koreanisch (RO)
Sauerstoff-Leerstellen	Sauerstoffleerstelle	Sauerstoffmangel	산소 공공
Sauerstofffluss	Sauerstoffflussrate	Sauerstofffluss	산소 량
Vorverarbeitung	Vorbereitung	Vorverarbeitung	Liebe
Atmosphärenkontrolle	Atmosphärenkontrolle	Kontrolle des inneren Qi	2 2
Thermische Zersetzungsmethode	Thermische Zersetzung	Thermische Zersetzungsmethode	췌 분해법
Thermodynamische Analyse	Thermodynamische Analyse	Thermodynamische Analyse	2 분석
Solvothermale Methode	Solvothermale Methode	Lösungsmittelthermische Methode	2 합성법
Produktionsmaßstab	Produktionsmaßstab	Produktionsmaßstab	생산 모

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

chinesisch	Englisch	japanisch	Koreanisch
Hydrometallurgie	Hydrometallurgie	Hydrometallurgie	습식 2
Nassmahlen	Nassmahlen	Nasspulverisierung	습식 분쇄
Rasterelektronenmikroskopie	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Rasterelektronenmikroskop (REM)	2 2 SEM
Screening	Sieben	Sieb	2
Stabilitätskontrolle	Stabilitätskontrolle	Stabilitätskontrolle	안정성 2
Transmissionselektronenmikroskopie	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	Durch Elektronenmikroskop (TEM)	투과 2 TEM
Temperaturgradient	Temperaturgradient	Temperaturanpassung	도 배
Reinigungstechnologie	Reinigungstechnologie	Raffinerietechnologie	정제 Bewertung
Wolframpulver	Wolframpulver	Tungsten -Pulver	텅스텐 분말
Wolframkonzentrat	Wolframkonzentrat	Raffiniertes Mineral von Tungsten	텅스텐 정광
Morphologiekontrolle	Morphologiekontrolle	Formularsteuerung	형태 2
Zyklische Stabilität	Fahrradstabilität	Zyklusfestigkeit	사이클 2
Drehrohrofen	Drehrohrofen	Huihuan- Ofen	회전 가마
Qualitätsprüfung	Qualitätsprüfung	Qualitätsprüfung	품질 검사
Intelligente Fenster	Intelligentes Fenster	Smator	스마트 창
Sensor	Sensor	Zentaur	센서

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

chinesisch	Englisch	japanisch	Koreanisch
UV-Vis-Spektroskopie	UV-Vis-Spektroskopie (UV-Vis)	Ultraviolett-sichtbare Spektroskopie (UV-Vis)	Das Beste - Das Beste UV -Vis
Superkondensatoren	Superkondensator	Supercare Pashta	Das Schönste
Ammoniumwolframat	Ammoniumwolframat	タングステンアンモニウム	텡스텐산 모늄
Wolframsäure	Wolframsäure	Tangustensäure	텡스텐산
Wolframdraht	Wolframdraht	タングステンワイヤー	텡스텐 2
Anorganische Chemie	Anorganische Chemie	Anorganische Chemie	무기 화학
Röntgenbeugung	Röntgenbeugung (XRD)	Röntgenbeugung (XRD)	X XRD
Wolframoxid	Wolframoxid	Versauerung Tangusten	산화 텡스텐
Redoxreaktion	Redoxreaktion	Säurereduktionsreaktion	산화 환원 2
Sauerstoffatmosphäre	Sauerstoffatmosphäre	Sauerstoffatmosphäre	산소 2
Abwärmerückgewinnung	Abwärmerückgewinnung	Wärmerückgewinnung	폐열 회수
Online-Überwachung	Online-Überwachung	オンラインモニタリング	2 모니터링
Vakuumofen	Vakuumofen	Vakuum Opon	2 2
Violettes Wolframoxid	Violettes Wolframoxid	Lila angesäuertes Polyester	자색 산화 텡스텐
Entfernung von Verunreinigungen	Entfernung von Verunreinigungen	Entfernung von Verunreinigungen	2 제거

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Anhang B: Versuchsprotokoll zur Herstellung von violetterm Wolframoxid

Beispiele für Labor- und Industrieprozesse

violettes Wolframoxid (VTO, $W_{18}O_{49}$), die sich für Forschung im kleinen Maßstab bzw. für die Produktion im großen Maßstab eignen. Die Protokolle umfassen Zweck, Prinzip, erforderliche Materialien und Ausrüstung, detaillierte Schritte, Vorsichtsmaßnahmen und Ergebnisanalyse.

B.1 Laborvorbereitungsprotokoll

Zweck

Bereiten Sie hochreines violettes Wolframoxid (VTO) unter Laborbedingungen vor, kontrollieren Sie seine Morphologie (Nanostäbe) und Sauerstoffleerstellen, überprüfen Sie die Durchführbarkeit des Wasserstoffreduktionsprozesses und stellen Sie Proben für Leistungstests bereit.

Experimentelles Prinzip

Basierend auf der Wasserstoffreduktionsmethode wird Wolframoxid (WO_3) bei einer bestimmten Temperatur und H_2 -Atmosphäre teilweise zu VTO reduziert ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$). Durch genaue Kontrolle der Temperatur (850–900 °C) und Atmosphäre (H_2/Ar -Mischgas) werden die VTO-Phasenreinheit (>95 %) und die Nanostabmorphologie (Durchmesser 30–50 nm, Länge 300–500 nm) sichergestellt.

Materialien und Ausrüstung

Material:

Hochreines Wolframoxid (WO_3 , Reinheit >99,95 %, Partikelgröße 20–30 μm , Sigma-Aldrich)

Wasserstoff (H_2 , Reinheit >99,99 %, Air Products)

Argon (Ar, Reinheit >99,999 %, Messer)

Deionisiertes Wasser (spezifischer Widerstand > 18 $M\Omega \cdot cm$, selbstgemacht)

Ausrüstung:

Rohröfen (Carbolite Gero STF 16/450, Temperaturbeständigkeit 1600°C, Durchmesser 50 mm, Länge 600 mm)

Gasdurchflussmesser (Alicat Scientific, Genauigkeit $\pm 0,1$ l/min)

Keramikschißchen (Al_2O_3 , 10 mL, CoorsTek)

Vakuumpumpe (Saugvermögen 10 m^3/h , 10^{-2} Pa)

Analysenwaage (Mettler Toledo, Genauigkeit 0,1 mg)

Röntgendiffraktometer (XRD, Rigaku SmartLab, Cu $K\alpha$)

Rasterelektronenmikroskop (SEM, JEOL JSM-7800F)

Verfahren

Wiegen und Laden von Rohmaterial:

α -Pulver mithilfe einer Analysenwaage aufwiegen, in ein Keramikschißchen geben und gleichmäßig verteilen (Dicke < 5 mm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Vorbereitung der Ausrüstung:

Platzieren Sie das Keramikschißchen in der Mitte des Rohrofens und schließen Sie die H₂- und Argon-Gasleitungen an, um die Abdichtung sicherzustellen.

Verwenden Sie eine Vakuumpumpe, um die Luft im Ofen auf 10⁻² Pa zu evakuieren, und spülen Sie ihn dann 10 Minuten lang mit Argon (2 l/min).

Erhitzen und Reduzieren:

Stellen Sie die Ofentemperatur auf 850 °C ein (Heizrate 10 °C/min) und halten Sie die Temperatur konstant.

H₂/ Ar -Mischgas (H₂ 0,6 l/min, Ar 1,4 l/min, Gesamtdurchflussrate 2 l/min) wurde eingeleitet und 3 Stunden lang aufrechterhalten.

Kühlung und Sammlung:

Schalten Sie H₂ aus und leiten Sie Argon (2 l/min) durch, um auf Raumtemperatur abzukühlen (Kühlrate 5 °C/min).

Das Keramikschißchen wurde entfernt, das violette Pulver (VTO) gesammelt, gewogen und die Ausbeute aufgezeichnet.

Charakterisierungsanalyse:

Die Phasenzusammensetzung wurde mittels XRD ($2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, Schrittweite 0,02°) untersucht.

Die Morphologie und Größe wurden mittels SEM beobachtet.

Vorsichtsmaßnahmen

Stellen Sie sicher, dass die H₂-Flussrate stabil ist (Schwankung <0,1 l/min), um eine Überreduktion zur Erzeugung von WO₂ zu vermeiden .

Tragen Sie während des Betriebs Schutzhandschuhe und eine Schutzbrille, um Verbrennungen durch hohe Temperaturen oder das Einatmen von Staub zu vermeiden.

H₂, bevor der Ofen abkühlt, um eine Explosionsgefahr zu vermeiden.

Überprüfen Sie die Dichtheit der Rohrleitung, um das Eindringen von Sauerstoff und die Bildung von WO₃- Rückständen zu verhindern.

Ergebnisanalyse

Ausbeute: ca. 4,8 g (theoretische Ausbeute 96 %), tatsächliche Ausbeute >95 %.

Phasenreinheit: XRD zeigt VTO-Hauptpeak ($2\theta = 23,5^\circ$), keine offensichtlichen WO₃ ($2\theta = 23,1^\circ$) oder WO₂ ($2\theta = 25,6^\circ$) Verunreinigungspeaks, Reinheit >95 %.

Morphologie: SEM bestätigte die Nanostabstruktur (30–50 nm Durchmesser, 300–500 nm Länge) mit einer Homogenität von >90 %.

B.2 Industrielles Vorbereitungsschema

Zweck

Violettes Wolframoxid (VTO) kann unter industriellen Bedingungen in großem Maßstab mit hoher

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ausbeute (> 95 %), hoher Reinheit (> 99,95 %) und Konsistenz hergestellt werden, um den Anforderungen kommerzieller Anwendungen (wie Lithiumbatterien und Superkondensatoren) gerecht zu werden.

Experimentelles Prinzip

Mit der Drehrohren-Wasserstoffreduktionsmethode wird WO_3 bei hohen Temperaturen (850-950°C) und in H_2 / Ar kontinuierlich zu VTO reduziert. Atmosphäre. Durch Optimierung der Zufuhrrate, Rotationsgeschwindigkeit und Atmosphäre werden die Morphologie der Nanostäbe (Durchmesser 30–50 nm, Länge 300–500 nm) und Sauerstoffleerstellen (10–12 %) kontrolliert und eine Rückgewinnung des Abgases erreicht.

Materialien und Ausrüstung

Material:

Hochreines Wolframoxid (WO_3 , Reinheit > 99,95 %, Partikelgröße 20–30 μm , gereinigt aus der Hunan Shizhuyuan- Mine)

Wasserstoff (H_2 , Reinheit >99,99 %, Industriegasflasche, Air Products)

Argon (Ar , Reinheit >99,999 %, Industriegasflasche, Messer)

Deionisiertes Wasser (spezifischer Widerstand > 18 $M\Omega \cdot cm$, selbstgemacht)

Nickelkatalysator (Ni, Reinheit >99,9 %, Ni:W = 1:100, Alfa Aesar)

Ausrüstung:

Drehrohren (Durchmesser 1,5 m, Länge 10 m, Leistung 100 kW, Zhengzhou Refractory Material Factory)

Zuführsystem (Schneckenförderer, 10 kg/h)

Gasfluss-Kontrollsystem (Genauigkeit $\pm 0,5$ l/min, Yokogawa)

Abgaskondensationsgerät (5°C, Rückgewinnungsrate 90%, Edelstahl)

Elektronische Waage (Präzision 0,1 g, Sartorius)

Röntgendiffraktometer (XRD, Panalytical X'Pert Pro)

Rasterelektronenmikroskopie (SEM, Hitachi S-4800)

Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer (ICP-MS, Agilent 7900)

Verfahren

Rohstoffaufbereitung:

50 kg WO_3 abwiegen, 0,5 kg Ni-Katalysator (Ni:W = 1:100) hinzufügen und gut vermischen (Mischer, 300 U/min, 30 Min.).

Die Mischung wurde in einen Zufuhrbehälter gegeben, wobei auf eine gleichmäßige Partikelgröße (<50 μm , Sieb 200 Maschen) geachtet wurde.

Vorwärmen der Geräte und Einstellung der Atmosphäre:

Starten Sie den Drehrohren und heizen Sie ihn bei einer Geschwindigkeit von 3 U/min auf 850 °C (Heizrate 5 °C/min).

mit Argon (20 l/min) für 30 Minuten, um Sauerstoff auszuschließen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Reduktionsreaktion:

Die Zufuhrate wurde auf 10 kg/h eingestellt und ein H₂/ Ar -Mischgas wurde eingeführt (H₂ 20 l/min, Ar 10 l/min, Gesamtdurchflussrate 30 l/min).

Halten Sie die Temperatur der drei Zonen des Ofens (850 °C – 900 °C – 850 °C) bei einer Verweilzeit von 3 Stunden aufrecht.

Abgasbehandlung und Produktsammlung:

Das Restgas (H₂ O) wurde durch einen Kondensator (5 °C, Durchflussrate 100 l/h) zurückgewonnen und die H₂-Konzentration überwacht (<0,1 Vol.-%).

Schalten Sie H₂ aus , leiten Sie Argon (20 l/min) durch, um auf Raumtemperatur abzukühlen, und sammeln Sie VTO (ungefähr 48 kg in einer einzigen Charge).

Qualitätsprüfung:

Die Phasenreinheit wurde mittels XRD (2θ = 23,5° als Hauptpeak) überprüft.

Die Morphologie wurde mittels SEM analysiert (Nanostab-Verhältnis > 90 %).

Verunreinigungen wurden mittels ICP-MS nachgewiesen (Fe <10 ppm, Mo <5 ppm).

Vorsichtsmaßnahmen

Stellen Sie sicher, dass die Ofengeschwindigkeit stabil ist (3–5 U/min), um Materialansammlungen oder eine ungleichmäßige Morphologie zu vermeiden.

Überprüfen Sie regelmäßig die Abgasemissionen (H₂ < 0,1 Vol.-%, H₂O < 1 g/m³) , um die Umweltschutzstandards (GB 30526-2014) einzuhalten.

Die Bediener müssen Schutzkleidung tragen und mit H₂-Leckmeldern ausgestattet sein.

Der Katalysator ist gleichmäßig verteilt, um eine lokale Überreduktion zu verhindern.

Ergebnisanalyse

Ausbeute: 48 kg pro Charge (theoretische Ausbeute 96 %), tatsächliche Ausbeute >95 %.

Phasenreinheit: XRD bestätigte, dass die Reinheit von VTO >99,95 % beträgt, ohne WO₃- oder WO₂-Verunreinigungsphase (<0,5 %).

Morphologie: SEM zeigte Nanostäbe (30–50 nm Durchmesser, 300–500 nm Länge) mit >95 % Konsistenz.

Verunreinigungen: ICP-MS hat 8 ppm Fe und 3 ppm Mo nachgewiesen, entsprechend den Industriestandards (YS/T 1090-2015).

Energieverbrauch: ca. 2 kWh/kg (Ni-Katalysatoroptimierung), H₂O-Rückgewinnungsrate im Abgas 90 %.

B.3 Vergleichstabelle von Labor- und Industrie-Präparationslösungen

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Inhalte der Labor- und Industrievorbereitungsschemata zusammengefasst, um einen einfachen Vergleich und eine einfache Bezugnahme zu ermöglichen.

Projekt	Laborvorbereitungsprotokoll	Industrielle Aufbereitungslösungen
Zweck	Überprüfen Sie den Prozess und	Großserienproduktion von hochreinem

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Projekt	Laborvorbereitungsprotokoll	Industrielle Aufbereitungslösungen
	bereiten Sie hochreines VTO für Leistungstests vor	VTO für kommerzielle Anwendungen
Prinzip	Ar zu VTO reduziert	Kontinuierliche Reduktion von WO ₃ zu VTO unter H ₂ / Ar , Ni-Katalysoptimierung
Rohstoff	WO ₃ (5 g, Reinheit >99,95 %), H ₂ , Ar	WO ₃ (50 kg, Reinheit >99,95 %), H ₂ , Ar , Ni-Katalysator
Ausrüstung	Rohröfen, Keramikschieffchen, Durchflussmesser, Vakuumpumpe, XRD, SEM	Drehrohröfen, Zuführsystem, Durchflussregelung, Kondensationseinheit, XRD, SEM, ICP-MS
Prozessparameter	850°C, H ₂ / Ar = 0,6/1,4 L/min, 3 h	850-900°C, H ₂ / Ar = 20/10 L/min, 10 kg/h, 3 h
Formkontrolle	Nanostäbe (30–50 nm Durchmesser, 300–500 nm Länge)	Nanostäbe (30–50 nm Durchmesser, 300–500 nm Länge)
Ertrag	>95 % (4,8 g)	>95 % (48 kg/Charge)
Phasenreinheit	>95 % (XRD, keine offensichtlichen Verunreinigungen)	>99,95 % (XRD, Verunreinigungsphase <0,5 %)
Verunreinigungen	Nicht erkannt	Fe <10 ppm, Mo <5 ppm (ICP-MS)
Energieverbrauch	Nicht gemessen (ca. 0,5-1 kWh/kg)	2 kWh/kg (Ni-Katalysatoroptimierung)
Umweltmaßnahmen	Keine Abgasnachbehandlung	H ₂ O-Rückgewinnungsrate im Abgas 90 %
Vorsichtsmaßnahmen	H ₂ stabiler Durchfluss, Dichtheit, Sicherheitsschutz	Stabile Geschwindigkeit, Abgasemission, sicheres H ₂ , gleichmäßiger Katalysator

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Anhang C: Liste der Patente im Zusammenhang mit violetterm Wolframoxid

Patentnummer, Titel und Zusammenfassung

violettes Wolframoxid (VTO, $W_{18}O_{49}$), einschließlich Patentnummern, Titeln und Zusammenfassungen, aus Quellen wie China, den Vereinigten Staaten, international (WIPO), Europa, Japan, Südkorea usw., sortiert nach Patentnummer.

Patentnummer	Titel	Zusammenfassung
CN1830812A	Wolframoxid-Mikronrohr und seine Herstellungsmethode	Eine hexagonal symmetrische Wolframoxid-Mikroröhre mit einem Durchmesser von 1–6 μm und einer Länge von 5–10 μm . Ein Wolframsubstrat und Wasser werden in eine Reaktionskammer gegeben, ein Schutzgas mit 0,35–0,45 MPa eingeleitet und 30–45 Minuten lang auf 1100–1300 °C erhitzt. Auf dem Substrat werden $WO_3 \cdot xH_2O$ -Mikroröhren gebildet, die nach dem Abkühlen h- WO_3 -Mikroröhren bilden. Geeignet für Gassensoren und optoelektronische Anwendungen. (Hinweis: Es handelt sich um Wolframoxid-Mikrostrukturen, die möglicherweise mit der Morphologie von VTO verwandt sind.)
CN101830511A	Herstellungsverfahren für Nano-Wolframoxidpulver	Aus Ammoniumwolframat als Rohstoff wird nanoskaliges Wolframoxidpulver unter kontrollierten H_2 -Reduktionsbedingungen (Temperatur 800–1000 °C) hergestellt. Das Produkt weist eine hohe spezifische Oberfläche auf und eignet sich für Photokatalysatoren und Energiespeichermaterialien. (Hinweis: VTO ist nicht spezifiziert, aber der Reduktionsprozess kann WO_2 erzeugen.)
CN102910683A	Herstellungsverfahren für Wolframoxid-Nanodrähte	Mit WO_3 als Vorläufer werden Wolframoxid-Nanodrähte bei 700–900 °C durch Dampfabscheidung oder thermisches Lösungsmittelverfahren reduziert. Das Produkt wird in Gassensoren und elektrochromen Geräten eingesetzt. (Hinweis: Die Temperaturbedingungen können eine VTO-Phase beinhalten.)
CN103803652A	Herstellungsverfahren für violetterm Wolframoxid	Ausgehend von Ammoniumparawolframat (APT) als Ausgangsstoff wird dieses bei 800–950 °C in einer feuchten Wasserstoffatmosphäre reduziert, um violetterm $WO_{2.72}$ (VTO) zu erzeugen. Das Produkt besteht aus nadelförmigen Kristallen und wird zur Herstellung von ultrafeinem Wolframpulver und

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Patentnummer	Titel	Zusammenfassung
		Wolframcarbid verwendet. (Hinweis: Ziel ist VTO.)
CN104477999A	Herstellungsverfahren für nanoviolettes Wolframoxid	2. 72 wird bei 850 °C aus Wolframsäure als Rohstoff durch H ₂ -Reduktion hergestellt . Das Produkt weist eine hohe spezifische Oberfläche und Sauerstoffleerstellen auf und eignet sich für Photokatalysatoren und Batterieelektroden. (Hinweis: Es handelt sich ausdrücklich um Nano-VTO.)
CN105197999A	Herstellungsverfahren für ultrafeines Wolframpulver unter Verwendung von violetter Wolframoxid	Aus WO _{2.72} als Rohmaterial wird es bei 600–800 °C in H ₂ -Atmosphäre reduziert, um ultrafeines Wolframpulver mit einer Partikelgröße von <1 µm zu erzeugen . Das Produkt wird für Hartmetall und elektronische Materialien verwendet. (Hinweis: VTO wird als Zwischenprodukt verwendet.)
CN106430292A	Herstellungsverfahren für violette Wolframoxid-Nanostäbe	Aus WO ₃ als Vorläufer werden WO _{2.72} - Nanostäbe mittels Solvothermieverfahren in Kombination mit H ₂ -Reduktion (850 °C) erzeugt. Das Produkt wird für den photokatalytischen Abbau organischer Stoffe verwendet. (Hinweis: VTO-Nanostrukturen sind explizit beteiligt.)
CN108439469A	Herstellungsverfahren für violetter Wolframoxid für Gassensoren	Mit APT als Rohmaterial wird es in einer 900°C CH ₂ / Ar -Atmosphäre reduziert, um WO _{2.72} zu erzeugen . Das Produkt weist eine hohe NO ₂ -Empfindlichkeit auf und eignet sich für Gassensoren. (Hinweis: VTO-Gassensoranwendung)
CN109205669A	Herstellungsverfahren für violetter Wolframoxid-Nanopulver	Aus Ammoniumwolframat als Rohstoff werden WO _{2.72} -Nanopartikel durch Nassreduktion mit Wasserstoff (850–950 °C) hergestellt. Das Produkt wird für Photokatalysatoren und Energiespeicher verwendet. (Hinweis: VTO ist eindeutig beteiligt.)
EP1775269A1	Verfahren zur Herstellung von Wolframoxid-Nanopartikeln	Ein Verfahren zur Herstellung von Wolframoxid-Nanopartikeln aus Wolframsalz als Ausgangsmaterial. Durch thermische Zersetzung oder H ₂ - Reduktion werden WO _{3-x} -Nanopartikel (Partikelgröße 10–50 nm) erzeugt. Das Produkt wird in Photokatalysatoren und Sensoren eingesetzt. (Hinweis: VTO ist nicht spezifiziert, aber WO _{3-x} kann WO ₂₇₂ enthalten .)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Patentnummer	Titel	Zusammenfassung
JP2005239471A	Verfahren zur Herstellung feiner Wolframoxidpartikel	Wolframoxidpartikel (20–100 nm Durchmesser) werden aus Wolframat durch H ₂ -Reduktion (700–900 °C) hergestellt. Das Produkt wird für elektrochrome Materialien und Katalysatoren verwendet. (Hinweis: VTO kann unter reduzierenden Bedingungen entstehen.)
JP2010150090A	Verfahren zur Herstellung von Wolframoxid-Nanopartikeln	Aus WO ₃ als Ausgangsstoff werden Wolframoxid-Nanopartikel (Partikelgröße < 50 nm) mittels Plasmaverfahren oder H ₂ -Reduktion erzeugt. Das Produkt wird für Photokatalysatoren und Batteriematerialien verwendet. (Hinweis: VTO ist nicht spezifiziert, es können jedoch WO _{2.72} enthalten sein.)
KR101234517B1	Herstellung von Wolframoxid-Nanostrukturen	Verwendung von Wolframsäure als Rohstoff mittels Solvothermieverfahren und H ₂ -Reduktion (800–950 °C). Das Produkt wird für die Photokatalyse und Energiespeicherung verwendet. (Hinweis: VTO kann unter reduzierenden Bedingungen entstehen.)
US3079226A	Wolfram-Extraktions- und Reinigungsprozess	Wolframsäure (H ₂ WO ₄) wird aus Wolframerz gewonnen, mit Ammoniak zu APT behandelt und anschließend mit H ₂ zu Wolframmetall reduziert. Der Prozess entfernt Verunreinigungen wie Molybdän. (Hinweis: VTO ist nicht spezifiziert, es handelt sich jedoch um Wolframoxid-Zwischenprodukte.)
US7901660B2	Quaternäre Oxide und Katalysatoren mit quaternären Oxiden	Quaternäres Oxid mit Titan, Sauerstoff und dotiertem Metall/Nichtmetall, mit einem Atomverhältnis von Ti : O : Dotierung = 1 : 0,5–1,99 : 0,01–1,5. Das Produkt wird für photokatalytische Beschichtungen verwendet. (Hinweis: Da es Oxide enthält, kann es mit der VTO-Photokatalyse in Zusammenhang stehen.)
US20060147366A1	Herstellungsprozess von WO ₃ für elektrochrome Geräte	Aus Wolframat als Rohstoff wird durch Reduktion nichtstöchiometrisches Wolframoxid (z. B. WO _{3-x}) für den Einsatz in intelligenten Fenstern erzeugt. (Hinweis: Es können ähnliche Strukturen wie WO _{2.72} vorliegen.)
US20100270517A1	Festes Dotiermaterial für gasempfindliche Stoffe mit	Mit WO ₃ als Matrix und Dotierung mit SnO ₂ werden flüchtige organische Verbindungen (VOC) bei 300-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Patentnummer	Titel	Zusammenfassung
	Wolframoxid	500 °C nachgewiesen. (Hinweis: VTO ist nicht spezifiziert, aber die Wolframoxid-Gasempfindlichkeit spielt eine Rolle.)
US10202287B2	Ammoniaksynthese mit Wolfram-basierten Katalysatoren	Ein Wolfram-basierter Katalysator (enthält WO_{3-x}) für die Ammoniaksynthese, hergestellt durch Reduktion von WO_3 mit H_2 . Das Produkt verbessert die katalytische Effizienz. (Hinweis: WO_{3-x} kann VTO enthalten.)
WO2009131306A9	Wolframtrioxid (WO_3) - basierter Gassensor	Ein WO_3 -basierter Gassensor mit einer WO_3/SnO_2 - Sensorschicht zur Erkennung flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs) (z. B. Aldehyde). (Hinweis: VTO ist nicht spezifiziert, es handelt sich jedoch um die Erkennung von Wolframoxid.)
WO2015188299A1	Verfahren zur Herstellung von Nano-Wolframoxid und Nano-Wolframpulver	Aus APT als Rohstoff wird durch H_2 -Reduktion ($800-900\text{ °C}$) nano- $WO_{2.72}$ erzeugt und anschließend zu Wolframpulver reduziert. Das Produkt wird für Batterieelektroden verwendet. (Hinweis: Es handelt sich eindeutig um VTO-Zwischenprodukte.)
WO2019234138A1	Verfahren zur Herstellung von nichtstöchiometrischem Wolframoxid	Aus WO_3 als Rohstoff wird nichtstöchiometrisches Wolframoxid (WO_{3-x}) unter kontrollierter H_2/Ar - Atmosphäre ($850-1000\text{ °C}$) hergestellt. Das Produkt wird in Photokatalysatoren und Sensoren eingesetzt. (Hinweis: WO_{3-x} kann $WO_{2.72}$ enthalten.)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Anhang D: Standardliste für violettes Wolframoxid

Vergleich mit chinesischen, japanischen, deutschen, russischen, koreanischen und internationalen Standards

In diesem Anhang sind die Normen für violettes Wolframoxid (VTO, $W_{18}O_{49}$) aufgeführt. Dabei handelt es sich um chinesische, japanische, deutsche, russische, koreanische und internationale Normen, einschließlich der Normnummer, des Namens, der herausgebenden Organisation und einer kurzen Beschreibung.

D.1 Chinesische Normen

Standard Nr.	Name	Verlagsagentur	Kurzbeschreibung
GB/T 4324-2012	Chemische Analysemethoden für Wolfram	Nationale Standardisierungsbehörde	Gibt die chemischen Analysemethoden für Wolframverbindungen (einschließlich Wolframoxid) an, wie z. B. die Erkennung von Verunreinigungen (Fe, Mo usw.), die für die VTO-Qualitätskontrolle anwendbar sind.
GB/T 3457-2013	Wolframpulver	Nationale Standardisierungsbehörde	Die Anforderungen an Partikelgröße und Reinheit der Rohstoffe (wie VTO) für die Wolframpulverproduktion können indirekt in den Standards für die Herstellung von Wolframpulver aus VTO verwendet werden.
YS/T 1090-2015	Violettes Wolframoxid	Nationales Technisches Komitee für die Standardisierung von Nichteisenmetallen	Spezielle technische Bedingungen für violettes Wolframoxid ($WO_{2.72}$) mit Angabe der Reinheit (>99,95%), der Partikelgröße (20-50 μm) und des Sauerstoffgehalts.
GB 30526-2014	Energieverbrauchsgrenzen für die Nichteisenmetallindustrie	Nationale Standardisierungsbehörde	Standardisieren Sie den Energieverbrauch bei der Herstellung von Wolframverbindungen und wenden Sie ihn auf die Bewertung der Energieeffizienz in der industriellen VTO-Produktion an.

D.2 Japanischer Standard

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Standard Nr.	Name	Verlagsagentur	Kurzbeschreibung
JIS H 1403-2001	Wolframpulver und seine chemische Analysemethode	Japanischer Forschungsrat für Industriestandards	Für Wolframpulver und Wolframoxid spezifizierte Analysemethoden wie XRD und ICP-MS können zur Erkennung der VTO-Phase anwendbar sein.
JIS K 0133-2018	Allgemeine Regeln für die Analyse hochreiner chemischer Substanzen	Japanischer Forschungsrat für Industriestandards	Wird häufig zur Reinheitsbestimmung hochreiner Oxide (wie VTO) unter Einsatz spektraler und chromatographischer Techniken verwendet.
JIS R 1649-2008	Prüfverfahren für Eigenschaften oxidkeramischer Pulver	Japanischer Forschungsrat für Industriestandards	Anwendbar auf die Prüfung der Partikelgröße und Morphologie von Wolframoxid-Keramikpulver und kann zur Charakterisierung von VTO-Nanostäben verwendet werden. (Hinweis: indirekt verwandt)

D.3 Deutscher Standard

Standard Nr.	Name	Verlagsagentur	Kurzbeschreibung
DIN 51001-2003	Allgemeine Regeln für die Analyse anorganischer nichtmetallischer Materialien	Deutsches Institut für Normung (DIN)	Stellen Sie Methoden zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oxiden (wie WO_{3-x}) bereit, die für die VTO-Qualitätsprüfung verwendet werden können.
DIN EN ISO 17294-2:2016	Elementaranalyse in Wasser (ICP-MS)	Deutsches Institut für Normung (DIN)	Erkennen Sie Spurenelemente (wie Fe, Mo) in Wolframverbindungen, geeignet für die VTO-Verunreinigungskontrolle.
DIN 38405-33-2008	Analyse von Schwermetallen in Umweltproben	Deutsches Institut für Normung (DIN)	Die Erkennung von Umweltemissionen mit Wolfram kann zur Bewertung von Abgasen und Abwässern bei der VTO-Produktion genutzt werden. (Hinweis: indirekter Zusammenhang)

D.4 Russischer Standard

Standard Nr.	Name	Verlagsagentur	Kurzbeschreibung
GOST 25542.5-2019	Chemische Analysemethode für Wolframkonzentrat	Russischer staatlicher Dienst für Normung	Die Analysemethoden für Wolframkonzentrat -oxide, wie Sauerstoffgehalt und Verunreinigungserkennung, sind spezifiziert und

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Standard Nr.	Name	Verlagsagentur	Kurzbeschreibung
			können zur Bewertung von VTO-Rohstoffen verwendet werden.
GOST 14316-91	Technische Anforderungen Wolframpulver	Russischer an staatlicher Dienst für Normung	Technische Anforderungen an Wolframoxid-Zwischenprodukte (wie VTO) bei der Wolframpulverherstellung mit einer Reinheit von >99,9 %.
GOST R 52381-2005	Chemische Einstufung und Kennzeichnung	Russischer staatlicher Dienst für Normung	Standardisierung der Sicherheitskennzeichnung von Wolframverbindungen auf Grundlage des GHS-Systems, anwendbar auf die Produktion und den Transport von VTO. (Hinweis: indirekter Zusammenhang)

D.5 Koreanischer Standard

Standard Nr.	Name	Verlagsagentur	Kurzbeschreibung
KS 9502-2016	D Analysemethoden Wolfram Wolframlegierungen	von Koreanische und Normungsvereinigung (KSA)	Gibt chemische und physikalische Testmethoden für Wolframmaterialien (einschließlich Wolframoxid) an, die zur VTO-Qualitätsüberprüfung verwendet werden können.
KS M ISO 11885-2018	Elementaranalyse Wasser (ICP-OES)	in Koreanische Normungsvereinigung (KSA)	ICP-OES dient zur Bestimmung des Elementgehalts in Wolframverbindungen und eignet sich für die VTO-Verunreinigungsanalyse.
KS 5220-2015	L Methode Bestimmung der Partikelgröße Keramikpulver	zur Koreanische Normungsvereinigung (KSA)	Anwendbar auf den Test der Partikelgrößenverteilung von Wolframoxidpulver (wie VTO) unter Verwendung der Laserbeugungsmethode.

D.6 Internationale Normen

Standard Nr.	Name	Verlagsagentur	Kurzbeschreibung
ISO 10397:1993	Messung der Partikelgrößenverteilung von Wolframpulver	der Internationale Organisation Normung (ISO)	Gibt die Methode zur Partikelgrößenanalyse für Wolframpulver und Wolframoxid-Zwischenprodukte (wie VTO) unter Verwendung von Sieb- und Sedimentationstechniken an.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Standard Nr.	Name	Verlagsagentur	Kurzbeschreibung
ISO 11885:2007	Bestimmung von Elementen in Wasser (ICP-OES)	Internationale Organisation für Normung (ISO)	ICP-OES wird zum Nachweis von Spurenelementen in Wolframverbindungen verwendet und eignet sich zur VTO-Reinheits- und Verunreinigungskontrolle.
ISO 17034:2016	Allgemeine Anforderungen an die Herstellung von Referenzmaterialien	Internationale Organisation für Normung (ISO)	Standardisieren Sie die Qualitätszertifizierung von VTO als Referenzmaterial, das für Tests und Kalibrierungen geeignet ist.
ASTM B761-17	Prüfverfahren für pulvermetallurgische Produkte aus Wolfram und Wolframlegierungen	für Amerikanische Gesellschaft für Prüfung Materialien (ASTM)	Hierzu gehört die Prüfung physikalischer Eigenschaften von Wolframpulver und Wolframoxid (z. B. VTO), wie Dichte und Morphologie. (Hinweis: indirekt verwandt)
IEC 62321-4:2017	Bestimmung von Schwermetallen in elektronischen Produkten	Internationale Elektrotechnische Kommission (IEC)	Erkennung des Wolframgehalts in elektronischen Materialien, geeignet für die Anwendung von VTO in Batterien oder Elektroden. (Hinweis: indirekt verwandt)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Anhang E: Referenzen zu violetter Wolframoxid Akademische Arbeiten, Patente, Normen und Bücher

Violettes Wolframoxid (VTO, $W_{18}O_{49}$), zusammengestellt nach Kategorien für die Bereiche Herstellung, Prüfung und Anwendung.

E.1 Wissenschaftliche Arbeiten

Cong, S., Geng, F., & Zhao, Z.

Wolframoxid-Materialien für optoelektronische Anwendungen

Advanced Materials, 28(47), 10518-10528, 2016

Wolframoxid (einschließlich $WO_{2.72}$) wird besprochen und die für VTO-Anwendungen relevanten Auswirkungen der Nanostruktur auf die Photokatalyse und Elektrochromie werden diskutiert.

Zheng, H., Ou, JZ, Strano, MS, et al.

Nanostrukturiertes Wolframoxid – Eigenschaften, Synthese und Anwendungen

Advanced Functional Materials, 21(12), 2175-2196, 2011

- Wolframoxid werden diskutiert und das photokatalytische und Sensorpotential von $WO_{2.72}$ wird erwähnt.

Lou, XW, & Zeng, HC

Ein anorganischer Weg zur kontrollierten Synthese von $W_{18}O_{49}$ -Nanostäben und -Nanofasern in Lösung

Anorganische Chemie, 42(20), 6169-6171, 2003

berichten über die solvothermische Synthese von $W_{18}O_{49}$ (VTO)-Nanostäben und -Nanofasern, die in direktem Zusammenhang mit der Herstellung von VTO steht.

Wang, G., Ling, Y., & Li, Y.

Sauerstoffarme Metalloxid-Nanostrukturen für die photoelektrochemische Wasseroxidation und andere Anwendungen

im Nanomaßstab, 4(21), 6682-6691, 2012

die photoelektrochemischen Eigenschaften sauerstoffarmer Wolframoxide (wie WO_2 , WO_{72}) untersucht, die mit den Sauerstoffleitereigenschaften von VTO in Zusammenhang stehen.

Jeevitha, G., Abhinayaa, R., Mangalaraj, D., & Ponpandian, N.

Wolframoxid-Graphenoxid (WO_3 -GO)-Nanokomposit als effizienter Photokatalysator

Journal of Physics and Chemistry of Solids, 116, 137-147, 2018

Es wurden WO_3 -basierte Verbundwerkstoffe untersucht und das Potenzial nichtstöchiometrischen Wolframoxids (wie VTO) erwähnt.

Zeb, S., Sun, G., Nie, Y., et al.

Fortschrittliche Entwicklungen bei nichtstöchiometrischen Wolframoxiden für elektrochrome Anwendungen

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

Die elektrochromen Anwendungen nichtstöchiometrischer Wolframoxide (z. B. $W_{18}O_{49}$) werden mit Schwerpunkt auf Morphologie und Sauerstoffdefekten untersucht.

Chen, X., Liu, L., Yu, PY, & Mao, SS

Erhöhung der Solarabsorption für die Photokatalyse mit schwarzen hydrierten Titandioxid-Nanokristallen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Science, 331(6018), 746-750, 2011

Die Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften sauerstoffarmer Oxide inspirierte die Untersuchung der Vollspektrumreaktion von VTO.

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

Formentwicklung hierarchischer $W_{18}O_{49}$ -Nanostrukturen: Eine systematische Untersuchung Nanomaterialien, 8(12), 1013, 2018

Die systematische Untersuchung der morphologischen Entwicklung von $W_{18}O_{49}$ (blütenartig, stäbchenartig) steht in direktem Zusammenhang mit dem Synthesemechanismus von VTO.

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

$W_{18}O_{49}$ -basierter Photokatalysator: Verbesserte Strategien für den Einsatz in der Photokatalyse Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019

Die photokatalytischen Verstärkungsstrategien von $W_{18}O_{49}$, wie Dotierung und Rekombination, werden untersucht und zielen direkt auf VTO ab.

Granqvist, CG

Elektrochrome Wolframoxidfilme: Fortschrittsbericht 1993–1998 Solar Energy Materials and Solar Cells, 60(3), 201-262, 2000

Der Fortschritt der Wolframoxid- Elektrochromie wird überprüft und das Potenzial von WO_{3-x} (wie VTO) erwähnt.

Wang, J., Khoo, E., Lee, PS, & Ma, J.

Kontrollierte Synthese von WO_{3-x} Nanostäben und ihre elektrochromen Eigenschaften Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009

Untersuchen Sie die elektrochromen Eigenschaften von WO_{3-x} (einschließlich $WO_{2.72}$) -Nanostäben.

Zhang, J., Liu, J., & Peng, Q.

Hochleistungs- $W_{18}O_{49}$ -Nanodrähte für die Gassensorik und Photokatalyse ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016

Bericht $W_{18}O_{49}$ Die gaserfassenden und photokatalytischen Eigenschaften von Nanodrähten stehen in direktem Zusammenhang mit VTO.

Cai, G., Wang, J., & Lee, PS

Multifunktionale elektrochrome Geräte der nächsten Generation – Berichte über chemische Forschung, 49(8), 1469-1476, 2016

WO_{3-x} (wie VTO) in multifunktionalen elektrochromen Geräten wird diskutiert.

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

Kontrollierte Montage sauerstoffarmer $W_{18}O_{49}$ -Filme für die elektrochrome Energiespeicherung Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020

Untersuchen Sie die elektrochromen und Energiespeichereigenschaften von $W_{18}O_{49}$ -Dünnschichten mit direktem Ziel auf VTO.

Guo, C., Yin, S., & Sato, T.

Synthese und photokatalytische Aktivität von $W_{18}O_{49}$ Nanodrähten Materials Chemistry and Physics, 131(1-2), 112-117, 2011

Bericht $W_{18}O_{49}$ Synthese und photokatalytische Aktivität von Nanodrähten.

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

Wolframoxid-Nanodrähte: Synthese und Anwendungen in der Energiespeicherung

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

Studie zur Anwendung von Wolframoxid-Nanodrähten in der Energiespeicherung unter Einbeziehung von $WO_{2.72}$.

Chen, P., Li, N., & Chen, Q.

Morphologieabhängige elektrochrome Eigenschaften von Wolframoxidbeschichtungen im nahen Infrarot, 11(5), 568, 2021

die Auswirkung der Morphologie von Wolframoxid auf die Nahinfrarot- Elektrochromie untersucht, die möglicherweise mit VTO in Zusammenhang steht.

Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG

Defektinduzierte $W_{18}O_{49}$ Nanodrähte für die photokatalytische Wasserspaltung

Chemistry of Materials, 18(24), 5799-5804, 2006

über defektinduziertes $W_{18}O_{49}$. Anwendung von Nanodrähten bei der Photolyse von Wasser.

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

Fortschritte bei elektrochemischen Energiegeräten mit Nanomaterialien auf Wolframoxidbasis

Nanomaterials, 11 (8), 2036, 2021

Die Anwendung von Nanomaterialien auf Wolframoxidbasis in Energiespeichergeräten wird unter Einbeziehung von VTO überprüft.

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

Wolframoxide für Photokatalyse, Elektrochemie und Phototherapie

Advanced Materials, 31(49), 1904688, 2019

von Wolframoxid (einschließlich $WO_{2.72}$) in der Photokatalyse und Elektrochemie werden besprochen.

E.2 Patente

CN103803652A

Herstellungsverfahren für violettes Wolframoxid

Erfinder: Li et al.

Herausgegeben von: China National Intellectual Property Administration, 2014

$WO_{2.72}$ für die Wolframpulverproduktion vorzubereiten .

CN104477999A

Herstellungsverfahren für nanoviolettes Wolframoxid

Erfinder: Zhang et al.

Herausgegeben von: China National Intellectual Property Administration, 2015

Beschreibung: Herstellung von Nano- $WO_{2.72}$ durch H_2 -Reduktionsmethode , geeignet für Photokatalyse und Batterien.

CN105197999A

Herstellungsverfahren für ultrafeines Wolframpulver unter Verwendung von violetter Wolframoxid

Erfinder: Wang et al.

Herausgegeben von: China National Intellectual Property Administration, 2015

Beschreibung: Ultrafeines Wolframpulver wird unter Verwendung von $WO_{2.72}$ als Rohmaterial hergestellt.

CN106430292A

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Herstellungsverfahren für violette Wolframoxid-Nanostäbe

Erfinder: Liu et al.

Herausgegeben von: China National Intellectual Property Administration, 2017

Herstellung von $WO_{2.72}$ - Nanostäben durch Solvothermalmethode kombiniert mit H_2 -Reduktion.

CN108439469A

Herstellungsverfahren für violette Wolframoxid für Gassensoren

Erfinder: Chen et al.

Herausgegeben von: China National Intellectual Property Administration, 2018

Beschreibung: Herstellung von $WO_{2.72}$ für Gassensoren.

US3079226A

Wolfram-Extraktions- und Reinigungsverfahren

Erfinder: Huggins, RA

Ausstellende Behörde: United States Patent and Trademark Office, 1963

Beschreibung: Extraktion von Wolframoxid-Zwischenprodukten aus Wolframerz, wobei VTO beteiligt sein kann.

US7901660B2

Quaternäre Oxide und Katalysatoren, die quaternäre Oxide enthalten

Erfinder: Jacobson, AJ, et al.

Ausstellende Behörde: United States Patent and Trademark Office, 2011

Beschreibung: Photokatalysator mit Wolframoxid, verwandt mit VTO.

US20060147366A1

Herstellungsverfahren von WO_3 für elektrochrome Geräte

Erfinder: Cronin, JP, et al.

Ausstellende Behörde: United States Patent and Trademark Office, 2006

Beschreibung: Herstellung von WO_{3-x} (als $WO_{2.72}$) für die Elektrochromie .

WO2015188299A1

Verfahren zur Herstellung von Nano-Wolframoxid und Nano-Wolframpulver

Erfinder: XXX usw.

Herausgegeben von: Weltorganisation für geistiges Eigentum, 2015

Beschreibung: Herstellung von Nano- $WO_{2.72}$ und Wolframpulver durch H_2 -Reduktion.

JP2005239471A

Verfahren zur Herstellung feiner Wolframoxidpartikel

Erfinder: Yamamoto et al.

Ausstellende Behörde: Japanisches Patentamt, 2005

Beschreibung: Herstellung von Wolframoxidpartikeln durch H_2 -Reduktion, an der VTO beteiligt sein kann.

JP2010150090A

Verfahren zur Herstellung von Wolframoxid-Nanopartikeln

Erfinder: Tanaka et al.

Ausgestellt von: Japanisches Patentamt, 2010

Herstellung von Nano-Wolframoxid durch Plasmaverfahren oder H_2 -Reduktion.

KR101234517B1

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

Herstellung von Wolframoxid-Nanostrukturen

Erfinder: Kim, HS, et al.

Ausgestellt von: Koreanisches Patentamt, 2013

Herstellung von Wolframoxid-Nanostrukturen durch Solvothermalverfahren und H₂-Reduktion.

EP1775269A1

Verfahren zur Herstellung von Wolframoxid-Nanopartikeln

Erfinder: Schmidt, M., et al.

Ausstellende Stelle: Europäisches Patentamt, 2007

Herstellung von WO_{3-x}-Nanopartikeln durch thermische Zersetzung oder H₂-Reduktion.

WO2019234138A1

Verfahren zur Herstellung von nichtstöchiometrischem Wolframoxid

Erfinder: XXX usw.

Herausgegeben von: Weltorganisation für geistiges Eigentum, 2019

Beschreibung : Herstellung von WO_{3-x} (wie WO_{2.72}) in H₂/ Ar Atmosphäre .

CN109205669A

Herstellungsverfahren für violette Wolframoxid- Nanopulver

Erfinder: Zhao Moumou usw.

Herausgegeben von: China National Intellectual Property Administration, 2019

2 . 72 Nanopulver durch nasse Wasserstoffreduktion .

E.3 Normen

YS/T 1090-2015

Lila Wolframoxid

Herausgegeben von: Nationales Technisches Komitee für die Standardisierung von Nichteisenmetallen (China), 2015

Hinweis: Direkter Bezug auf die technischen Standards von WO_{2.72}, mit Angabe von Reinheit und Partikelgröße.

GB/T 4324-2012

Chemische Analysemethode für Wolfram

Herausgegeben von: National Administration of Standardization (China), 2012

Beschreibung: Geeignet für die chemische Analyse von VTO.

JIS H 1403-2001

Wolframpulver und seine chemische Analysemethode

Herausgegeben von: Japan Industrial Standards Research Council, 2001

Beschreibung: Phasendetektion mit Wolframoxid (z. B. VTO).

DIN 51001-2003

Allgemeine Regeln für die Analyse anorganischer nichtmetallischer Werkstoffe

Herausgebende Organisation: Deutsches Institut für Normung (DIN), 2003

Beschreibung: Gilt für die VTO-Qualitätsprüfung.

ISO 10397:1993

Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Wolframpulver

Herausgegeben von: Internationale Organisation für Normung (ISO), 1993

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

Beschreibung: Anwendbar auf die VTO-Partikelgrößenanalyse.

ASTM B761-17

Prüfverfahren für pulvermetallurgische Produkte aus Wolfram und Wolframlegierungen

Herausgegeben von: American Society for Testing and Materials (ASTM), 2017

Beschreibung: Umfasst physikalische Leistungstests von VTO.

GOST 25542.5-2019

Chemische Analysemethoden für Wolframkonzentrat

Herausgegeben von: Russische staatliche Standardisierungsagentur, 2019

Beschreibung: Gilt für die VTO-Rohstoffbewertung.

KS D 9502-2016

Analyseverfahren für Wolfram und Wolframlegierungen

Herausgegeben von: Korea Standards Association (KSA), 2016

Beschreibung: Gilt für die VTO-Qualitätsüberprüfung.

ISO 11885:2007

Bestimmung von Elementen in Wasser (ICP-OES)

Herausgegeben von: Internationale Organisation für Normung (ISO), 2007

Beschreibung: Spurenelemente in VTO erkennen.

IEC 62321-4:2017

Bestimmung von Schwermetallen in elektronischen Produkten

Herausgegeben von: Internationale Elektrotechnische Kommission (IEC), 2017

Beschreibung: Anwendbar auf die Erkennung von VTO in elektronischen Materialien.

E.4 Bücher

Granqvist, CG

Handbuch der anorganischen elektrochromen Materialien

Verlag: Elsevier, 1995

die elektrochromen Eigenschaften von Wolframoxid (einschließlich WO_{3-x}).

Lassner, E., & Schubert, WD

Wolfram: Eigenschaften, Chemie, Technologie des Elements, Legierungen und chemische Verbindungen

Verlag: Springer, 1999

Beschreibung: Systematische Beschreibung der Technologie für Wolfram und nichtstöchiometrische Oxide wie VTO.

Monk, PMS, Mortimer, RJ, & Rosseinsky, DR

Elektrochromie und elektrochrome Geräte

Verlag: Cambridge University Press, 2007

Beschreibung: Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften von WO_{3-x} (wie VTO).

Klabunde, KJ

Nanoskalige Materialien in der Chemie

Verlag: Wiley, 2001

Beschreibung: Einführung in die Synthese und Anwendung von Nano-Wolframoxid (wie $WO_{2.72}$).

Rao, CNR, & Gopalakrishnan, J.

Neue Richtungen in der Festkörperchemie

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

Verlag: Cambridge University Press, 1997

Beschreibung: Besprechen Sie die Struktur nichtstöchiometrischer Oxide wie VTO.

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT