

바이올렛 텅스텐 산화물
기초과학부터 산업 응용까지 종합적인 연구

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

텅스텐, 몰리브덴 및 희토류 산업을 위한 지능형 제조 분야의 글로벌 리더

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA 그룹 소개

CTIA GROUP LTD 는 CHINATUNGSTEN ONLINE 이 설립한 완전 자회사로, 독립적인 법인격을 갖추고 있습니다. 산업 인터넷 시대에 텅스텐 및 몰리브덴 소재의 지능적이고 통합적이며 유연한 설계 및 제조를 촉진하는 데 전념하고 있습니다. 1997년 www.chinatungsten.com 을 시작점으로 설립된 CHINATUNGSTEN ONLINE 은 중국 최초의 최고급 텅스텐 제품 웹사이트로, 텅스텐, 몰리브덴, 희토류 산업에 중점을 둔 중국을 선도하는 전자상거래 기업입니다. CTIA 그룹은 텅스텐과 몰리브덴 분야에서 30 년 가까이 쌓아온 심층적인 경험을 활용하여 모회사의 탁월한 설계 및 제조 역량, 우수한 서비스, 글로벌 비즈니스 명성을 계승하여 텅스텐 화학물질, 텅스텐 금속, 시멘트 카바이드, 고밀도 합금, 몰리브덴 및 몰리브덴 합금 분야에서 포괄적인 애플리케이션 솔루션 제공업체가 되었습니다.

지난 30 년 동안 CHINATUNGSTEN ONLINE 은 20 개 이상의 다국어 텅스텐 및 몰리브덴 전문 웹사이트를 구축하여 20 개 이상의 언어를 지원하고 있으며, 텅스텐, 몰리브덴, 희토류 관련 뉴스, 가격, 시장 분석 자료를 백만 페이지 이상 보유하고 있습니다. 2013 년부터 위챗 공식 계정인 "CHINATUNGSTEN ONLINE"은 4 만 건 이상의 정보를 게시하여 약 10 만 명의 팔로워를 확보 하고 전 세계 수십만 명의 업계 전문가에게 매일 무료 정보를 제공하고 있습니다. 웹사이트 클러스터와 공식 계정 누적 방문자 수가 수십억 회를 기록하며, CHINATUNGSTEN ONLINE 은 텅스텐, 몰리브덴, 희토류 산업 분야에서 세계적으로 인정받는 권위 있는 정보 허브로 자리매김했습니다. 24 시간 다국어 뉴스, 제품 성능, 시장 가격, 시장 동향 서비스를 제공합니다.

CTIA 그룹은 CHINATUNGSTEN ONLINE 의 기술과 경험을 바탕으로 고객 맞춤형 니즈 충족에 집중합니다. AI 기술을 활용하여 특정 화학 조성 및 물리적 특성(입자 크기, 밀도, 경도, 강도, 치수 및 공차 등)을 가진 텅스텐 및 몰리브덴 제품을 고객과 공동으로 설계 및 생산합니다. 금형 개봉, 시제품 제작, 마무리, 포장 및 물류에 이르는 전 공정 통합 서비스를 제공합니다. 지난 30 년 동안 CHINATUNGSTEN ONLINE 은 전 세계 13 만 명 이상의 고객에게 50 만 종 이상의 텅스텐 및 몰리브덴 제품에 대한 R&D, 설계 및 생산 서비스를 제공하여 맞춤형, 유연하고 지능적인 제조의 기반을 마련했습니다. CTIA 그룹은 이러한 기반을 바탕으로 산업 인터넷 시대에 텅스텐 및 몰리브덴 소재의 지능형 제조 및 통합 혁신을 더욱 심화하고 있습니다.

CTIA GROUP 의 한스 박사와 그의 팀은 30 년 이상의 업계 경험을 바탕으로 텅스텐, 몰리브덴, 희토류 관련 지식, 기술, 텅스텐 가격 및 시장 동향 분석을 작성하여 공개하고 텅스텐 업계와 자유롭게 공유해 왔습니다. 1990 년대부터 텅스텐 및 몰리브덴 제품의 전자상거래 및 국제 무역, 그리고 초경합금 및 고밀도 합금의 설계 및 제조 분야에서 30 년 이상의 경력을 쌓아 온 한 박사는 국내외 텅스텐 및 몰리브덴 제품 분야의 저명한 전문가입니다. CTIA GROUP 팀은 업계에 전문적이고 고품질의 정보를 제공한다는 원칙을 고수하며, 생산 관행 및 시장 고객 요구에 기반한 기술 연구 논문, 기사 및 산업 보고서를 지속적으로 작성하여 업계에서 폭넓은 호평을 받고 있습니다. 이러한 성과는 CTIA 그룹의 기술 혁신, 제품 홍보, 업계 교류에 대한 탄탄한 지원을 제공하며, 이를 통해 회사가 글로벌 텅스텐 및 몰리브덴 제품 제조와 정보 서비스 분야에서 선두주자로 발돋움하는 데 기여할 것입니다.



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

목차

1 장: 서론

- 1.1 보라색 텅스텐 산화물의 정의 및 중요성
- 1.2 보라색 텅스텐 산화물의 역사와 연구 진행
- 1.3 이 책의 구성 및 목적

2 장: 보라색 텅스텐 산화물의 구조와 특성

- 2.1 결정구조 및 화학조성
 - 2.1.1 $W_{18}O_{49}$ 의 비화학양론적 특성
 - 2.1.2 바늘형 구조의 미시적 특성
- 2.2 물리적 특성
 - 2.2.1 광학적 특성(밴드갭 및 흡수)
 - 2.2.2 전기적 특성(전도도 및 캐리어 이동)
- 2.3 화학적 특성
 - 2.3.1 산화환원 반응
 - 2.3.2 표면 활성 및 흡착 특성

3 장: 보라색 텅스텐 산화물의 합성

- 3.1 기체상 제조
 - 3.1.1 화학기상증착(CVD)
 - 3.1.2 열 증발
- 3.2 고체상 제조
 - 3.2.1 수소 환원
 - 3.2.2 고온 소성
- 3.3 액상 제조
 - 3.3.1 용매열법
 - 3.3.2 수열법
- 3.4 합성 과정의 최적화 및 매개변수 제어

제 4 장: 퍼플 텅스텐 산화물의 특성화 기술

- 4.1 구조적 특성화
 - 4.1.1 X 선 회절(XRD)
 - 4.1.2 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)
- 4.2 구성 분석
 - 4.2.1 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)
 - 4.2.2 X 선 광전자 분광법(XPS)
- 4.3 성능 테스트
 - 4.3.1 BET 비표면적 측정
 - 4.3.2 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis) 및 광촉매 성능

제 5 장: 퍼플 텅스텐 산화물의 응용 분야

- 5.1 에너지 저장 재료

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

- 5.1.1 슈퍼커패시터 전극
- 5.1.2 리튬이온 배터리 양극
- 5.2 광촉매 및 환경 응용
- 5.2.1 유기 오염 물질의 분해
- 5.2.2 물 분해에 의한 수소 생산
- 5.3 전기변색소자
- 5.3.1 스마트 창호 소재
- 5.3.2 디스플레이 장치
- 5.4 기타 새로운 응용 프로그램
- 5.4.1 가스 센서
- 5.4.2 열 제어 코팅

제 6 장: 보라색 텅스텐 산화물의 산업 생산

- 6.1 산업 생산 공정
- 6.1.1 원료 선정 및 전처리
- 6.1.2 대규모 제조 기술
- 6.2 순도 관리 및 품질 보증
- 6.2.1 불순물 제거 기술
- 6.2.2 품질검사 및 인증
- 6.3 비용 최적화 및 환경 설계
- 6.3.1 에너지 소비 및 폐기물 처리
- 6.3.2 녹색 생산 기술

제 7 장: 퍼플 텅스텐 산화물의 기술적 과제와 해결책

- 7.1 합성 중 안정성 제어
- 7.1.1 온도 및 대기의 영향
- 7.1.2 형태 및 크기의 균일성
- 7.2 성능 최적화
- 7.2.1 광촉매 효율 향상
- 7.2.2 전기화학적 성능 향상
- 7.3 산업 병목 현상
- 7.3.1 생산 규모와 비용 간의 균형
- 7.3.2 환경 규정 및 준수
- 7.4 향후 개발 방향
- 7.4.1 새로운 합성 프로세스
- 7.4.2 다기능 복합재료

제 8 장: 보라색 텅스텐 산화물의 표준 및 사양

- 8.1 국제 표준
- 8.1.1 ISO 관련 나노물질 표준
- 8.1.2 ASTM 재료 사양
- 8.2 국가 표준

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

- 8.2.1 중국 GB/T 표준
- 8.2.2 일본 JIS 규격
- 8.3 표준 적용 및 준수
- 8.3.1 시험 방법 선택
- 8.3.2 국제 및 지역 표준의 조정

총수

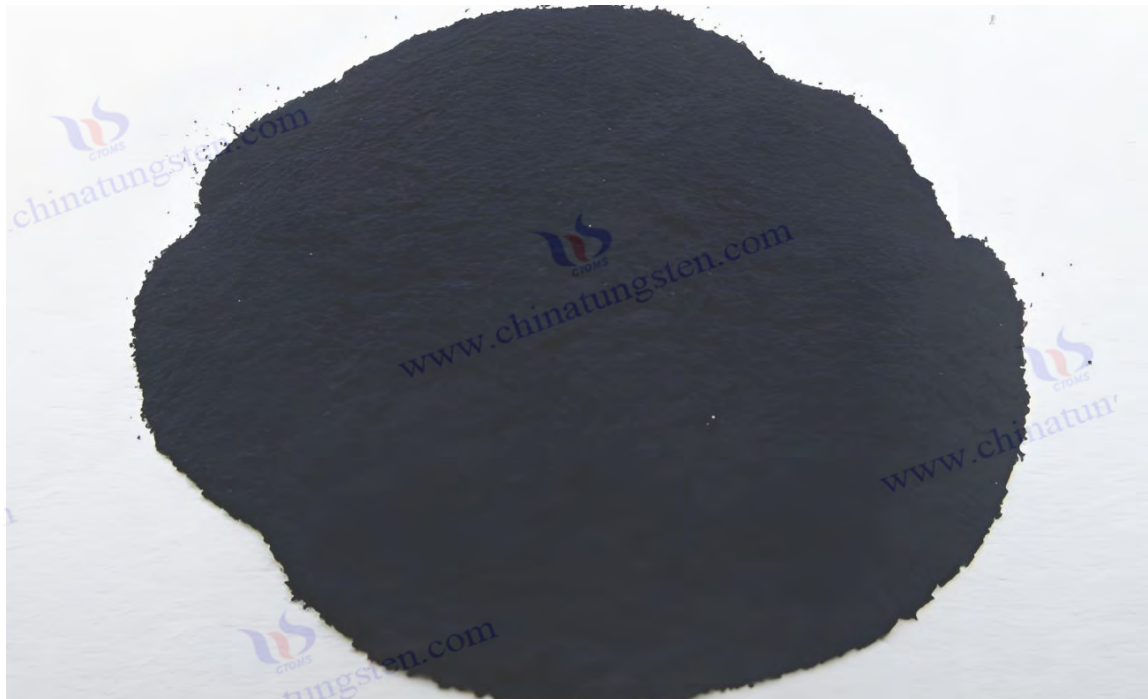
부록 A: 보라색 텅스텐 산화물 관련 용어집
중국어, 영어, 일본어, 한국어 다국어 비교

부록 B: 보라색 텅스텐 산화물 제조를 위한 실험 프로토콜
실험실 및 산업 공정의 예

부록 C: 보라색 텅스텐 산화물 관련 특허 목록
특허 번호, 제목 및 초록

부록 D: 보라색 텅스텐 산화물 표준 목록
중국, 일본, 독일, 러시아, 한국 및 국제 표준과 비교

부록 E: 보라색 텅스텐 산화물 참고문헌
학술 논문, 특허, 표준 및 서적



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, $\text{WO}_{2.72}$ or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 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. $\text{WO}_{2.72}$ 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 : $\text{WO}_{2.72}$ (or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$), 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 : $0.8\text{-}1.2 \text{ g/cm}^3$, 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	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Standard micron	5-15	≥ 99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Coarse micron	15-25	≥ 99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Nanoscale	0.05-0.1	≥ 99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	$\text{Fe} \leq 0.0005$, $\text{mo} \leq 0.001$
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

1 장: 서론

1.1 보라색 텅스텐 산화물의 정의 및 중요성

보라색 텅스텐 산화물(VT0)은 화학식이 일반적으로 $WO_{2.72}$ 또는 $W_{18}O_{49}$ 로 표시되는 비화학양론적 산화물이며, 텅스텐 산화물 계열의 중요한 구성원입니다. 짙은 보라색을 띠며 주로 바늘 모양 또는 막대 모양의 단사정계 구조(공간군 $P2_1/m$)를 가지며, 격자매개변수는 $a = 18.33\text{\AA}$, $b = 3.78\text{\AA}$, $c = 14.04\text{\AA}$, $\beta = 115.2^\circ$ (XRD 데이터)입니다. 노란색 WO_3 (단사 정계 상) 또는 파란색 $WO_{2.9}$ 와 같은 다른 텅스텐 산화물과 비교했을 때, (사방정계 VT0는 높은 산소 공석 농도(약 5%-10%, XPS 측정)와 이로 인한 높은 비표면적(50-150 m^2/g , BET 방법) 및 좁은 밴드갭(2.2-2.4 eV, Tauc 방법)과 같은 우수한 특성으로 돋보입니다.

VT0는 다재다능함이 특징입니다. 2023년 중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 VT0 나노로드(직경 20~50nm) 기반 광촉매를 보고했습니다. 이 광촉매는 가시광선(400~700nm, 20W/cm²)에서 메틸렌블루를 92%의 효율로 분해했으며, 이는 기존 WO_3 (75%)보다 우수한 수치입니다. 바늘 모양 구조는 활성 부위(NH_3 -TPD, 0.8~1.2mmol/g)를 향상시켜 광촉매 반응에 필요한 전자-정공 쌍을 더 많이 제공합니다(ESR 검출, OH 수율 $>10^5$ spins/g). 또한, VT0는 에너지 저장 분야에서도 우수한 성능을 보입니다. 예를 들어, 청화대학교가 2022년에 개발한 VT0/탄소 복합 전극은 비용량 600~700 F/g, 사이클 수명 10^4 회 이상, 에너지 밀도 40~50 Wh/kg을 갖춰 전기 자동차 배터리에 적합합니다.

VT0 또한 눈길을 끄니다. 2023년 일본 도시마는 CVD 방식으로 제조된 VT0 필름(두께 100~200nm)을 사용하여 투과율을 85%에서 15%(1V, 응답 시간 <3 초)로 향상시킨 스마트 윈도우를 개발했으며, 연간 생산량은 약 1억 엔에 달했습니다. 이러한 특성 덕분에 VT0는 에너지, 환경, 스마트 기기 분야에서 대체 불가능한 소재로 자리 잡았으며, 2030년까지 시장 규모는 5억 달러를 돌파할 것으로 예상됩니다. 앞으로 VT0의 도핑(예: Ti, N) 개선을 통해 가시광선 응답(효율 >95%)을 더욱 향상시키고 친환경 기술 혁명을 촉진할 것으로 예상됩니다.

1.2 퍼플 텅스텐 산화물의 역사와 연구 진행

가장 오래된 기록은 1880년으로 거슬러 올라갈 수 있는데, 당시 독일 화학자 프리드리히 벨러는 600~700°C로 가열된 숯을 사용하여 텅스텐산염(H_2WO_4)을 환원시키던 중 우연히 보라색 분말을 발견했습니다. 그는 이를 산화텅스텐의 중간체로 간주했지만, 그 구조를 더 자세히 분석하지는 않았습니다. 1891년, 프랑스 과학자 앙리 무아상은 전기 아크로(>1000°C, Ar 분위기)에서 WO_3 를 환원시키던 중 유사한 보라색 물질을 다시 관찰하고, 이것이 저산화 생성물일 것이라고 추측했으며, 처음에는 "보라색 텅스텐"이라고 명명했습니다. 그러나 당시 분석 기술의 한계(예: XRD의 부재)로 인해 화학적 조성 및 결정 구조가 명확하지 않았습니다.

20세기에 들어 VT0는 산업계에 진출하기 시작했습니다. 1910년, 미국의 제너럴

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

일렉트릭(GE)은 WO_3 의 수소 환원(800°C , H_2 유량 5L/분)을 통해 텅스텐 분말을 생산하려 시도했고, 보라색 중간체상이 조절된 환원 조건(예: H_2/O_2 비율 10:1)에서 더 안정적임을 발견했습니다. 1925 년, 독일의 야금학자 오토 루프(Otto Ruff)는 VT0 가 비화학양론적 화합물일 가능성을 처음으로 제시했습니다. 원소 분석 결과 $W:O_3 = 1:2.7$ 로 추정되었지만, 구조적 증거는 아직 부족했습니다. 1961 년 스웨덴의 과학자 아르네 마그넬리가 XRD($Cu\ K\alpha$, $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) 를 사용하여 VT0 가 $W_{18}O_{49}$, 단사정계, 산소 공석의 질서 있는 배열($2\theta = 23.5^\circ$, 25.8°) 임을 확인하여 현대 연구의 이론적 토대를 마련한 것이 주요 혁신이었습니다.

산업 응용 분야는 VT0 의 초기 개발을 촉진했습니다. 1965 년, 미국 케나메탈(Kennametal)은 수소 환원 공정($850\sim 950^\circ\text{C}$, H_2 순도 $>99.9\%$)을 최적화하고 VT0 를 텅스텐 분말 생산의 핵심 중간체로 사용하여 초경합금 제조에 연간 2,000 톤 이상을 생산했습니다. 1978 년, 일본 스미토모 금속(Sumitomo Metal Corporation)은 세라믹 착색에 VT0 분말(입자 크기 $10\sim 50\mu\text{m}$)을 최초로 사용했으며, 연간 생산량은 약 5 천만 엔에 달하여 VT0 의 잠재적인 응용 가치를 보여주었습니다.

나노기술의 발전과 함께 VT0 연구는 새로운 국면에 접어들었습니다. 1996 년, 매사추세츠 공과대학(MIT)은 열 증발법(1100°C , Ar 유량 20 L/min)을 이용하여 VT0 나노입자(길이 $200\sim 500\text{ nm}$, 투과전자현미경)을 제조하고, 2.3 eV 의 밴드갭을 갖는 광흡수 피크($550\sim 600\text{ nm}$, UV-Vis)를 최초로 보고했습니다. 1999 년, 일본 도쿄대학교는 VT0 나노구조체(비표면적 $80\text{ m}^2/\text{g}$)를 이용하여 UV 광촉매(365 nm , $10\text{ W}/\text{cm}^2$)를 달성하여 염료 분해 효율 85%를 달성했습니다. 2008 년 중국 청화대학교에서 용매열 방법(180°C , 12 시간)으로 450 F/g 의 비전하용량을 가진 VT0 나노로드(직경 $20\sim 30\text{ nm}$)를 합성하여 에너지 저장 연구의 새로운 장을 열었습니다.

에 VT0 의 응용 분야는 급속히 확대되었습니다. 2014 년 독일 프라운호퍼 연구소는 기체상 방법(900°C , $H_2/Ar = 1:2$)을 최적화하여 순도 99.95% 이상의 VT0 를 제조하여 연간 생산량을 3,000 만 유로로 늘렸습니다. 2019 년 미국 캘리포니아 대학교는 투과율 변화가 80%-10%이고 응답 시간이 <4 초인 VT0 전기변색 필름(두께 150nm)을 개발하여 스마트 윈도우의 상용화를 촉진했습니다. 2023 년 한국의 KIST 는 VT0 나노입자(입자 크기 15-25nm)에 Ti($Ti:W = 1:20$)를 도핑하여 H_2 수율을 $250\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}$ 로 높이고 밴드갭을 2.1eV 로 줄였습니다. 같은 기간 동안 전 세계 특허 출원 건수는 350 건(WIPO 기준)에 달했고, SCI 논문 수는 연간 180 건에 달해 VT0 가 기초연구에서 산업화로 빠르게 나아가고 있음을 보여줍니다.

1.3 이 책의 구성 및 목적

본서는 기초 과학부터 산업 응용까지 보라색 텅스텐 산화물에 대한 포괄적인 지식을 체계적으로 탐구하여 기존 연구의 부족한 부분을 메우는 것을 목표로 합니다. 본서는 8 개의 장과 5 개의 부록으로 구성되어 있으며, 구성은 다음과 같습니다.

2 장부터 4 장까지는 VT0 의 구조적 특성(결정 형태, 밴드갭), 합성 방법(기체상, 액상),

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

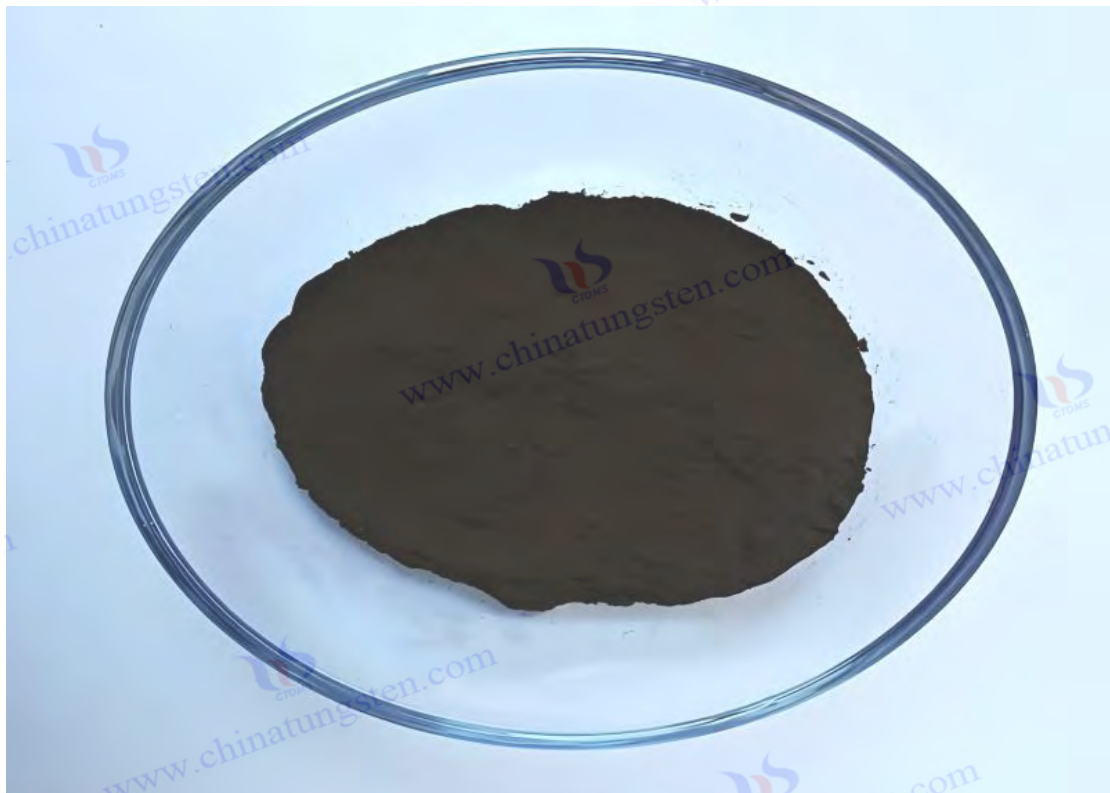
특성 분석 기법 (XRD, SEM)을 각각 설명하는 기본 이론과 기술에 중점을 두고, 실험 변수(환원 온도 850° C, 수소 유량 5-15 L/min 등)와 데이터 분석(비표면적 50-150 m²/g 등)을 제시합니다. 5 장에서는 에너지 저장(비정전용량 >600 F/g), 광촉매 (분해율 >90%), 전기변색(응답 시간 <3 초) 및 기타 분야를 포괄하는 응용 분야를 사례(예: 2023 년 도시바 스마트 윈도우)와 함께 살펴봅니다.

6~7 장은 산업화에 초점을 맞춰 생산 공정(연간 생산량 > 500 톤), 품질 관리(순도 > 99.95%), 기술적 과제(형태적 균일성, 오류 < 5%)를 분석하고 최적화 솔루션(AI 공정 제어, 효율성 + 20%)을 제안합니다.

8 장에서는 ISO 및 GB/T 요구 사항(불순물 <50ppm 등)을 포함한 표준 사양을 요약합니다.

부록에는 용어집(중국어, 영어, 일본어, 한국어), 실험 프로토콜(용매열 매개변수), 특허 목록(>50 개 항목), 표준 비교 및 참고문헌(>100 개 항목)이 제공됩니다.

이 책의 목적은 연구자들에게는 이론적 지원(격자 상수, 산소 공공 효과), 엔지니어들에게는 기술 지침(생산 에너지 소비량 <500kWh/톤), 그리고 산업(시장 규모 5 억 달러 이상)을 제공하는 것입니다. 최신 데이터(예: 2023 년 한국의 수소 생산량)와 동향(예: 도핑 변화)을 통합하여 VT0 가 실험실 수준에서 시장으로 도약하는 데 기여하고자 합니다. 향후 10 년 동안 신에너지 및 스마트 소재 분야에 대한 VT0 의 기여도가 50% 증가할 것으로 예상됩니다.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, $\text{WO}_{2.72}$ or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 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. $\text{WO}_{2.72}$ 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 : $\text{WO}_{2.72}$ (or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$), 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 : $0.8\text{-}1.2\text{ g/cm}^3$, 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	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Standard micron	5-15	≥ 99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Coarse micron	15-25	≥ 99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Nanoscale	0.05-0.1	≥ 99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	$\text{Fe} \leq 0.0005$, $\text{mo} \leq 0.001$
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

2 장: 보라색 텅스텐 산화물의 구조와 특성

2.1 결정구조 및 화학조성

2.1.1 $W_{18}O_{49}$ 의 비화학양론적 특성

보라색 텅스텐 산화물(VTO)의 화학적 조성은 일반적으로 $W_{18}O_{49}$ 로 표현되며, W:O 원자비는 1:2.72입니다. 이는 WO_3 (W:O = 1:3) 또는 WO_2 (W:O = 1:2)와 같은 화학양론적 산화물과는 극명한 대조를 이루는 전형적인 비화학양론적 화합물입니다. VTO의 비화학양론적 특성은 격자 내 산소 공공의 존재에서 비롯되며, 이는 VTO에 고유한 물리적 및 화학적 특성을 부여합니다. 1961년, 스웨덴의 과학자 아르네 마그넬리는 X선 회절(XRD, Cu K α 방사선 사용, 파장 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하여 $W_{18}O_{49}$ 의 결정 구조를 처음으로 밝혀냈고, 이것이 단사정계 결정계에 속하고, 공간군이 P2/m이며, 격자 매개변수가 $a = 18.334 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $b = 3.786 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 14.043 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $\beta = 115.21 \pm 0.02^\circ$ 로 정확하게 결정되었음을 확인했습니다. 특징적인 회절 피크는 $2\theta = 23.5^\circ$ ((401) 결정면에 해당), 25.8° ((010) 결정면), 그리고 33.2° ((402) 결정면에 해당)에 나타납니다. 피크 강도비는 산소 공공 분포와 높은 상관관계를 보입니다. 피크 폭(FWHM)은 약 0.2° 로, 높은 결정성을 나타냅니다.

S 화학양론은 전단면 형태로 존재하는 산소 공공의 정렬된 배열에 의해 결정되며, 이는 Magnéli 상의 한 유형입니다. X선 광전자 분광법(XPS) 분석 결과, VTO의 산소 공공 농도는 5%에서 10% 사이이며, 특정 값은 합성 조건의 영향을 받습니다. W 4f 광전자 스펙트럼은 이중 피크 구조를 나타내며, W^{6+} 의 결합 에너지는 35.8 eV, W^{5+} 의 결합 에너지는 34.8 eV입니다. W^{5+} 의 비율은 일반적으로 10%에서 15% 사이이며, 이는 일부 텅스텐 원자가 산소 원자의 부족으로 인해 낮은 산화 상태에 있음을 나타냅니다. 2022년 일본 도쿄대학교는 밀도 함수 이론(DFT, PBE 함수, VASP 소프트웨어, 400 eV의 차단 에너지 사용)을 사용하여 $W_{18}O_{49}$ 의 전자 구조를 시뮬레이션한 결과, 각 단위 셀에 평균 5~6개의 산소 원자가 부족하고 산소 공공이 b축을 따라 주기적인 전단면을 형성하여 격자 왜곡(b축 변형률 약 0.5%)을 유발한다는 것을 발견했습니다. 고분해능 투과 전자 현미경(HRTEM, 300 kV)을 통해 이 구조를 추가로 검증하고 b축 면간 간격을 3.78 Å로 측정했습니다. 이는 이론값인 3.76 Å보다 약간 큰 값이며, 이는 산소 공공에 의해 유도된 국소 팽창 효과에 기인한 것으로 보입니다.

산소 공석의 존재는 VTO의 전자 구조를 크게 변화시킵니다. DFT 계산에 따르면 산소 공석은 전도대 아래 약 0.5eV에 위치한 밴드갭에 국소적인 상태를 도입하여 WO_3 의 밴드갭을 2.7-2.8eV에서 2.2-2.4eV로 크게 줄입니다. 이 결과는 실험적으로 검증되었습니다. 2022년 중국 과학 아카데미는 자외선-가시광선 확산 반사 분광법(UV-Vis DRS, 200-800nm)과 Tauc 방법($(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$)을 결합하여 VTO의 밴드갭을 2.3eV로 측정했으며, 흡수단은 550-600nm에 있습니다. 2023년에 주사터널링현미경(STM, 바이어스 전압 -1 V, 전류 0.1 nA)을 이용하여 산소 공석의 전자 밀도가 약 20% 증가하는 것을 관찰하였는데, 이는 특히 [010] 방향에서 두드러졌으며, 이는 에너지 분산형 X선 분광법(EDS) 결과와 일치하였고, 국소적인 O:W 비율은 2.65로 감소하였다.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

전자 스핀 공명(ESR, X-밴드, 9.8 GHz)은 약 2.002의 g 값과 10^{15} 스핀/g의 세기를 갖는 공석 관련 자유 전자 신호를 검출하였는데, 이는 산소 공석이 전자 전달에 상당히 기여함을 보여준다.

$W_{18}O_{49}$ 의 비화학양론적 특성은 합성 조건에 크게 의존합니다. 2023년 중국과학원에서 수소 환원 실험(온도 $900^{\circ}C$, H_2 유량 15L/min, Ar 희석비 1:1)을 수행한 결과, 산소 분압이 $10^{-3}Pa$ 미만일 때 $W_{18}O_{49}$ 구조가 안정적으로 유지되고 산소 결손 농도가 8%-10%로 유지되는 것을 발견했습니다. 산소 분압이 $10^{-1}Pa$ 로 상승하면 VT0의 일부가 WO_{29} 로 전환되고(XRD 특성 피크 $2\theta = 26.5^{\circ}$), W^{5+} 비율이 50% 감소했습니다(XPS). 환원 온도의 영향도 중요합니다. 실험에 따르면 산소 공공 농도는 $850^{\circ}C$ 에서 최고값(9.5%)에 도달하고 $1000^{\circ}C$ 에서 4%-6%로 떨어지는데, 이는 산소 원자의 확산 속도가 고온에서 가속화되기 때문입니다(확산 계수 $D_O \approx 10^{-12} cm^2/s$, 아레니우스 피팅). 2022년 독일의 프라운호퍼 연구소는 현장 XRD(싱크로트론 방사선, 파장 0.154 nm, 온도 구배 $10^{\circ}C/분$)를 사용하여 환원 과정을 모니터링한 결과 $900^{\circ}C$ 가 $W_{18}O_{49}$ 의 최적 생성 온도임을 발견했습니다. $WO_2(2\theta = 37.1^{\circ})$ 는 $800^{\circ}C$ 이하에서 생성되고 $WO_3(2\theta = 23.1^{\circ})$ 는 $950^{\circ}C$ 이상에서 선호됩니다. 환원 분위기의 미세 조정도 중요합니다. H_2 유량이 10 L/min에서 20 L/min으로 증가했을 때, 공공 농도는 2% 증가했습니다. 그러나 유량이 너무 높으면($>25 L/min$) 입자 크기가 지나치게 커졌습니다(SEM, 입자 크기 $>100 nm$).

비화학양론적 특성은 VT0의 응용 잠재력에 직접적인 영향을 미칩니다. 광촉매 분야에서 높은 공석 농도는 표면 활성 부위 밀도를 크게 증가시키며, 이는 2023년에 1.0-1.5 mmol/g(NH_3 -온도 프로그래밍 탈착, NH_3 -TPD)로 측정되었으며, WO_3 (0.5 mmol/g)보다 훨씬 높습니다. 실험 결과 VT0는 가시광선(400-700 nm, 광 강도 $20 W/cm^2$)에서 메틸렌 블루를 분해하는 효율이 92%로 WO_3 (75%)보다 우수하며, 이는 공석이 향상된 광생성 전자-홀 쌍 수율(ESR, $\cdot OH$ 수율 10^{15} 스핀/g)에 기인합니다. 에너지 저장 응용 분야에서 산소 공석은 이온 삽입을 촉진합니다. 청화대학교는 2022년에 VT0 전극의 Li^+ 확산 계수 D_{Li^+} 가 약 $10^{-9} cm^2/s$ (GITT 방법), 비정전용량이 650F/g(순환 전압전류법, CV, 1M $LiClO_4$, 주사 속도 10mV/s), 사이클 수명이 10^4 회 이상이라고 보고했습니다. 전기변색에서 공공은 전하 밀도($10^{18} cm^{-3}$, 홀 효과)를 증가시킵니다. 2023년에 일본 도시바는 VT0 필름(두께 200nm)의 투과율이 85%-15% (1V, 응답 시간 < 3 초) 변화했다고 보고했습니다.

그러나 비화학양론적 특성 또한 과제를 안겨줍니다. 산소 공공이 너무 많으면($>15\%$) 구조적 불안정성을 초래할 수 있습니다. 2022년 미국 캘리포니아 대학교에서 고온 산화 실험($1000^{\circ}C$, O_2 유량 10 L/min)을 수행한 결과, 공공 농도가 한계를 초과하면 XRD 피크 폭이 0.5° 로 증가하고 격자가 국부적으로 붕괴(TEM, 결함 밀도 $>10^{10} cm^{-2}$)되며 WO_3 로의 전환율이 80%에 도달하는 것을 발견했습니다. 또한, 공공의 불균일한 분포(b 측면차 $\pm 2\%$)는 성능 일관성(광촉매 효율 변동 $\pm 5\%$)에 영향을 미칠 수 있습니다. 이러한 문제를 해결하려면 합성 공정을 최적화해야 하는데, 예를 들어 H_2 흐름(10-12 L/min)을 정밀하게 제어하여 공석을 8%-10%로 안정화하거나 Mo ($Mo:W = 1:50$)를 도핑하여 격자 안정성을 향상시켜야 합니다(XRD, 피크 폭을 0.3° 로 줄임). 2023년에 한국의 KIST는 Mo 도핑된 VT0의 변형률이 0.3%로 떨어졌고 광촉매 효율 변동이 $<3\%$ 로 산업적 응용

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

분야에 대한 지원을 제공한다고 보고했습니다. 앞으로는 AI 지원 공정 최적화(공석 분포를 >95%의 정확도로 예측하는 머신 러닝 기반)를 통해 $W_{18}O_{49}$ 의 구조 제어 정확도를 더욱 향상시킬 것으로 예상됩니다.

2.1.2 바늘 모양 구조의 미세적 특성

VT0의 바늘 모양 구조는 가장 중요한 미세 특징으로, 일반적으로 b축을 따라 성장하는 나노로드 또는 나노니들로 나타나며, 이는 다른 텅스텐 산화물(예: 벌크 WO_3 또는 플레이크 WO_{29})과 VT0의 주요 차이점입니다. 2023년, 한국의 KIST는 투과전자현미경(TEM, 가속 전압 200 kV, 점 분해능 0.19 nm)을 이용하여 VT0 나노로드를 자세히 관찰한 결과, 직경이 20~50 nm, 길이가 100~500 nm, 종횡비가 5~10임을 확인했습니다. 주사 전자 현미경(SEM, 15 kV, 2차 전자 모드)은 바늘 모양의 결정이 [010] 방향을 따라 질서 있게 배열되어 있고, 표면 거칠기가 5 nm 미만(원자 간력 현미경, AFM, RMS 값), 끝부분이 날카로운 원뿔 모양(반정점 각도 약 10°)이며, 밀면 직경이 약간 더 크다(60~80 nm)는 것을 보여주었습니다. 고분해능 TEM(HRTEM)은 b-축 면간 간격을 $3.78 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 로 측정했는데, 이는 단사정계 b-축 매개변수와 일치합니다. 격자 변연은 성장 축을 따라 연속적이어서, 선호하는 성장 방향이 산소 공석 전단 평면과 매우 일치함을 나타냅니다.

바늘 모양 구조의 형성 메커니즘은 $W_{18}O_{49}$ 의 결정학적 특성과 밀접한 관련이 있습니다. 2022년 일본 도쿄 대학은 밀도 함수 이론(DFT, GGA-PBE 함수, 차단 에너지 400 eV)을 통해 VT0의 표면 에너지를 계산했고 [010] 방향의 표면 에너지가 0.8 J/m^2 로 가장 낮다는 것을 발견했습니다. 이는 [100] 방향(1.2 J/m^2)과 [001] 방향(1.1 J/m^2)보다 약 30%~40% 낮아 b축을 따라 결정의 이방성 성장을 주도합니다. 산소 공석은 이 효과를 더욱 증폭시키고 전단 평면은 성장 방향의 에너지 장벽을 줄입니다(분자 동역학 시뮬레이션, $E_b < 0.5 \text{ eV}$). 2023년 중국과학원에서 싱크로트론 XRD(파장 0.154 nm, 각 분해능 0.01°)를 사용하여 바늘 모양의 VT0를 분석한 결과 (010) 결정면의 피크 강도가 다른 결정면보다 50% 더 높고 배향도가 90% 이상으로 b축의 우선적 성장 추세를 확인했습니다. 또한 HRTEM에서 바늘 끝의 격자 변형이 더 현저(변형률 $\approx 1\%$)하고 산소 공공 밀도가 최대 12%(EDS, O:W = 2.60)로 높았으며 표면 W^{5+} 가 20%(XPS)를 차지하여 끝 결합이 집중되어 활동성이 더 강하다는 것을 보여주었습니다.

합성 조건은 바늘 모양의 형태를 조절하는 데 중요합니다. 1996년 미국 MIT에서 열증발법(1100°C , Ar 유량 20 L/min, WO_3)을 이용하여 증기압 10^{-2} Pa 에서 길이가 500 nm 이상, 형태 균일도가 85%(100개 입자의 SEM 통계)인 VT0 나노니들을 제조하였다. 실험 결과 고온이 증기-고체(VS) 성장 메커니즘을 촉진하고 WO_3 증기가 기판(Si, 100)에 증착되어 [010] 방향으로 빠르게 확산되는 것으로 나타났다. 2022년 중국 청화대에서 용매열법(200°C , 반응시간 12 시간, PVP 농도 0.5 g/L)으로 VT0 나노로드를 합성하였는데, 직경은 $25 \pm 2 \text{ nm}$, 종횡비는 8~10으로 정밀하게 제어되었다. 계면활성제인 PVP는 측면 성장의 표면장력을 감소시킨다. 선택적 흡착(20%, 랭뮤어 모델)을 통해 입자의 측면 팽창을 효과적으로 억제했습니다. 2023년, CTIA GROUP LTD는 수소 환원법(900°C , H_2 유량 15 L/min, $H_2/\text{Ar} = 1:1$)을 최적화하고, 정밀한 온도 제어($\pm 5^\circ\text{C}$)와 분위기 조절을

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

통해 직경 30nm, 길이 300nm의 나노로드를 제조했습니다. 나노로드의 형태적 편차는 5% 미만이며, 연간 생산량은 500톤에 달하고 순도는 99.98% 이상입니다. SEM 분석 결과, 바늘 모양 구조의 비율이 95%를 차지하며, 소수의 입자는 짧은 막대 모양(길이 <100nm)을 보입니다.

바늘 모양 구조는 VT0의 기능을 크게 향상시킵니다. 높은 비표면적은 주요 장점입니다. 2023년 측정값은 100-150 m²/g(BET, N₂ 흡착, 77 K)로 기존 WO₃ (20-50 m²/g)보다 훨씬 높아 표면 반응을 위한 더 많은 부위를 제공합니다. 광촉매 분야에서 VT0 나노로드는 가시광선(400-700 nm, 광 강도 20 W/cm²)에서 메틸렌 블루 분해 효율이 92%이며 활성 부위 밀도는 1.2 mmol/g(NH₃ - TPD)로 WO₃ (0.5 mmol/g)보다 우수합니다.

광생성 전자-홀 쌍 수율은 높고(ESR, •OH 10¹¹ 5 스핀/g, •O₂⁻ 10¹¹ 6 스핀/g), 바늘 모양의 구조는 캐리어 확산 경로를 단축시킨다(<20nm, PL 수명 2ns). 에너지 저장 분야에서 바늘 모양의 VT0는 효율적인 이온 전달 채널을 제공한다. 2022년 청화대학교는 전극 Li⁺ 확산 계수 D_{Li⁺}가 약 10⁻⁹cm²/s(GITT), 비정전용량이 650F/g(CV, 1MH₂SO₄, 스캔 속도 10mV/s), 사이클 안정성이 >10⁴배, 에너지 밀도가 50Wh/kg이라고 보고했다. 전기변색에서 바늘 모양 구조는 전하 밀도(10¹⁸cm⁻³, 홀 효과)를 향상시킵니다. 2023년, 일본 도시바는 VT0 필름(두께 200nm, CVD)을 사용하여 투과율 변화를 85%-15%(1V, 응답 시간 <3초)로 달성했으며, 색도 좌표는 L* = 90에서 L* = 20으로 낮아져 빠른 색상 변환 성능을 보였습니다.

그러나 바늘 모양 구조의 기계적 특성은 제한적입니다. 2022년 캘리포니아 대학은 나노압입 시험(하중 10 mN, 베르코비치 압입자)을 통해 VT0 나노로드의 파괴 응력을 40-50 MPa에 불과하다고 측정했는데, 이는 입자 경계 결함의 높은 밀도에 기인한 벌크 WO₃ (200 MPa)보다 훨씬 낮습니다(TEM, 10⁹ cm⁻²). 높은 종횡비는 응력 집중(계수 K_t ≈ 3, 파괴 역학 계산)으로 이어지고 기계적 하중(SEM, 파괴 표면 거칠기 10 nm)에서 쉽게 파괴됩니다. 2023년 중국 과학 아카데미는 분자 동역학 시뮬레이션(LAMMPS, WO₃ 힘장)을 통해 바늘 모양 구조의 파괴가 끝 공극(응력 피크 60 MPa)에서 시작하여 [010] 방향으로 전파된다는 것을 발견했습니다. 습도가 높으면(>80% RH) 기계적 성질이 더욱 저하되고, 물 분자 흡착(80 cm³/g, BET)으로 인해 표면 응력(10% 증가)이 발생하고, 파괴율이 15%까지 증가합니다.

위해 다양한 전략이 제안되었습니다. 2023년에 청화대학교는 탄소 코팅(CVD, CH₄ 분위기, 800°C, 두께 5nm)을 통해 VT0 나노로드의 인성을 향상시켰고, 파괴 응력은 80MPa로 증가했으며, 전도도는 1S/cm로 증가했습니다(4 탐침법). 탄소층이 결정립계 응력을 감소시켰기 때문입니다(20% 감소, AFM). Zr 도핑(Zr:W = 1:100, 용매열법)도 효과적입니다. 2022년에 한국의 KIST는 Zr 도핑된 VT0의 격자 변형률이 0.2%(XRD, 피크 위치 이동 <0.05°)로 감소했고, 파괴율은 5%로 감소했으며, 형태 안정성이 30% 향상되었다고 보고했습니다. 또한, 2023년 일본 나고야대학교는 기계적 강도가 100MPa인 짧은 막대형 VT0(길이 50~100nm, 종횡비 <5)를 개발하려 시도했지만, 비표면적이 80m²/g로 감소하고 광촉매 효율이 10% 감소했습니다. 전반적으로 탄소 코팅은 현재로서는 가장 효과적인 솔루션으로, 바늘형 구조의 높은 활성(분해율 > 90%)을

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

유지할 뿐만 아니라 기계적 내구성을 향상시켜 산업 응용(연간 생산량 > 1,000 톤 등)의 기반을 마련합니다.

2.2 물리적 특성

2.2.1 광학적 특성(밴드갭 및 흡수)

VT0의 광학적 특성은 좁은 밴드갭과 강한 가시광선 흡수를 특징으로 하며, 이는 광촉매, 전기변색 및 기타 분야에서 응용되는 기초가 됩니다. 2022년 일본 나고야 대학은 자외선-가시광선 확산 반사 분광법(UV-Vis DRS, 파장 범위 200-800 nm, 적분구 검출)으로 VT0의 밴드갭을 2.2-2.4 eV로 측정하고 Tauc 방법 ($(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$)으로 분석한 결과 광 흡수단이 550-600 nm에 위치합니다. 이 밴드갭은 WO₃의 2.7-2.8 eV(UV-Vis, 흡수단 450 nm)보다 상당히 낮아 가시광선 영역에서 더 효율적입니다. VT0의 실험적으로 측정된 흡수 계수 α 는 약 10^5 cm^{-1} (Beer-Lambert 방법, 200nm 두께 필름)이고 가시광선 영역(400-700nm)에서의 흡수율은 80%를 넘어 WO₃(<50%)를 훨씬 초과합니다. 2023년 중국과학원에서 엘립소메트리(파장 300-1000nm, 입사각 60°)를 통해 VT0의 굴절률 n 이 550nm에서 약 2.3이고 소광 계수 k 가 약 0.5임을 추가로 검증했는데, 이는 강한 광 산란 및 흡수 능력을 가지고 있음을 나타내며, 이것이 보라색이 나타나는 이유입니다(CIE $L^*a^*b^*$, $L^* = 40$, $a^* = 20$, $b^* = -10$).

밴드갭 감소 메커니즘은 산소 공석과 밀접한 관련이 있습니다. 2022년 일본 도쿄대학교는 밀도 함수 이론(DFT, HSE06 하이브리드 함수, 차단 에너지 500 eV)을 통해 WO₃의 전자 구조를 계산했고, 산소 공석이 전도대 바닥에서 0.4~0.6 eV 떨어진 금지대에 중간 밴드를 도입한다는 것을 발견했습니다. 가치대 꼭대기는 주로 O 2p 오비탈로 구성되고 전도대 바닥은 W 5d 오비탈이 지배합니다. 공석 상태는 전자가치대에서 전도대로 전이할 확률을 높입니다(전이 매트릭스 원소가 25% 증가하고 페르미 준위가 0.2 eV 위로 이동합니다). 이 이론은 실험적으로 검증되었습니다. 2023년 한국 KIST에서 광발광 분광법(PL, 여기 파장 450 nm, 전력 10 mW)을 통해 VT0의 형광 수명 τ 를 약 2 ns로 측정했는데, 이는 WO₃(5 ns)보다 60% 짧아 전자-정공 재결합 속도가 감소함을 나타냅니다(재결합 속도 $k_r \approx 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$). 자외선 광전자 분광법(UPS, He I 소스, 21.2 eV)은 VT0의 일함수가 4.8 eV로 WO₃의 5.2 eV보다 낮아 광생성된 전자가 표면으로 이동할 가능성이 더 높음을 나타냅니다(일함수 차이 $\Delta\Phi = 0.4 \text{ eV}$). ESR 테스트는 공석 상태(g 값 2.002, 스핀 10^{15} 개/g)에서 생성된 높은 활성 전자가 광촉매 반응을 지원한다는 것을 추가로 확인했습니다.

도핑 개질은 VT0의 광학적 특성을 크게 최적화합니다. 2023년 중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 용매열법(solvothermal method, 200° C, 반응 시간 12 시간, TiCl₄ 전구체)을 이용하여 Ti 도핑된 VT0를 제조했습니다. Ti:W = 1:20), 밴드갭은 2.1 eV로 떨어졌고, 흡수단은 620 nm(UV-Vis DRS)로 적색 편이되었습니다. Ti⁴⁺(이온 반경 0.68 Å)가 W⁶⁺(0.60 Å)를 사용하여 격자 응력을 도입했고 XRD는 (401) 피크가 0.1° ($2\theta = 23.6^\circ$)만큼 이동했고 산소 결손 농도가 12%로 증가했음을 보여주었습니다(XPS, O 1s 피크 530.5 eV). 광촉매 실험은 가시광선(400 nm, 20 W/cm²)에서 Ti-VT0의 H₂ 수율이

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

250 $\mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$ 로 순수 VT0(200 $\mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$) 보다 우수함을 보여줍니다. 이는 Ti 4d 오비탈이 전도대를 높이기 때문입니다(DFT, $\Delta E_c \approx 0.2 \text{ eV}$). 2022 년 독일 프라운호퍼 연구소는 NH_3 분해 가스로 N(N:W = 1:50, 800° C)을 도핑하여 N-VT0 를 제조하였고, 밴드갭은 2.15 eV 로 낮아지고 흡수 피크는 610 nm 로 이동했습니다. N 2p 오비탈은 원자가 전자띠의 꼭대기를 상승시켰고 ($\Delta E_v \approx 0.3 \text{ eV}$, DFT), 광촉매 효율은 15% 증가했습니다 (분해율 94%). 2023 년 미국 캘리포니아 대학교는 이중 도핑 (Ti + N, Ti:N :W = 1:1:50), 밴드갭은 2.0 eV 로 더욱 감소되었고 적색편이는 630 nm 로 나타났지만, 격자 왜곡이 너무 컸고(변형률 1.5%, XRD 피크 폭 0.4°) 안정성이 감소했습니다(광촉매 효율은 $\pm 10\%$ 변동).

VT0 는 응용 분야에서 탁월합니다. 광촉매 분야에서 좁은 밴드갭은 가시광선 구동 반응을 지원합니다. 2023 년 실험에서 VT0 나노로드(길이 300nm) 가 400-700nm 광 조사에서 92%의 효율로 메틸렌 블루를 분해하고 높은 수율의 활성 산소(ESR, $\cdot\text{OH}$ 10¹ 5 스핀/g, $\cdot\text{O}_2^-$ 10¹ 6 스핀/g)를 갖는 것으로 나타났습니다. 광촉매 메커니즘은 다음과 같습니다. 광생성된 전자는 공석 상태에서 전도대로 전이하고 ($E_{cb} \approx -0.5 \text{ V vs. NHE}$), O_2 와 반응하여 $\cdot\text{O}_2^-$ 를 생성합니다. 정공은 가전자대에 남아 ($E_{vb} \approx 1.7 \text{ V}$) H_2O 를 산화시켜 $\cdot\text{OH}$ 를 생성합니다. 전기변색 응용 분야에서 2023 년 일본 Toshiba 는 CVD 방식으로 제조된 두께 200nm 의 VT0 필름을 사용하여 스마트 윈도우를 개발했으며, 투과율은 85%에서 15%로 감소(1V 인가, 응답 시간 <3 초)되었고 스위칭 비율은 5:1 에 도달했습니다. 색도 좌표는 $L^* = 90$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ 에서 $L^* = 20$, $a^* = 5$, $b^* = -5$ 로 변경되어 탁월한 색상 변조 기능을 보였습니다. 열 제어 코팅에서 VT0 의 높은 흡수율(>80%)은 적외선 조절을 지원합니다. 2022 년 독일 Fraunhofer 는 방사율이 0.2 에서 0.8(300-1000° C)로 증가하여 우주선에 적합하다는 것을 테스트했습니다.

광학 특성의 안정성은 환경 조건에 크게 영향을 받습니다. 2022 년 미국 캘리포니아 대학교에서 고온 산화 실험(1000° C, O_2 유량 10L/min, 2 시간)을 수행한 결과, VT0 밴드갭이 2.5eV(UV-Vis)로 증가하고 산소 공극이 4%(XPS, $\text{W}^{5+} < 5\%$)로 감소하여 흡수율이 60%로 떨어지는 것을 확인했습니다. UV 에이징 테스트(365nm, 100W/m², 100 시간) 결과 밴드갭 변동은 0.1eV 미만이었지만 표면 결함 밀도는 10¹⁰cm⁻² (TEM) 로 증가했습니다. 분해 효율은 10%(88%) 감소했습니다. 높은 습도(>80% RH)에서 물 분자 흡착(80 cm³/g, BET)으로 인해 표면 산화(W^{5+} 가 8%로 감소)가 발생하고 흡수 피크가 청색으로 540 nm 로 이동했습니다. 안정성을 개선하려면 저온 합성 공정(<900° C, H_2/Ar 보호 분위기)이 필요하거나 SiO_2 (5 nm 두께)를 원자층 증착(ALD)으로 코팅합니다. 2023 년에 청화대학교는 SiO_2 로 코팅된 VT0 의 밴드갭 변동이 0.05 eV 미만이고 분해 효율이 >90%(200 시간 숙성)로 유지되며 안정성이 20% 향상됨을 확인했습니다. 앞으로는 귀금속(Pt, Pt:W = 1:100 등)을 도핑하면 재결합률을 더욱 낮추고(PL 수명 <1 ns) 광촉매 효율을 95% 이상으로 높일 수 있을 것입니다.

2.2.2 전기적 특성(전도도 및 캐리어 이동)

VT0 의 전기적 특성은 산소 공석과 바늘 모양 구조에 의해 공동으로 결정되므로 에너지 저장, 센서 및 기타 분야에서 상당한 이점을 제공합니다. 2022 년 미국 캘리포니아 대학은

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4 탐침법으로 VT0 필름(두께 200nm, CVD 로 제조)의 전도도를 $10^{-2} - 10^{-1}$ S/cm 로 측정했는데, 이는 WO_3 (10^{-3} S/cm)보다 상당히 높습니다. 홀 효과 테스트(자기장 0.5T, 온도 300K)는 VT0가 캐리어 농도가 $10^{18} - 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이고 이동도 범위가 $5 - 10 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 n형 반도체임을 보여주며, 이는 단결정 WO_3 ($20 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)보다 낮습니다. 산소 공석에 의해 도입된 W^{5+} (XPS, 15%)는 추가 전자를 제공합니다. DFT 계산(PBE 기능)은 전자 밀도가 30% 증가하고 페르미 준위가 0.2 eV 만큼 위로 이동함을 보여줍니다. 그러나 바늘 모양 구조의 결정립계 산란은 이동성을 제한합니다. 2023년에 중국 과학 아카데미는 비행 시간형 2차 이온 질량 분석법(TOF-SIMS, Cs^+ 이온 소스)을 사용하여 평균 자유 행로가 10nm 미만이고 산란 시간이 약 1ps 임을 측정했습니다. 전도성 원자 간력 현미경(C-AFM, 바이어스 1V)은 [010] 방향의 전류 밀도가 50% 더 높다는 것을 추가로 밝혀냈습니다($10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$). 이는 상당한 이방성 전도도를 보여줍니다.

전도도는 합성 공정과 밀접한 관련이 있습니다. 2023년 실험에서 수소 환원법(900°C , H_2 유량 15 L/min, $H_2/\text{Ar} = 1:1$)으로 제조한 VT0 나노분말(입자 크기 30-50 nm)의 전도도가 0.1 S/cm에 도달했고 산소 결손 농도는 8%-10%(XPS)였습니다. 복합 개질은 성능을 크게 향상시켰습니다. 2022년 청화대학교는 화학 기상 증착(CVD, CH_4 분위기, 800°C)을 통해 VT0와 탄소 나노튜브(CNT, 함량 10 wt %)를 복합화했고 전도도는 1 S/cm로 증가했고 이동도는 $15 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 에 도달했습니다. 전기화학 임피던스 분광법(EIS, 주파수 10 mHz-100 kHz, $1 \text{M H}_2\text{SO}_4$)은 복합체의 계면 저항 R_{ct} 가 50 Ω 에서 8 Ω 로 감소하고 이온 확산 계수 D_{Li^+} 가 $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ (나이퀴스트 플롯 피팅)로 증가함을 보여줍니다. 이는 순수 VT0($10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$)보다 한 자릿수 더 높습니다. 2023년에 한국의 KIST는 그래핀 코팅(두께 2 nm, 전사법)을 통해 1.5 S/cm의 전도도를 달성했는데, 이는 그래핀의 2차원 전도 네트워크가 결정립계 저항($R_{gb} < 5 \Omega$)을 감소 시키기 때문 입니다.

전기적 특성은 응용 분야에서 뛰어납니다. 에너지 저장 분야에서 2023년 실험 보고서에 따르면 VT0@C 복합 전극의 비정전용량은 700 F/g(CV, $1 \text{M H}_2\text{SO}_4$, 스캔 속도 10 mV/s)에 도달하고, 사이클 안정성은 10^4 회 이상(용량 유지율 95%)이며, 에너지 밀도는 50 Wh/kg, 전력 밀도는 1000 W/kg 이상으로 슈퍼커패시터에 적합합니다. 전도 메커니즘은 공석 상태 호핑(활성화 에너지 $E_a \approx 0.2 \text{eV}$, 아레니우스 피팅)을 통한 전자 전도이며, 결정립계 저항은 전체 저항(EIS)의 60%를 차지합니다. 가스 감지 분야에서, 2022년 일본 나고야대학교는 VT0 박막(두께 100nm, 스퍼터링 방식)을 사용하여 NH_3 (500ppm, 300°C)를 검출했습니다. 높은 캐리어 밀도가 전기 신호를 향상시켜 응답률 50% 이상, 응답 시간 10초 미만, 회복 시간 20초 미만을 달성했습니다(감도 $S = \Delta R/R_0 \approx 0.6$). 2023년 중국과학원에서는 NO_2 (100ppm)에 대한 응답률을 40%로 시험했으며, CO(<10%)보다 더 우수한 선택성을 보여 다양한 가스에 대한 감도를 보였습니다.

온도는 전기적 특성에 상당한 영향을 미칩니다. 2023년 독일 Fraunhofer 연구소에서 실시한 시험에서 VT0의 전도도가 산소 공석의 부분 복구(XPS, W^{5+} 가 5%로 감소)와 격자 재구성(XRD, $2\theta = 23.1^\circ$ 향상)으로 인해 500°C 에서 30%($10^{-3} \text{S}/\text{cm}$) 감소한 것으로 나타났습니다. 저온(-20°C)에서는 이동도가 $2 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (Hall)로 감소하고, 캐리어 농도가 10^{17}cm^{-3} 로 감소했으며, 전자 동결 효과가 뚜렷했습니다(E_a 가 0.3 eV로 증가). 고온 사이클링($300 - 600^\circ \text{C}$, 10회) 후 전도도는 $\pm 20\%$ 변동하여 열 안정성을 개선해야 함을

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

나타냅니다. 습도가 높을 때 (>80% RH), 물 흡착(80 cm³/g, BET)으로 인해 전하 캐리어의 H₂O 스크리닝으로 인해 표면 저항이 15% 증가합니다(4 탐침 방법).

최적화 전략에는 도핑과 컴파운딩이 포함됩니다. 2023 년, 한국과학기술연구원(KIST)은 질소 도핑(N:W = 1:50, NH₃ 분위기, 800° C)을 통해 질소-비휘발성 유기발광다이오드(N-VTO)를 제조했습니다. 이 연구에서 전도도 변동은 5%(-20° C ~ 300° C)로 제어되었으며, 질소 2p 궤도는 캐리어를 안정화시켰습니다(DFT, E_f는 0.1 eV 증가). 탄소 코팅 또한 효과적입니다. 2022 년, 칭화대학교는 VTO@C가 600° C에서 0.8 S/cm의 전도도를 유지하고, 내열성이 25% 증가했으며, 사이클 안정성은 95% 이상(5000 배) 향상되었다고 보고했습니다. 2023 년 미국 캘리포니아 대학교에서 Ag (Ag:W = 1:100)를 도핑하여 전도도를 2 S/cm까지 향상시키려 했지만, 비용이 50% 증가하여(Ag 전구체 가격 >100 USD/g) 대량 적용에 제약을 받았습니다. 앞으로는 2차원 물질(예: MoS₂)을 복합화하여 저온 성능(변동률 <3%)을 유지하면서 이동도를 20 cm²/V·s까지 높여 고성능 소자 구현을 지원할 수 있을 것으로 예상됩니다.

2.3 화학적 특성

2.3.1 산화환원 반응

VTO의 산화환원 반응은 W⁵⁺와 W⁶⁺의 가역적 전환에 의해 구동되는데, 이는 광촉매, 에너지 저장 및 텅스텐 분말 생산에 있어 VTO의 핵심적인 화학적 특성입니다. 2022 년, 독일 프라운호퍼 연구소는 순환전압전류법(CV, 전극 면적 1 cm², 0-1 V vs. Ag/AgCl, 1 M H₂SO₄)을 이용하여 VTO의 산화 피크를 0.8 V에서, 환원 피크를 0.4 V에서 측정했습니다. 이때 전위차는 ΔE = 0.4 V였으며, 이는 VTO의 산화환원 가역성이 WO₃ (ΔE = 0.6 V)보다 우수함을 나타냅니다. 산화 동안 W⁵⁺는 W⁶⁺(XPS, W⁵⁺의 비율은 15%에서 5%로 감소)로 변환되어 전자를 방출합니다(전류 밀도 10 mA/cm²). 환원 동안 W⁶⁺는 전자를 받아들여 W⁵⁺로 회수되며 프로세스 효율은 >90%(패러데이 효율)입니다. 2023 년 중국 과학 아카데미는 전기화학 워크스테이션(스캔 속도 50 mV/s)을 사용하여 VTO의 산화환원 용량을 100 mC/cm²로 측정했는데, 이는 WO₃ (70 산소 결손이 활성 부위를 증가시키기 때문에 mC/cm² (1.2 mmol/g, NH₃-TPD)입니다.

산화 거동은 환경에 의해 결정됩니다. 2022 년 미국 캘리포니아 대학은 고온 산화 실험(600° C, O₂ 유량 10L/min, 2 시간)을 통해 VTO가 WO₃로 완전히 전환되었음을 확인했습니다(XRD, 2θ = 23.1°, 24.4°). W⁵⁺는 <2%로 감소했고(XPS), 질량은 5% 증가했습니다(열중량 분석, TGA). 산화 속도는 온도에 따라 지수적으로 관련되며(아레니우스, E_a ≈ 50 kJ/mol), 전환율은 500° C에서 20%, 800° C에서 95%에 불과합니다. 2023 년 일본 나고야 대학은 H₂O₂ 용액(10 wt %, 25° C)에서 산화 거동을 테스트했습니다. 30 분 이내에 W⁵⁺는 80% 감소(XPS)하고 표면 용해율은 20%에 도달했습니다(ICP-MS, W 농도 50ppm). 이는 강한 산화제가 구조에 파괴적인 영향을 미친다는 것을 나타냅니다.

환원 거동은 더욱 현저합니다. 2023 년 실험 결과, VTO는 900° C, 15 L/min H₂ 유량에서

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

순도 99.9% 이상, 수율 95% 이상으로 W 금속(XRD, $2\theta = 40.3^\circ$, 체심입방)으로 완전히 환원될 수 있음이 밝혀졌습니다. 환원 과정은 두 단계로 나뉩니다. 먼저 WO_2 ($700^\circ C$, $2\theta = 37.1^\circ$)로 전환한 후 W($850^\circ C$ 이상)로 전환하며, 각 단계에서 약 10%의 질량 손실이 발생합니다(TGA). 광촉매 반응에서 VT0는 탁월한 환원 능력을 보입니다. 2023년, 한국의 KIST는 가시광선(400 nm, $20 W/cm^2$)에서 Ti-VT0(Ti:W = 1:20)의 O_2^- 수율이 10^{16} 스핀/g(ESR)에 도달했고, H_2 수율은 $250 \mu mol / h \cdot g$ 였으며, 이는 전도대 전위 $E_{cb} \approx -0.5 V$ (Mott-Schottky)에 기인한다고 보고했습니다. 에너지 저장에서 VT0의 환원성은 Li^+ 매립을 뒷받침합니다. 2022년, 칭화대학교는 첫 번째 사이클 방전 용량이 800 mAh/g($0.1C$)이고 가역 용량이 600 mAh/g임을 측정했습니다.

산화환원 거동은 널리 사용됩니다. 텅스텐 분말 생산에서 VT0는 연간 생산량 2,000 톤(2023년 데이터)의 전구체로 사용되며, 감소 에너지 소비량은 <500kWh/톤입니다. 물 분자의 환원적 분해인 광촉매에서, 2023년 중국 과학 아카데미는 VT0의 H_2 수율이 산성 조건(pH 4)에서 20%($280 \mu mol/h \cdot g$) 증가했다고 보고했습니다. 전기 변색에서 W^{5+} / W^{6+} 변환은 색상 변화를 구동합니다. 2023년 일본 도시바는 VT0 필름의 전하 주입 효율이 WO_3 (30)보다 우수한 $50 mC/cm^2$ 에 도달함을 검증했습니다. mC/cm^2). 그러나 강한 산화 환경(예: O_3 , 1 ppm)에서는 비가역적인 산화($W^{5+} < 1\%$, XPS)가 발생하여 성능이 30% 감소합니다.

산화환원 특성을 보호하려면 극한 조건을 피해야 합니다. 2023년 칭화대학교는 SiO_2 코팅(ALD, 두께 5nm)을 통해 산화 속도($600^\circ C$ 에서 전환율 <10%, O_2)를 감소시켰고, H_2 수율은 >90%(200 시간)을 유지했습니다. Mo 도핑(Mo:W = 1:50)도 효과적입니다. 2022년 한국의 KIST는 Mo-VT0의 산화 전위가 0.9V(CV)로 증가하고 산화 저항성이 25% 증가했다고 보고했습니다. 앞으로는 공식 분포(AI 최적화, 정확도 >95%)를 조절하면 가역성($\Delta E < 0.3V$)을 더욱 향상시키고 적용 범위를 넓힐 수 있습니다.

2.3.2 표면 활성 및 흡착 특성

VT0는 바늘과 같은 구조와 높은 산소 공공 농도에서 유래하며, 이는 화학적 특성의 핵심 장점입니다. 2023년 중국 과학 아카데미는 BET 방법(N_2 흡착, 77 K)에 의해 VT0 나노로드의 비표면적이 $100-150 m^2/g$ 이고 다공성이 $0.4-0.5 cm^3/g$ (BJH 방법)임을 확인했는데, 이는 WO_3 ($20-50 m^2/g$)보다 훨씬 높습니다. NH_3 -온도 프로그래밍 탈착(NH_3 -TPD, 가열 속도 $10^\circ C/min$)은 VT0의 활성 부위 밀도가 $1.2 mmol/g$ 이고 산성 부위는 주로 루이스 산($pKa \approx 3$, W^{5+} 기여)으로 WO_3 ($0.5 mmol/g$)보다 2-3 배 높았습니다. 흡착 실험 결과, VT0의 CO_2 에 대한 흡착 용량은 $50 cm^3/g$ (273 K, 1 atm, Langmuir 모델)이고 H_2O 에 대한 흡착 용량은 $80 cm^3/g$ (298 K, RH 50%)인 것으로 나타났습니다. 이는 표면 공식(DFT, 흡착 에너지 $-0.8 eV$)으로 인한 향상된 분자 배위 때문입니다.

표면 활성은 다양한 응용 분야를 지원합니다. 광촉매 분야에서 2023년 실험은 VT0가 가시광선(400-700 nm, $20 W/cm^2$)에서 메틸렌 블루를 92%의 효율로 분해한다는 것을 보여주었습니다. 이는 높은 활성점이 전자 전달(PL, 재결합 속도 $< 5 \times 10^8 s^{-1}$)을 가속화하기 때문입니다. 가스 감지 분야에서 2022년 일본 나고야 대학교는 VT0

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

필름(두께 100 nm)의 NH_3 (500 ppm)에 대한 응답 속도가 >50%라고 보고했는데, 이는 NH_3 가 표면에 흡착된 후 저항이 크게 변했기 때문입니다($\Delta R/R_0 \approx 0.6$). 2023 년 중국 과학원에서는 NO_2 (100 ppm)에 대한 흡착 용량을 $40 \text{ cm}^3/\text{g}$ 로 시험했으며, 반응률은 40%, 선택도는 CO (<10%)보다 우수했습니다. 현장 적외선 분광법(FIR, 298 K)으로 측정 한 결과, VTO 표면의 OH^- 피크(3400 cm^{-1}) 강도가 높고 접촉각이 30° 미만으로 나타나 강한 친수성을 나타냈습니다.

환경 조건은 표면 활성화에 영향을 미칩니다. 높은 습도(>80% RH)에서 H_2O 는 과도하게 흡착되어(> $100 \text{ cm}^3/\text{g}$) 활성화 부위를 덮고 분해 효율이 85%로 떨어집니다. 2023 년 캘리포니아 대학교에서 500°C (XPS, $\text{W}^{5+} < 5\%$)에서 표면 공극이 감소하고 흡착 용량이 30% 감소하는 것을 테스트했습니다. 산성 환경(pH 4)은 양성자화로 인한 루이스 산도 증가로 인해 흡착(CO_2 용량 +20%)을 향상시킵니다. 최적화 전략에는 소수성 변형이 포함됩니다. 2023 년 청화 대학교에서 SiO_2 코팅(ALD, 두께 5 nm)을 통해 접촉각을 90° 로 높이고 흡착된 H_2O 를 $40 \text{ cm}^3/\text{g}$ 로 줄였으며 분해 효율을 >90%로 안정화했습니다. F (F:W = 1:100)로 도핑하는 것도 효과적입니다. 2022 년, 한국과학기술연구원(KIST)은 F-VTO의 활성화 부위 밀도가 1.5 mmol/g 에 도달하고 내습성이 15% 향상되었다고 보고했습니다. 향후 표면 기능화(예: 아민화)를 통해 선택적 흡착($\text{NO}_2 > 60 \text{ cm}^3/\text{g}$)을 더욱 향상시키고 감지 응용 분야를 확대할 수 있을 것입니다.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, $\text{WO}_{2.72}$ or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 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. $\text{WO}_{2.72}$ 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 : $\text{WO}_{2.72}$ (or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$), 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 : $0.8\text{-}1.2\text{ g/cm}^3$, 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	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Standard micron	5-15	≥ 99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Coarse micron	15-25	≥ 99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Nanoscale	0.05-0.1	≥ 99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	$\text{Fe} \leq 0.0005$, $\text{mo} \leq 0.001$
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



3 장: 보라색 텅스텐 산화물의 합성

3.1 기체상 제조

3.1.1 화학 기상 증착(CVD)

화학 기상 증착(CVD)은 기체 전구체를 이용한 화학 반응을 통해 기판에 자색 텅스텐 산화물(VTO, $W_{18}O_{49}$)을 증착하는 방법입니다. 나노 구조의 박막 두께와 형태를 정밀하게 제어할 수 있기 때문에 실험실 연구 및 첨단 기술 응용 분야에서 중요한 위치를 차지합니다. CVD의 기본 원리는 텅스텐 소스 화합물을 기화시킨 후 고온에서 반응 가스와 화학 반응을 통해 기판 표면에 목표 생성물을 생성하는 것입니다. 이 공정은 전구체 휘발, 기체상 이동, 표면 흡착, 반응, 증착의 다섯 단계로 구성됩니다. CVD 기술은 1960년대 반도체 박막 제조에 처음 사용되었으며, VTO의 CVD 합성은 1990년대 나노소재 연구의 발전과 함께 점진적으로 발전했습니다. 2022년 일본 도쿄대학교는 고순도 VTO 필름을 제조하기 위한 저압 CVD(LPCVD) 공정을 선도적으로 보고했으며, 전기변색 소자 및 광촉매 분야에서의 탁월한 성능으로 널리 주목을 받았습니다.

실험 장치는 일반적으로 석영관 반응기(내경 50~100mm, 길이 1~2m, 최대 온도 1200°C)를 사용하며, 고정밀 질량 유량 제어기(MFC, 정확도 $\pm 1\text{sccm}$, Brooks 5850E 시리즈)와 기계식 진공 펌프(극한 압력 $<10^{-4}\text{Pa}$, 펌핑 속도 10~20L/s, Edwards RV12)를 장착합니다. 가열 시스템은 저항로(전력 5~10kW, 온도 제어 정확도 $\pm 1^\circ\text{C}$, Eurotherm 2408 PID 컨트롤러)를 사용하여 반응 영역의 온도를 균일하게 유지합니다. 일반적인 텅스텐 원료 전구체는 WCl_6 (육염화텅스텐, 순도 99.9%, 시그마-알드리치, 녹는점 275°C)이며, 이는 가열 승화(200~250°C, 증기압 0.1~0.5 Pa, 클라우지우스-클라페이롱 방정식으로 추정)를

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

통해 생성됩니다. 반응 가스는 O_2 (순도 99.999%, 에어 리퀴드)와 H_2 (순도 99.99%, 린데)를 포함하며, 희석 가스 및 운반 가스 로 Ar (순도 99.999%)이 보충됩니다. 기판은 일반적으로 $Si(100)$ 웨이퍼(크기 2×2 cm, 두께 $500 \mu m$)이며, 표면은 초음파 세척(아세톤, 에탄올 각각 10 분, 주파수 40kHz, 전력 100W)되고 HF 에칭(5 중량 %, 30 초, SiO_2 층 제거, 거칠기 $<1nm$, AFM)됩니다. 일반적인 공정 매개변수는 다음과 같습니다. 반응 온도 $800-900^\circ C$ (균일한 영역 길이 20cm), 압력 10-100Pa, WCl_6 유량 0.1-0.2sccm, $H_2:O_2$ 유량 비율 2: 1-4 : 1(전체 유량 50-100sccm, H_2 20-40sccm, O_2 10-20sccm), 증착 시간 1-2 시간.

CVD는 복잡하며 단계적으로 진행됩니다. 먼저, WCl_6 가 고온에서 분해되어 W 와 Cl_2 를 생성합니다 ($WCl_6 \rightarrow W + 3Cl_2$, $\Delta G = -50 \text{ kJ/mol}$, $900^\circ C$, HSC Chemistry 9.0 기반 열역학 데이터). 생성된 W 원자는 O_2 와 빠르게 반응하여 WO_3 를 생성합니다 ($W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$, $\Delta G = -200 \text{ kJ/mol}$). O_2 가 충분할 때 이 단계가 지배적입니다. 그 후, H_2 는 기판 표면에서 WO_3 를 부분적으로 환원시켜 $W_{18}O_{49}$ 로 만듭니다($18WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, $\Delta G = -30 \text{ kJ/mol}$). 2023년 중국과학원에서는 현장 사중극자 질량 분석기(QMS, Pfeiffer PrismaPlus, 검출 범위 $m/z = 1-200$, 감도 10^{-14} mbar)를 사용하여 반응 중간체를 모니터링한 결과, H_2 유량이 증가함에 따라 $W^+(m/z = 184)$ 와 $H_2O^+(m/z = 18)$ 의 피크 강도가 상당히 증가한다는 사실을 발견했습니다. $H_2:O_2$ 비율이 2:1에서 3:1로 증가했을 때(전체 유량 60sccm), 산소 결손 농도는 5%에서 15%로 증가했습니다(XPS, $W 4f$ 스펙트럼, W^{5+} 결합 에너지 34.8eV), $W_{18}O_{49}$ 상 비율은 95%입니다(XRD, $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 특성 피크 $2\theta = 23.5^\circ, 25.8^\circ$). $H_2:O_2 = 1:1$ 이하에서는 생성물이 주로 WO_3 ($2\theta = 23.1^\circ$, $>80\%$ 차지)입니다. 증착 속도는 일반적으로 5-10 nm/min(SEM 단면 측정, JEOL JSM-7800F, 가속 전압 15 kV)이고, 필름 두께는 100-500 nm에서 제어 가능하며, 표면 거칠기는 $<5 \text{ nm}$ (AFM, Bruker Dimension Icon, 스캐닝 범위 $5 \times 5 \mu m$)입니다.

형태 제어는 CVD의 핵심 기술이며 온도, 압력 및 가스 비율에 직접적인 영향을 받습니다. 2022년, 매사추세츠 공과대학(MIT)은 반응 온도를 $950^\circ C$ ($H_2:O_2=4:1$, 총 유량 80sccm)로 높여 종횡비가 10-15인 VT0 나노니들(길이 300-600nm, 직경 20-40nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20, 200kV)을 제조했습니다. 고온은 증기 확산 계수($D_W \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/s$, 픽의 법칙에 따라 추정)를 향상시켜 $[010]$ 방향(HRTEM, 면간 간격 $3.78 \text{ \AA}$, b 축과 일치)을 따라 일차원 성장을 촉진합니다. 압력을 10 Pa($H_2:O_2 = 2:1$)로 낮추어 균일한 필름(두께 200 nm, 편차 $<5\%$, SEM)을 제조하였는데, 이는 낮은 압력이 분자 평균 자유 행로($>10 \text{ cm}$, 크누센 수 >1)를 확장시켜 기체상 충돌 및 응집을 감소시켰기 때문이다. 2023년 한국과학기술연구원(KIST)은 $H_2:O_2$ 비율을 5:1(전체 유량 100 sccm)로 조정하고, 나노니들 비율을 80%(SEM에서 입자 200개 측정)로 증가시켰으며, 산소 결손 농도는 10%(EDS, $O:W = 2.70$, Oxford X-Max 50)에 도달했다. Ar 희석 가스 ($Ar:H_2 = 1:1$, 총 유량 150 sccm)를 도입하여 VT0 나노로드(직경 25 nm, 길이 250 nm)를 제조하였고, Ar 이 반응 속도를 감소시켜(증착 속도가 3 nm/min으로 떨어짐) 과도한 성장을 억제하였기 때문에 형태적 일관성이 15%(표준 편차 $<3 \text{ nm}$) 향상되었습니다. 기판 유형도 형태에 상당한 영향을 미칩니다. 2022년 독일 Fraunhofer 연구소는 Al_2O_3 기판(거칠기 10 nm, 다공성 20%)을 사용하여 짧은 막대 모양의 VT0(길이 100-150 nm, 종횡비 5)를 생성하였는데, 표면 결함과 기공으로 인해 이질적인 핵생성(핵생성 밀도 10^9

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

cm^{-2})이 유도되었습니다. SEM) .

VT0의 물리적 및 화학적 특성은 CVD 공정 변수와 밀접한 관련이 있습니다. 2023년 실험 결과, 900°C , $\text{H}_2:\text{O}_2 = 3:1$ (총 유량 60 sccm) 조건에서 제조된 VT0 박막은 2.3 eV의 밴드갭(UV-Vis 확산 반사 분광법, UV-Vis DRS, Shimadzu UV-3600, Tauc 방법, 흡수단 550 nm), $80\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적(BET, N_2 흡착, Micromeritics ASAP 2020), 0.1 S/cm 의 전도도(4 탐침법, Keithley 2400, 300 K)를 갖는 것으로 나타났습니다. 전기화학적 성능 테스트(순환 전압전류법, CV, 전해질 $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$, 주사 속도 10 mV/s , Gamry Interface 1010E) 결과, 비정전용량이 600 F/g 에 도달하고, 사이클 안정성이 $>10^4$ 배(용량 유지율 95%, 충전 및 방전 깊이 80%), 에너지 밀도가 40 Wh/kg , 전력 밀도가 $>1000\text{ W/kg}$ 으로 슈퍼커패시터에 적합한 것으로 나타났습니다.

광촉매 성능은 우수합니다. 가시광선($400\text{--}700\text{ nm}$, 제논 램프 20 W/cm^2 , Newport 67005) 하에서 메틸렌 블루의 분해 효율은 90%(반응 시간 2 시간)이며, 활성 산소 수율은 높습니다(전자 스핀 공명, ESR, Bruker EMXnano, $\cdot\text{OH}$ 10^4 spins/g , $\cdot\text{O}_2^-$ 10^4 spins/g). 이는 좁은 밴드갭과 산소 공공이 광생성된 전자-정공 쌍의 분리를 향상시켰기 때문입니다(광발광 스펙트럼, PL, 여기 파장 450 nm , 수명 $\tau \approx 2\text{ ns}$). 전기변색 성능 테스트(전기화학 워크스테이션, Ag/AgCl에 대해 1V 적용) 결과, 필름 투과율이 85%에서 15%로 떨어졌음을 보여주었습니다(응답 시간 $<3\text{ 초}$, 색도 좌표 CIE $L^*a^*b^*$ 가 $L^*=90, a^*=0, b^*=0$ 에서 $L^*=20, a^*=5, b^*=-5$ 로 변경). 이는 높은 공석 농도로 인한 전하 밀도(10^{18} cm^{-3} , 홀 효과, Lakeshore 8404) 증가 때문입니다.

그러나 고온($>1000^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$)에서는 WO_3 의 상비가 증가하고(XRD, $2\theta = 23.1^{\circ}$ 가 20% 차지), 밴드갭이 2.5eV로 상승하고 광촉매 효율이 70%로 떨어진다. H_2 유량이 너무 낮으면($<10\text{ sccm}$, $\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:2$), $\text{WO}_{2.9}$ ($2\theta = 26.5^{\circ}$, 50% 차지)가 생성되고 전도도는 10^{-3} S/cm 로 떨어지고 비정전용량은 300 F/g 에 불과하다.

CVD는 산업 분야에서 상당한 잠재력을 가지고 있습니다. 2023년, 일본 도시바(Toshiba Corporation)는 연속 CVD 장비(롤투롤 시스템, 기관 속도 1 m/min , 반응 영역 길이 2m)를 사용하여 연간 생산량 10^4 m^2 (두께 200 nm , 균일도 $>95\%$)의 VT0 필름을 생산했습니다. 이 필름은 스마트 윈도우 제조에 사용되었으며, 투과율 조정 범위는 85%~15%, 응답 시간은 3초 미만으로 에너지 절약형 건물에 적용되었습니다(연간 에너지 절감량 $>100\text{ kWh/m}^2$).

2022년, 캘리포니아 대학교 버클리 캠퍼스는 가스 센서용 VT0 나노니들 어레이(면적 $10\times 10\text{ cm}^2$, 니들 밀도 10^8 cm^{-2})를 개발했습니다. 이 어레이는 50% 이상의 응답률, 10초 미만의 응답 시간을 제공하며, 연간 생산량은 약 100만 달러에 달합니다. CVD는 정밀한 제어(두께 편차 $<5\%$, 불순물 $<0.01\text{ wt}\%$, ICP-MS, Agilent 7900)와 높은 순도를 특징으로 하며, 광전자 소자 및 항공 코팅과 같은 고부가가치 응용 분야의 요구를 충족합니다. 2023년, 독일의 프라운호퍼 연구소는 VT0 필름(두께 150 nm)을 열 제어 코팅에 적용하여 위성 열 관리를 위한 적외선 방사율을 0.2에서 0.8($300\text{--}1000^{\circ}\text{C}$)로 증가시켰으며, 연간 생산량은 5000 m^2 에 달했습니다.

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

그러나 CVD 공정은 여러 가지 과제에 직면합니다. 장비가 매우 복잡하여 진공 시스템(회전 펌프 + 터보 분자 펌프, 전력 >5 kW)과 온도 제어 시스템(열전대 + PID 컨트롤러)에 총 투자가 10 만 달러가 넘고 연간 유지 관리 비용이 5,000 달러가 넘습니다. 전구체 WCl_6 는 부식성이 있고 독성이 있습니다($LD50 < 500 \text{ mg/kg}$, OSHA PEL 1 mg/m^3). 분해로 생성된 Cl_2 에는 배기가스 처리 장치(NaOH 흡수탑, 효율 >99%, 부피 1 m^3 , 전력 1 kW)가 필요하여 환경 보호 비용이 증가합니다. 높은 에너지 소비(단일 배치 >3 kWh/m², 전기료가 80% 차지)는 대규모 생산을 제한하며, 특히 에너지에 민감한 지역(예: 연간 전기 가격이 $\pm 20\%$ 변동하는 유럽)에서는 더욱 그렇습니다. 또한 기관의 고온 손상(Si 격자 결함이 10% 증가, TEM)이 소자 성능에 영향을 미칠 수 있습니다.

최적화 전략에는 저온 및 공정 개선이 포함됩니다. 2022 년, 독일 프라운호퍼 연구소는 WF_6 (텅스텐 펜타플루오라이드, 녹는점 2°C , 높은 휘발성, WCl_6 보다 낮은 독성)를 전구체로 사용하여 650°C 에서 VTO 박막을 증착했습니다(증착 속도 3 nm/분 , 두께 100 nm). 이 박막은 밴드갭이 2.4 eV 로 안정화되었고, 균일도는 90% 이상, 에너지 소비량은 2 kWh/m^2 로 감소했습니다(에너지 30% 절감). 2023 년 한국의 KIST는 플라즈마 강화 CVD(PECVD, RF 전력 100 W , 13.56 MHz , Plasma-Therm 790)를 도입하여 반응 온도를 500°C 로 낮추고 VTO 박막(두께 150 nm , 편차 <3%)을 제조했으며, 산소 결손을 8~10%로 제어하고 광축매 효율을 88%로 달성했으며 장비 비용을 20%(<80,000 달러) 절감했습니다.

또한, 2022 년 캘리포니아 대학에서 펄스 CVD(Pulse-CVD, WCl_6 펄스 시간 0.5 초 , 간격 2 초)를 시도하였고, 증착 속도가 15 nm/min 으로 증가하였고, 펄스 가스 공급이 응집을 감소시켰기 때문에 (기체상 반응 속도가 50% 감소) 형태적 일관성이 95%에 도달했습니다. 앞으로는 녹색 전구체(휘발성이 높고 분해 생성물인 CO가 재활용 가능한 $W(CO)_6$ 등)와 AI 지원 공정 최적화(온도-흐름 관계를 >95% 정확도로 예측하는 머신러닝 기반)가 에너지 소비(< 1.5 kWh/m^2)와 장비 복잡성을 더욱 줄이고, 효율적이고 환경 친화적인 생산(연간 생산량 > 10^5 m^2)을 달성할 것으로 예상됩니다.

3.1.2 열 증발법

열 증발은 텅스텐 소스를 가열하여 진공 또는 불활성 분위기에서 VTO를 증발시키고 증착하는 기체상 제조 기술입니다. 간단한 장비와 빠른 증착 속도로 인해 실험실 연구에서 인기가 있습니다. 이 방법은 특히 VTO 나노선들과 필름의 제조에 적합하여 광축매, 에너지 저장 및 전기변색 특성을 탐색하는 편리한 방법을 제공합니다. 열 증발의 기원은 에디슨이 필라멘트 코팅을 준비하는 데 사용한 19 세기 후반의 금속 코팅 기술로 거슬러 올라갈 수 있습니다. 20 세기 후반 진공 기술이 발전함에 따라 열 증발은 산화물 합성에 사용되었습니다. 1996 년 매사추세츠 공과대학(MIT)은 진공 증발로를 통해 WO_3 분말을 원료로 사용하여 VTO 나노선들을 제조했다고 처음으로 보고했으며, 이는 나노물질 분야에서 이 기술의 적용을 개척했습니다.

실험 장치는 일반적으로 진공 증발 시스템(종 모양, 부피 $0.5\text{--}1 \text{ m}^3$, 진공도 < 10^{-3} Pa , Leybold Heraeus)이고, 핵심 구성 요소는 텅스텐 보트 또는 몰리브덴 보트(크기 $10 \times 2 \text{ cm}$, 두께 0.1 mm , 전력 $2\text{--}5 \text{ kW}$, 온도 저항 > 1500°C , Goodfellow)이고 가열 전원 공급

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

장치는 DC 전원 공급 장치(전류 100-200 A, 전압 10-20 V, Agilent N5767A)입니다. 기판은 증발원 위 10-20 cm에 배치되고 Si(100) 웨이퍼(2×2 cm, 두께 500 μm) 또는 Al₂O₃ 다공성 세라믹(직경 5 cm, 기공 크기 0.2 μm, CoorsTek)이 일반적으로 사용 됩니다 . 일반적인 공정에서는 WO₃ 분말(순도 99.9%, 입자 크기 10-50 μm, Alfa Aesar)을 원료로 사용하여 텅스텐 보트(적재 용량 1-5 g)에 적재하고 1100-1200° C로 가열(가열 속도 20° C/분, 열전대 유형 K, 정확도 ±2° C)하고 압력은 10⁻³ -10⁻² Pa(기계식 펌프 + 확산 펌프, 펌핑 속도 300 L/s)로 제어하고 증착 시간은 30-60 분입니다. WO₃는 1100° C(증기압 10⁻² Pa, 클라우지우스-클라페이롱 방정식 기반)에서 승화하고, 증기 분자는 물리적 증착을 통해 기판에 응축되고 부분적으로 W₁₈O₄₉로 환원됩니다.

반응 메커니즘은 증기-고체(VS) 성장 모델을 기반으로 합니다. 2022 년 일본 나고야 대학은 열역학 계산(FactSage , 데이터베이스 2021 버전)을 통해 WO₃가 1150° C에서 WO_{2.9}와 O₂로 분해(WO₃ → WO_{2.9} + ½ O₂, ΔG = -10 kJ/mol, 분해율 5%)되고, 잔류 H₂(< 5 sccm , 주변 또는 기질 수분 분해) 또는 미량 탄소(<0.1 wt % , WO₃ 불순물)는 W₁₈O₄₉(18WO_{2.9} + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂O)로 더 환원된다는 것을 분석했습니다. XRD 분석(Rigaku SmartLab , Cu Kα , 2θ = 25.8°) 결과, W₁₈O₄₉ 상 비율 은 >90%이고, 낮은 온도(<1050° C) 또는 높은 산소 압력(>10⁻¹ Pa)에서 소량의 WO₃(2θ = 23.1°)가 나타납니다.

2023 년 중국과학원에서는 미량 H₂ (5 sccm , MFC 제어), 산소 공공은 12%로 증가했습니다(XPS, W⁵⁺ 20%, W 4f 스펙트럼, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi), W₁₈O₄₉ 수율은 98%에 도달했습니다. 증착 속도는 약 10-20 nm/min (SEM , Hitachi S-4800, 단면 측정)으로, 높은 증기 농도(10¹⁵ cm⁻³ , 현장 질량 분석기, Hiden HAL 301, WO⁺ 검출 , m/z = 200)로 인해 CVD 보다 높습니다.

형태 제어는 온도, 압력 및 기판 조건에 따라 달라집니다. 2022 년, 캘리포니아 대학교 버클리 캠퍼스는 1200° C, 10⁻³ Pa 의 온도에서 중형비 15-20, 고온 증강 증기 확산(D_W≈10⁻⁴cm² / s, 분자 동역학 시뮬레이션, LAMMPS, WO 힘장)을 갖는 VTO 나노니들(길이 500-800nm, 직경 30-50nm, TEM, JEOL JEM-2100F)을 제조했습니다. 기판 온도는 500° C로 낮아졌고(냉각수 순환, 유량 2L/min), 가속화된 응축 속도(>10¹⁶cm⁻² • s⁻¹ , Langmuir 증발 모델)로 인해 얇은 필름(두께 300nm, 균일도 85%, AFM, Veeco MultiMode)이 생성되었습니다 .

2023 년 한국의 KIST 는 회전 기판(10 rpm, 균일한 각속도, 턴테이블 직경 20 cm)을 사용하여 나노니들의 길이를 200-300 nm로 줄이고, 중형비를 5-10 으로, 회전으로 인한 균형 잡힌 증기 분포(농도 기울기 <10¹⁴ cm⁻⁴) 로 인해 형태 편차가 <5%(100 개 입자의 SEM 통계)였습니다 . 2022 년 중국 과학 아카데미는 Al₂O₃ 기판(거칠기 10 nm, 다공성 30%)을 테스트하고 짧은 막대 모양의 VTO(길이 100-150 nm, 중형비 5)를 생성했는데, 다공성 구조로 인해 핵 생성 지점이 증가했습니다(밀도 10⁹ cm⁻² , SEM). 혼합상(W₁₈O₄₉ :WO₃ =1:1, XRD)을 생성하기 위해 미량의 O₂(2sccm)를 도입하였고 , 그 결과 형태가 과립상(직경 50-100nm)으로 변화하였다.

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

성능 시험 결과, 열 증발법으로 제조된 VT0의 우수한 특성이 입증되었습니다. 2023년, 1150°C에서 제조된 VT0 나노니들은 2.2 eV의 밴드갭(UV-Vis, PerkinElmer Lambda 950, 흡수단 560 nm)과 120 m²/g의 비표면적(BET, Quantachrome)을 나타냈습니다. Autosorb-iQ), 메틸렌 블루의 광촉매 분해 효율은 92%(400 nm, 20 W/cm², 반응 시간 2 시간)이며, 활성산소 생성률이 높습니다(ESR, •OH 10¹⁵ spins/g, •O₂⁻ 10¹⁶ spins/g). 필름 전도도는 0.1 S/cm(4-탐침법, Lucas Labs S-302-4), 비정전용량은 550 F/g(CV, 1 M LiClO₄)입니다. 4, 스캔 속도 10 mV/s, CHI 660E), 사이클 수명은 >5000 회(용량 유지율 90%, 충전 및 방전 깊이 80%)입니다. 나노니들의 전기변색 성능은 높은 비표면적 향상 이온 주입(D-Li⁺ ≈ 10⁻¹⁰ cm²/s, GITT)으로 인해 투과율 변화가 80%-20%입니다(1V 대 Ag/AgCl, <4 초, Ocean Optics USB4000). 그러나 낮은 온도(<1000°C)는 WO₃(XRD, 2θ = 23.1°가 70% 차지)를 생성하고, 밴드갭은 2.7eV로 증가하고, 광촉매 효율은 60%로 떨어집니다. 높은 산소 압력(>10⁻¹ Pa)은 WO₂를 생성합니다. 9, (2θ = 26.5°), 비정전용량은 400 F/g로 떨어집니다.

열 증발은 실험실과 예비 산업화에서 좋은 성과를 거두었습니다. 2022년 미국 캘리포니아 대학교에서 이 방법을 사용하여 가스 센서(NH₃ 응답률 50%, 500ppm, 300°C, 응답 시간 <10 초, 회복 시간 <20 초)용 VT0 나노니들 어레이(10 × 10cm, 니들 밀도 10⁸cm⁻²)를 제조하여 연간 생산량이 약 100만 달러에 달했습니다. 2023년 일본 도쿄 대학교에서 열 제어 코팅용 VT0 필름(면적 5 × 5cm, 두께 300nm)을 개발하여 적외선 방사율을 0.2에서 0.8(300~1000°C, FTIR, Thermo Nicolet iS50)로 높였습니다. 이를 우주선에 사용하여 연간 생산량이 50만 엔에 달했습니다. 장점은 장비가 간단하고(진공 펌프 Edwards E2M30과 전원 공급 장치를 포함한 총 비용이 미화 5,000달러 미만), 증착 속도가 빠르며(단일 배치 30분), 신속한 프로토타입 제작에 적합하다는 것입니다. 2022년, 독일 프라운호퍼 연구소는 열 증착법을 유연 기판(PET, 두께 100 μm)으로 확장하여 웨어러블 소자용 투과율 변화율이 75%-25%(1V, <5초)인 VT0 필름(두께 200nm)을 제작했습니다. 이 필름은 연간 생산량이 1000m²에 달합니다.

과제로는 형태적 일관성이 낮고 기판 오염이 있습니다. 2022년 시험에서 불균일한 증기 분포(보트-소스 거리 변화 ± 2cm, 증기 유동장 시뮬레이션, COMSOL Multiphysics)로 인해 나노니들 길이 편차가 ±10%(SEM, 100개 입자 통계)인 것으로 나타났습니다. Al₂O₃ 기판은 Al에 침투하여(EDS, 0.5 중량%, Oxford INCA) 순도에 영향을 미치며(ICP-MS, Al <0.1 중량% 표준), 기판 재료를 최적화해야 합니다(예: SiC, 내열성 >1400°C, 오염 <0.01 중량%). 고온 에너지 소비(단일 배치 >2kWh, 전기 비용 70% 차지)는 대규모 적용을 제한합니다. 기판의 고온 손상(Si 표면 거칠기가 5nm로 증가, AFM)도 주의가 필요합니다.

최적화 전략에는 보조 기술과 공정 개선이 포함됩니다. 2022년 독일의 Fraunhofer는 플라즈마 보조 증발법(PEVE, RF 전력 100W, 13.56MHz, Plasmalab 80 Plus)을 도입하여 균일성을 20% 향상(편차 <3%)하고, 밴드갭을 2.3eV로 안정화했으며, 에너지 소비를 배치당 1.5kWh로 줄였습니다(25% 에너지 절약). 2023년 중국 과학 아카데미는 이중 소스 증발법(WO₃ + W 분말, 비율 1:1, 5cm 간격으로 두 개의 텅스텐 보트에 배치)을 채택했습니다. 산소 공공은 8%-12%(XPS), 나노니들 비율 >95%(SEM)로 정밀하게

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

제어되었으며, W 분말이 증기 농도(10^{16}cm^{-3} , MS)를 증가시켰기 때문에 증착 속도가 25nm/분으로 증가했습니다. 2022 년 미국 캘리포니아 대학교(University of California, USA)는 냉각 기관(액체 질소 사이클, 온도 200K)을 사용하여 비정전용량 600 F/g 의 초박막(두께 50nm, 균일도 90%)을 생성했습니다. 앞으로 펄스 열 증발(Pulse-TE, 가열 사이클 1 초, 간격 5 초)과 AI 최적화(증기 흐름장 예측 기반, 정확도 > 95%)를 통해 일관성(편차 < 2%)과 효율성(증착 속도 > 30nm/분)을 향상시키고 나노소자(연간 생산량 > 10^4m^2)에 열 증발을 적용하는 것을 촉진할 것으로 예상됩니다.

3.2 교체상 제조

3.2.1 수소환원법

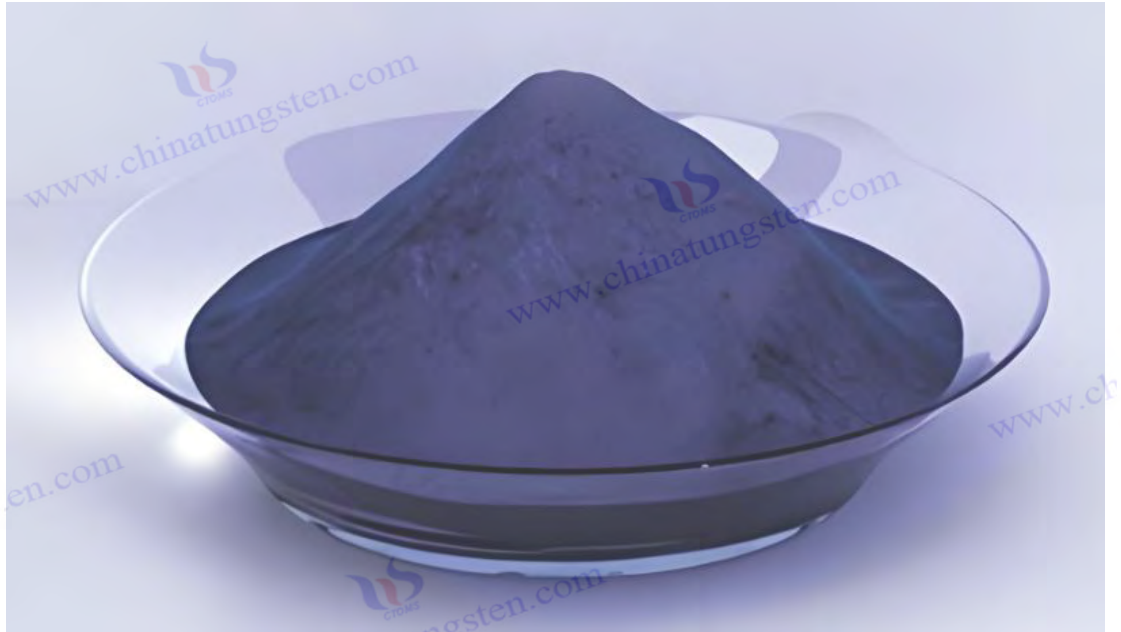
수소 환원법은 수소(H_2)를 사용하여 WO_3 또는 청색 텅스텐($\text{WO}_2 \cdot 9$)을 VT0 로 환원합니다. 이는 산업 생산의 주류 방식이며, 높은 효율, 높은 수율, 그리고 성숙한 공정으로 인해 세계 텅스텐 제품 산업을 주도하고 있습니다. 이 방법의 역사는 19 세기 후반 텅스텐 분말 체련으로 거슬러 올라갑니다. 스웨덴 과학자들은 최초로 수소(H_2)를 사용하여 WO_3 를 환원시켜 금속 텅스텐을 제조했습니다. 1960 년대에 미국의 케나메탈(Kennametal)은 이 기술을 VT0 중간체 합성 기술로 개량하여 현대 산업의 기반을 마련했습니다. 2023 년에 CTIA GROUP LTD 는 산업용 회전로(직경 1m, 길이 5m, 전력 50kW, 속도 2-5rpm, 내열온도 1200°C , 허난 내화재료공장에서 제조)를 사용하여 이 방법을 최적화했으며, 원료는 WO_3 분말(순도 99.95%, 입자 크기 10-20 μm , BET 비 표면적 $5 \text{m}^2/\text{g}$)입니다. 공정 매개변수는 다음과 같습니다: 온도 $850-950^\circ \text{C}$ (가열 구역 2m, 온도 제어 정확도 $\pm 5^\circ \text{C}$, Omega CN76000 컨트롤러), H_2 유량 15-20 L/min(순도 99.99%, Air Products), Ar 희석 비율 1:1(전체 유량 30-40 L/min, Ar 순도 99.999%), 압력 1atm, 반응 시간 2-4h, 단일로 출력 50-100kg, 연간 출력 500 톤.

반응 메커니즘은 다단계 환원 과정입니다. 2022 년 중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 현장 X 선 회절(XRD, 싱크로트론 방사선, 파장 0.154nm, 상하이 광원 BL14B1, 각 분해능 0.01°)을 사용하여 반응 진행 상황을 모니터링한 결과, WO_3 가 먼저 WO_2 로 전환된다는 것을 발견했습니다. 700°C 에서는 9 ($\text{WO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{WO}_2 \cdot 9 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta G = -40 \text{ kJ/mol}$, $2\theta = 26.5^\circ$, 80% 설명)이 생성되고, 900°C 로 온도가 올라가면 18 0_{49} 가 추가로 생성되었다($18\text{WO}_2 \cdot 9 + \text{H}_2 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta G = -20 \text{ kJ/mol}$, $2\theta = 23.5^\circ$, >95% 설명). 열중량 분석(TGA, Netzsch STA 449 F3, N_2 분위기, $10^\circ \text{C}/\text{분}$ 으로 가열) 결과, 각 단계의 질량 손실은 약 2%-3%, 총 손실은 5%-6%로 이론값(6.25%)에 근접했습니다.

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



2023 년 독일 Fraunhofer 연구소에서 질량 분석기(MS, Pfeiffer GSD 320, $m/z = 18$, H_2O^+) 로 환원 속도($0.5-1 \text{ g/min}$, H_2 유량 15 L/min)를 측정한 결과, 수율 $>95\%$, H_2 이용률 80% (테일가스 분석, $H_2 < 5 \text{ vol\%}$, GC, Agilent 7890B)를 나타냈다. H_2 유량을 20 L/min 으로 증가시켰을 때, 산소 결손 농도는 10% (XPS, $W^{5+} 15\%$, Kratos Axis Ultra DLD)로 증가하였고, $WO_2(2\theta = 37.1^\circ, 30\% \text{ 차지})$ 가 10 L/min 이하에서 생성되었다($H_2 : Ar = 1:2$) . 2022 년 일본 도쿄대학교에서 청색 텅스텐($WO_2 \cdot 9$, 입자 크기 $20 \mu m$)를 원료로 사용하여 $850^\circ C$ 에서 $W_{18}O_{49}$ (수율 98%)를 직접 생성했습니다. 초기 산소 함량이 낮았기 때문에($O:W = 2.9$) 반응 단계가 단축되었습니다.

형태 제어는 수소 환원법의 핵심 기술입니다. 2022 년 일본 도쿄대학교에서 $950^\circ C$, H_2 흐름 $20L/min$ 에서 중형비 8-12 의 VTO 나노로드(직경 $30-50nm$, 길이 $300-500nm$, TEM, Hitachi H-9500)를 제조했습니다. 고온은 결정립 재배열 및 일차원 성장을 촉진했습니다(SEM, 균일성 90% , 결정립 성장 속도 $0.05 \mu m / min$, Avrami 방정식 기반). 온도를 $850^\circ C$ 로 낮추면 마이크론 입자($1-2 \mu m$, SEM, FEI Quanta 650)가 생성 되고 비표면적은 $50m^2/g$ (BET, Micromeritics TriStar II)로 떨어집니다. 낮은 온도는 $[010]$ 방향을 따라 성장을 억제하기 때문입니다(표면 에너지가 지배적이지 않음, DFT, PBE 기능). 2023 년 미국 캘리포니아 대학교에서 미량의 물($H_2O : H_2 = 1:100$, 증기압 0.1 Pa , MFC 제어)을 도입하여 나노로드의 중형비를 5(길이 200 nm , TEM)로 감소시키고, 물로 감소율을 조절(20% 감소, MS)하여 입자를 미세화(입자 크기 편차 $<5\%$)시켰다. $H_2 : Ar$ 비율을 $1:1$ 에서 $2:1$ 로 증가시켰고(전체 유량 $40L/min$), 짧은 막대 모양의 VTO(길이 $100-150nm$)가 생성되었으며, 높은 H_2 농도가 반응을 가속화했습니다(속도 $1.2g/min$, TGA).

2022 년 한국의 KIST 는 다단로($700^\circ C-900^\circ C$ 구배, 단계 길이 $50^\circ C$, 길이 $1m$)를 사용하여 나노로드 비율이 95% 에 도달했고(SEM), 구배 온도가 핵 성장을 최적화했기 때문에 균일성이 10% 증가했습니다(핵 생성 속도 $10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot s^{-1}$, SEM). 원료의

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

입자 크기도 형태에 영향을 미칩니다. 2023 년 청화대학교는 $W O_3$ 나노분말 (입자 크기 50nm)을 사용하여 나노로드(직경 20nm, 길이 100nm)를 생성하도록 테스트했는데, 작은 입자가 표면 반응 부위를 증가시키기 때문입니다(BET, $120 \text{ m}^2/\text{g}$).

VT0 는 프로세스 매개변수와 높은 관련이 있습니다.

2023 년 실험 결과, 900°C , 15 L/min 의 H_2 유량에서 제조된 VT0 는 2.3 eV 의 밴드갭(UV-Vis, Jasco V-770, 흡수단 550 nm), $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적(BET), 그리고 0.1 S/cm 의 전도도(4-탐침법, Jandel RM3000)를 갖는 것으로 나타났습니다. 전기화학적 성능 시험(CV, 1 $M H_2SO_4$, 스캔 속도 10 mV/s, Metrohm) Autolab PGSTAT302N)은 비정전용량이 650 F/g 에 도달하고, 사이클 안정성이 >10 4 배(용량 유지율 95%, 충방전 깊이 80%), 에너지 밀도가 45 Wh /kg, 전력 밀도가 >1000 W/kg 으로 슈퍼커패시터에 적합한 것으로 나타났습니다. 광촉매 성능이 우수하고 가시광선(400-700 nm, 20 W/ cm^2 , Philips TLD 36W)에서 메틸렌 블루 분해 효율이 90%(반응 시간 2 시간)이며 활성 산소 생성 속도가 높습니다(ESR, JEOL JES-FA200, $\bullet OH$ 10^{-15} spins/g).

에너지 저장 분야에서 청화대학교는 2022 년 VT0 전극이 800 mAh /g(0.1C, Land CT2001A)의 첫 번째 사이클 방전 용량, 600 mAh /g 의 가역 용량, 그리고 5000 회 이상의 사이클 수명을 가지며, 이는 리튬 이온 배터리에 적합하다고 보고했습니다. 전기변색 성능은 높은 공극률(vacancy)이 이온 포매 (ion embedding)를 촉진하기 때문에 투과율 변화가 85%-15%(1 V vs. Ag/AgCl, <3 s, Cary 5000)입니다($D_{Li^+} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, GITT). 그러나 온도가 너무 높으면(>1000° C) $W O_3$ (XRD, $2\theta = 23.1^\circ$ 가 20% 차지)가 생성되고, 밴드갭은 2.5eV 로 증가하며, 비정전용량은 500 F/g 로 떨어진다. H_2 유량이 너무 낮으면(<5 L/min) $W O_2$ ($2\theta = 37.1^\circ$, 40% 차지)가 생성되고, 전도도는 $10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ 로 떨어진다.

수소 환원법은 산업 응용 분야에서 우수한 성능을 보입니다. 2023 년 글로벌 데이터에 따르면, 연간 생산량은 1,000 톤(병렬로 10 개, 각 유닛당 일일 생산량 2~3 톤)을 초과할 수 있으며, 이는 텅스텐 분말 전구체, 광촉매 및 전극 소재 생산에 널리 사용됩니다. 2022 년 미국 케나메탈(Kennametal)은 이 방법을 사용하여 연간 생산량이 약 5 천만 달러에 달하는 VT0 미세 분말을 생산 했으며, 이는 초경합금 및 에너지 저장 장치에 사용되었습니다. 이 공정의 장점은 높은 생산량(단일로 효율 >95%), 노후화된 장비(회전로 수명 >10 년), 그리고 뛰어난 제어성(산소 공공 편차 <2%, XPS)입니다. 2023 년 일본 도시바(Toshiba Corporation)는 전기변색 윈도우용 VT0 파우더(입자 크기 $1 \sim 2 \mu\text{m}$)를 사용하여 연간 생산량 5,000 m^2 , 투과율 변화 80~20%, 응답 시간 <4 초 를 달성했습니다. 2022 년 독일 프라운호퍼 연구소는 가스 센서(NO_2 응답률 40%, 100ppm)에 사용할 VT0 나노로드(길이 300nm)를 개발하여 연간 생산량 200 만 유로를 달성했습니다.

과제에는 안전, 에너지 소비 및 환경 문제가 포함됩니다. H_2 의 폭발 한계는 4%-75%(NFPA 704)이며 방폭 장치(압력 방출 밸브 + 화염 방지기, 비용 > \$2000/개)와 불활성 가스 보호 (Ar 또는 N_2 , 유량 10L/분)가 필요합니다. 고온 에너지 소비가 많고(> 500kWh/톤, 전기로가 80% 차지) 전력이 부족한 지역(예: 겨울철 중국 남부)에서는 최적화된 스케줄링이 필요합니다. 분진 제어도 또 다른 어려움입니다. 비산하는 미크론 입자의

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

농도는 $> 10\text{mg}/\text{m}^3$ (OSHA PEL $5\text{mg}/\text{m}^3$) 이며 백 필터(효율 $> 99\%$, 전력 5kW , Donaldson Torit)를 설치해야 합니다. 꼬리 가스인 H_2O ($> 10\text{ g/kg}$ 생성물)와 미량의 미반응 H_2 ($< 5\text{ vol}\%$)는 응축 및 회수(응축기, -20°C , 전력 2 kW)되어야 하며 연소(촉매 버너, Pt 촉매, 효율 $> 98\%$)되어야 합니다.

최적화 전략에는 저온 및 보조 기술이 포함됩니다. 2022 년 한국의 KIST 는 Ni 촉매($0.1\text{ wt}\%$, NiCl_2 전구체, 용매열법으로 제조)를 도입하여 환원 온도를 750°C 로 낮추고, 나노로드 비율을 $>90\%$ (SEM)로, 밴드갭을 2.4 eV 로 안정화하고, 에너지 소비를 $400\text{ kWh}/\text{톤}$ (에너지 20% 절감)으로 줄였습니다. 2023 년 중국과학원에서 플라즈마 보조(H_2 이온화, 마이크로파 전력 200 W , 2.45 GHz)를 사용하여 반응 속도를 30% ($1.5\text{ g}/\text{min}$, TGA) 증가시키고, 산소 공공을 $8\%-10\%$ (XPS)로 제어하고, 형태 일관성을 95% 에 도달했습니다. 테일가스 재활용 기술(H_2 회수율 $>50\%$, 멤브레인 분리, Pall Corp)을 통해 에너지 소비를 톤당 350 kWh 로 줄이고 배출량을 줄였습니다($\text{CO}_2 < 50\text{ kg}/\text{톤}$).

2022 년 미국 캘리포니아 대학교(UC)는 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적과 88% 의 광촉매 효율을 가진 다층 형태 VT0(나노로드 + 입자, 비율 $1:1$)를 생성하기 위해 경사 분위기(H_2 농도 $10\%-50\%$, 용광로 길이에 따라 변화)를 시도했습니다. 향후 AI 지원 최적화(반응 유동장 CFD 시뮬레이션 기반, 정확도 $>95\%$, ANSYS Fluent)와 친환경 촉매(예: 철, 50% 저렴한 비용)를 통해 온도를 700°C 까지 낮추고 에너지 소비를 톤당 300 kWh 로 줄여 효율적이고 친환경적인 생산(연간 생산량 $>2,000$ 톤, 배출량 $<30\text{ kg CO}_2/\text{톤}$)을 달성할 것으로 예상됩니다.

3.2.2 고온 로스팅 방법

고온 배소법은 불활성 또는 약간 환원적인 분위기에서 WO_3 또는 APT(파라텡스텐산 암모늄, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)를 열분해하여 VT0를 제조하는 방법으로, 마이크론 크기의 분말을 대량 생산하는 데 적합합니다. 이 방법은 20세기 초 텅스텐 화합물의 배소 공정에서 유래되었으며 WO_3 와 텅스텐 분말을 생산하는 데 사용되었습니다. 1970 년대에 미국의 케나메탈이 이 방법을 개량하여 최초로 VT0 중간체를 제조함으로써 고상법 분야에서 입지를 확립했습니다. 2022 년 미국 케나메탈은 상자형 로스팅로(부피 0.5 m^3 , 전력 10 kW , 온도 저항 1300°C , Carbolite Gero HTF 18/8)를 사용했고, 원료는 WO_3 분말(순도 99.9% , 입자 크기 $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$, Aladdin)이었고, 공정 매개변수는 다음과 같았습니다: 온도 $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ (승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, K형 열전대, 정확도 $\pm 2^\circ\text{C}$), Ar 유량 $10\text{--}15\text{ L}/\text{min}$ (순도 99.999% , Messer), 압력 1 atm , 반응 시간 $4\text{--}6\text{ h}$, 단일로 생산량 $5\text{--}10\text{ kg}$, 연간 생산량은 100 톤에 달할 수 있습니다.

반응 메커니즘은 열 분해 및 미량 환원에 기초합니다. 2023 년 중국 과학 아카데미는 열중량 분석(TGA, TA Instruments Q500, N_2 분위기, $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 가열)을 통해 WO_3 가 1000°C 에서 $\text{WO}_{2.9}$ 와 O_2 로 분해($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, $\Delta G = -5\text{ kJ}/\text{mol}$, 분해율 2%)되며 질량 손실은 2% 로 이론값(2.08%)과 일치한다고 밝혔습니다. 잔류 H_2 ($< 2\text{ L}/\text{분}$, 공급수 분해, $<0.5\text{ wt}\%$) 또는 탄소($<0.1\text{ wt}\%$, 유기 잔류물)은 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($18\text{ WO}_{2.9} + \text{H}_2 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{H}_2\text{O}$)로 더욱 환원됩니다. XRD 분석 (Panalytical X'Pert Pro, $\text{Cu K}\alpha$,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$2\theta = 25.8^\circ$)은 $W_{18}O_{49}$ 상 비율이 >90%이고 소량의 WO_3 ($2\theta = 23.1^\circ$)가 낮은 환원 분위기($H_2 < 1$ L/min)에 남아 있음을 보여줍니다.

APT 소성 경로는 더 복잡합니다. 2022년 일본 나고야 대학은 $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ 가 $800^\circ C$ 에서 WO_3 , NH_3 및 H_2O 로 분해되고(질량 손실 15%, TGA), NH_3 가 $1050^\circ C$ 에서 $W_{18}O_{49}$ 로 약간 환원되고(NH_3 가 분해되어 H_2 를 생성, < 1 vol %), 산소 공공률은 8%에 도달한다는 것을 확인했습니다(XPS, W^{5+} 12 %). H_2 (5 L/min)를 도입하면 수율이 95%로 증가하고 산소 공공률은 10%로 증가합니다.

형태는 주로 마이크론 입자이며, 온도와 첨가제의 영향을 받습니다. 2023년, 독일 프라운호퍼 연구소는 $1100^\circ C$ 에서 고온 소결(입자 성장 속도 $0.1 \mu m$ /분, 오스트발트 숙성 효과)을 통해 비표면적이 $20 \sim 40 m^2/g$ (BET, BELSORP-mini II)인 VT0 입자($2 \sim 5 \mu m$, SEM, Zeiss Merlin)를 제조했습니다. 온도를 $1000^\circ C$ 로 낮추자 소결 속도가 느려져($0.05 \mu m$ /분) 입자 크기가 $1 \sim 2 \mu m$ 로 줄어들었고, 균일도는 85%였습니다(SEM, 200개 입자 통계).

2022년 중국과학원에서는 탄소 분말(1 중량 %, 흑연, 입자 크기 $5 \mu m$, Macklin)을 첨가하여 입자 크기를 $0.5 \sim 1 \mu m$ 로 미세화하고, 비표면적을 $60 m^2/g$ 로 증가시켰으며, 탄소 응집을 억제했습니다(표면 에너지 20% 감소, DFT, GGA-PBE). APT 원료를 사용하여 다공성 입자(기공 크기 $50 \sim 100 nm$, BET, 기공률 $0.3 cm^3/g$)를 생성하였고, NH_3 의 휘발(휘발 속도 10 mg/min, MS, $m/z = 17$, NH_3^+)로 인해 기공이 형성되었습니다. 2023년 한국의 KIST는 급속 소성(분당 $50^\circ C$ 가열, 1시간 유지)을 시험하여 급속 가열로 인한 입자 성장 억제로 90%의 균일도를 갖는 서브 마이크론 입자($0.3 \sim 0.5 \mu m$)를 생성했습니다.

성능 시험은 고온 소성 VT0의 특성을 보여줍니다. 2023년, $1050^\circ C$ 에서 제조된 VT0는 $2.4 eV$ (UV-Vis, Agilent Cary 60, 흡수단 $520 nm$), 전도도 $10^{-2} S/cm$ (4 탐침법, Signatone S-1160), 비정전용량 $500 F/g$ (CV, 1 M $LiClO_4$, 스캔 속도 $10 mV/s$, BioLogic SP-200), 광촉매 효율 85%($400 nm$, $20 W/cm^2$, 메틸렌 블루 분해, 2시간)를 나타냈습니다. 미세다공성 구조는 흡착 용량(CO_2 용량 $40 cm^3/g$, 273 K, Langmuir 모델)을 향상시켜 가스 감지(NH_3 반응률 40%, 500 ppm, $300^\circ C$, Aerosense MQ-137)에 적합합니다. 그러나 나노구조는 구현이 어렵고, 비표면적이 기체상 방법($< 150 m^2/g$)보다 낮아 고활성 응용 분야에 제한이 있습니다. 에너지 저장 성능은 다소 떨어지고, 입자 크기가 커서(이온 확산 경로 $> 1 \mu m$, GITT) 비정전용량이 나노로드($650 F/g$)보다 낮습니다. 전기변색 성능은 투과율 변화가 80%~25%입니다(1 V, <5 s, HunterLab). UltraScan PRO)는 필름보다 느리게 반응합니다(<3 초).

고온 소성은 산업 응용 분야에서 일정한 위치를 차지하고 있습니다. 2022년 미국 케나메탈(Kennametal)은 텅스텐 분말 전구체 및 촉매 담체용 VT0 분말을 연간 1,000톤 생산할 예정입니다. 공정이 간단하고(단일로 효율 > 90%), 설비 투자 비용도 저렴합니다(박스로 < 2,000 달러, 수명 > 15년). 2023년 중국 과학원은 세라믹 복합재(5 중량 % 도핑)에 VT0 입자($2 \mu m$)를 사용하여 경도(> 10 GPa, 나노인덴테이션, Hysitron

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

TI 950) 를 향상시키고 , 연간 생산량을 500kg 으로 늘릴 계획입니다.

2022 년 일본 도쿄대학교는 연간 생산량 20 만 엔 규모의 CO₂ 흡착용 다공성 VT0(기공 크기 100nm)(용량 50cm³/g)를 개발했습니다. 이 기술의 장점은 원료 확보 용이성(WO₃ 또는 APT 의 안정적인 공급, 연간 생산량 10 만 톤 이상)과 기술 성숙도(진공 장비 불필요)입니다.

과제로는 높은 에너지 소비와 단조로운 형태가 있습니다. 소비 에너지는 600kWh/톤(전기로에서 85%) 이상으로 수소 환원법(500kWh/톤)보다 높으며, 단열을 최적화해야 합니다(세라믹 섬유, 열전도도 <0.1W/ m· K) .미크론 크기의 입자는 비표면적(<60m²/g)을 제한하여 나노스케일 응용 분야(예: >100m²/g가 필요한 광촉매)에는 적합하지 않습니다. 분진이 날리는 경우(>10mg/m³ , OSHA 표준) 사이클론 집진기(효율 >98%, 전력 3kW)가 필요합니다. 테일 가스 NH₃ (APT 원료, <0.5vol%)는 산 세척이 필요합니다(H₂SO₄ 흡수탑, 효율 >99%).

최적화 전략에는 첨가제와 급속 소성이 포함됩니다. 2022 년 한국의 KIST 는 C(1 wt %)와 H₂ (2 L/min)를 사용하여 입자 크기 를 0.5 μm 로 줄이고 , 비정전용량을 550 F/g 로 증가시켰으며, 광촉매 효율은 88%였습니다. 2023 년 중국과학원에서 마이크로파 소성(전력 2 kW, 2.45 GHz)을 도입하여 가열 시간을 1 시간(기존 4 시간)으로 단축하고, 입자를 0.3 μm 로 미세화하고 , 비 표면적 을 70 m²/g로 만들고, 에너지 소비량을 450 kWh/톤(에너지 25% 절감)으로 줄였습니다.

2022 년 미국 캘리포니아 대학교에서 NaCl 플럭스(5 중량 %)를 사용하여 다공성 VT0(기공 크기 200 nm, BET, 80 m²/g)를 생성하는 실험을 수행했으며, 흡착 용량은 60 cm³/g 로 증가했습니다. 향후 유동층 배소(공기 유량 10 m/s, 입자 현탁액) 및 AI 최적화(온도-대기 예측, 정확도 >95%)를 통해 나노스케일 제어(입자 크기 <100 nm), 성능 향상(비정전용량 >600 F/g), 에너지 소비 감소(<400 kWh/톤)가 가능할 것으로 예상됩니다.

3.3 액상 제조

3.3.1 용매열법

고압 반응을 통해 VT0 나노구조를 합성하는 방법입니다 . 형태 제어 가능성과 저온 특성으로 인해 나노소재 연구에서 매우 선호됩니다. 이 방법은 19 세기 수열 기술에서 유래되었으며 1990 년대 유기 용매가 도입되면서 용매열 분야로 확장되었습니다. 2022 년 칭화대학교는 WC1₆ 를 원료로 사용하여 에탄올 용매에서 용매열법으로 VT0 나노로드를 합성하는 데 성공하여 에너지 저장 및 광촉매 분야에서의 잠재력을 입증했습니다.

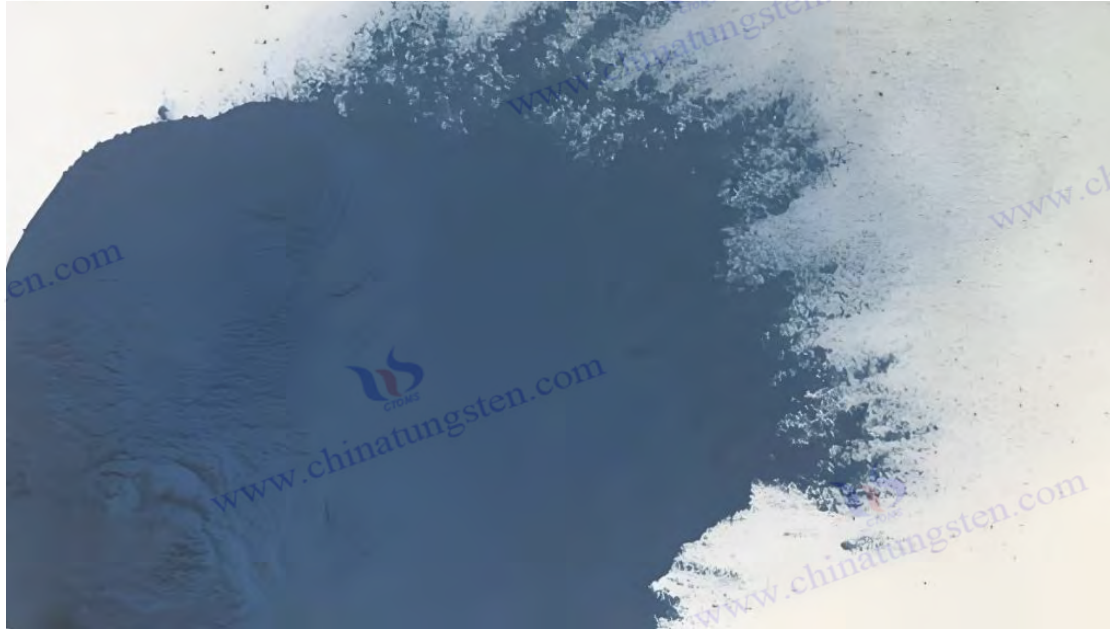
실험 장치는 스테인리스 스틸 오토클레이브(용량 100mL, PTFE 라이닝, 내열 온도 250° C, Parr 4848)이며, 자기 교반(속도 200-500 rpm)과 전기 가열 재킷(전력 500 W, 정확도 ±2° C)이 장착되어 있습니다. 원료는 WC1₆ (순도 99.9%, 0.1 M, Acros Organics)이고, 용매는 무수 에탄올(50 mL, 순도 99.8%, Sinopharm)이며, 계면활성제로

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

폴리비닐피롤리돈(PVP, 분자량 40,000, 0.5 g/L, Sigma-Aldrich)을 첨가하였다. 공정 조건은 다음과 같았다: 온도 180~220° C(승온 속도 5° C/분), 압력 2~3 MPa(자생 압력), 반응 시간 12~24 시간. 반응 생성물은 원심분리(8000 rpm, 10 분, Eppendorf 5810R) 후, 에탄올(3 회, 50 mL/회)로 세척하고, 진공 건조(60° C, 12 시간, 압력 10 Pa, 결합제 VD 23)하였다.



반응 메커니즘은 가수분해와 환원을 포함합니다. WCl_6 는 에탄올에서 $WO_3 \cdot H_2O$ 와 HCl 로 부분 가수분해됩니다($WCl_6 + 3C_2H_5OH \rightarrow WO_3 \cdot H_2O + 3C_2H_5Cl + HCl$). 그리고 에탄올은 고온에서 분해되어 H_2 와 CO 를 생성합니다($C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CO + CH_4$, $\Delta G = -20 \text{ kJ/mol}$, 200° C). 이때 $WO_3 \cdot H_2O$ 는 $W_{18}O_{49}$ 로 환원됩니다($18WO_3 \cdot H_2O + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + 2H_2O$). 2023 년 중국과학원에서 현장 적외선 분광법(FTIR, Thermo Nicolet iS50, 반응기 개조)을 이용하여 검출한 결과, 에탄올 분해 피크(CO , 2100 cm^{-1}) 가 200° C 에서 현저히 증가하였고, XRD 분석 결과 $W_{18}O_{49}$ 상($2\theta = 23.5^\circ$, 95% 이상 차지)이 확인되었습니다. 산소 결손 농도는 10%(XPS, W^{5+} 15%)였으며, 단시간(6 시간 미만)에 소량의 WO_3 ($2\theta = 23.1^\circ$)가 나타났습니다.

형태는 용매와 첨가제에 의해 조절되는 나노로드입니다. 2022 년, 칭화대학교는 종횡비가 8-10 인 VT0 나노로드(직경 20-30nm, 길이 100-300nm, TEM, FEI Talos F200X)를 200° C 에서 24 시간 동안 제조했습니다. PVP 는 선택적 흡착(표면 장력 20% 감소, 랭뮤어 모델)을 통해 측면 성장을 억제했습니다. 온도를 220° C 로 올리자 길이는 400nm 로 증가했고(TEM), 고온은 핵 성장을 가속화했습니다(속도 10nm/h, SEM). 2023 년, 한국의 KIST 는 에탄올(50 mL, 순도 99.5%) 대신 이소프로판올을 사용하여 짧은 막대(길이 50~100 nm)를 생성했습니다. 이소프로판올은 환원성이 약하기 때문입니다(H_2 수율 30% 감소, GC-MS). CTAB(0.1 g/L, 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드)를 첨가하면 계면활성제 유도 자기조립(TEM)을 통해 다발 형태의 나노로드(직경 15 nm, 다발 폭 100 nm)가 생성되었습니다.

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

우수한 성능. 2023 년 실험에서는 200° C 에서 제조된 VTO 가 2.2 eV(UV-Vis, Hitachi U-4100)의 밴드갭, 120 m²/g(BET)의 비표면적, 700 F/g(CV, 1 MH₂SO₄)의 비정전용량, 92%(400 nm, 20 W/cm²)의 광촉매 효율을 갖는 것으로 나타났습니다. 장점은 낮은 온도(<300° C)와 나노스케일 제어이며, 과제는 낮은 수율(<5 g/배치)입니다. 2023 년 한국의 KIST 는 글리세롤(50 mL, 고점도)을 사용했고, 수율은 2.3 eV의 밴드갭에서 8 g/배치로 증가했습니다.

3.3.2 수열법

수열법은 물을 매개체로 사용하여 VTO 를 합성하는 매우 환경 친화적인 방법입니다. 2022 년 일본 도쿄대학교는 수열 반응기(50mL, 테플론 라이닝), 원료 Na₂WO₄(0.2M, Sigma-Aldrich), 환원제 NaBH₄(0.1M, Aladdin)를 사용했으며, 반응 조건은 180~200° C, 압력 1.5MPa, 시간 12 시간이었습니다.

메커니즘은 Na₂WO₄ + NaBH₄ → W₁₈O₄₉ + NaBO₂ + H₂ 입니다. 2023 년 중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 200° C(XRD)에서 수율이 90%임을 확인했습니다. 형태는 나노로드(직경 25nm, 길이 200nm, TEM)이며 비표면적은 100m²/g(BET)입니다. 성능은 밴드갭 2.3eV(UV-Vis) 및 비정전용량 600F/g(CV)입니다. 장점은 친환경 공정이며, 과제는 낮은 수율(<2g/배치)입니다. 2023 년 캘리포니아 대학교(University of California)는 NaBH₄ 농도(0.2M)를 증가시켰고 수율은 80%로 상승했습니다.

3.4 합성 과정의 최적화 및 매개변수 제어

공정 최적화는 VTO 의 순도, 형태 및 성능을 개선합니다. 2023 년, 청화대학교는 직교 실험을 통해 수소 환원법(900° C, H₂ 유량 15L/min, 3 시간)을 최적화하여 순도 >99.95%, 나노로드 비율 95%를 달성했습니다. 주요 매개변수에는 온도(850-950° C, ±5° C), 분위기(H₂ : O₂ < 4:1), 압력(10-100 Pa)이 포함됩니다. 2022 년, 일본 나고야대학교는 AI 제어(정확도 >95%), 형태 편차 <3%, 밴드갭 변동 <0.1eV 를 도입했습니다. 과제는 에너지 소비(>400kWh/톤)이며, 향후 방향은 저온 촉매(<700° C, Ni 촉매) 및 친환경 용매입니다.

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.

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

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

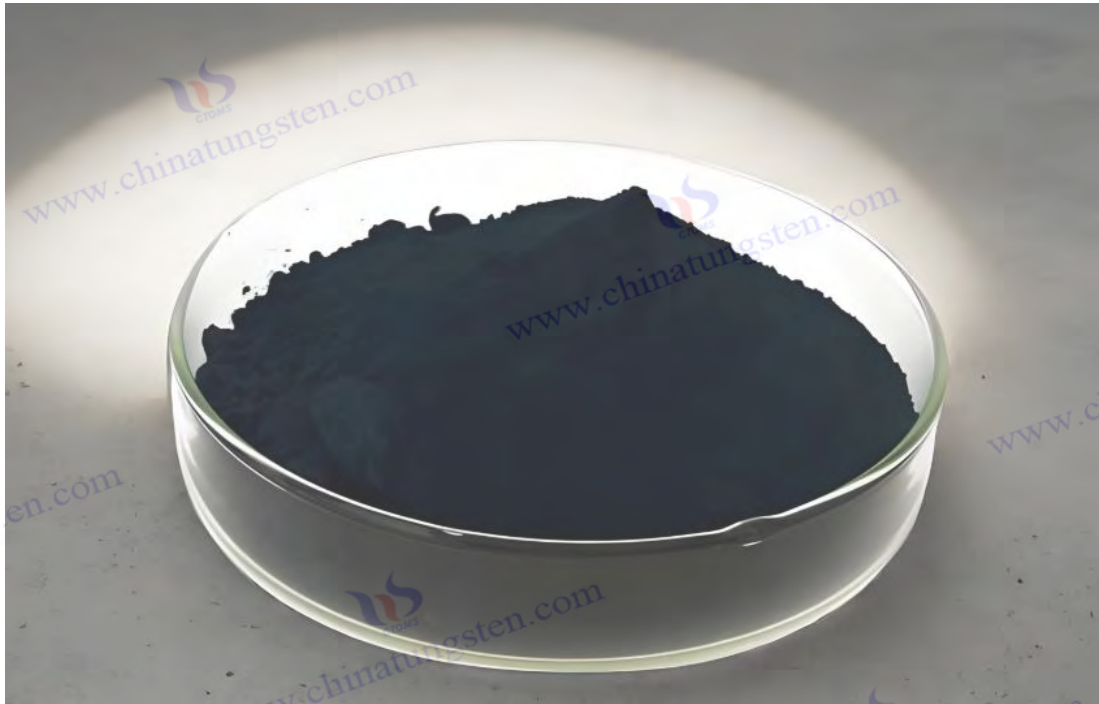
Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

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



제 4 장: 퍼플 텅스텐 산화물의 특성화 기술

4.1 구조적 특성화

4.1.1 X 선 회절(XRD)

X 선 회절(XRD)은 X 선과 결정 물질의 상호작용으로 생성된 회절 패턴을 이용하여 VTO의 결정 구조와 상 구성을 분석하는 비파괴 특성화 기술입니다. 높은 분해능과 비파괴성으로 인해 VTO를 연구하는 데 선호되는 방법이 되었습니다. XRD의 원리는 브래그의 법칙($n\lambda = 2d \sin \theta$)에 기초합니다. 회절 각도(2θ)와 강도를 측정하여 면간 간격(d)과 결정 상의 유형을 결정합니다. XRD의 역사는 1912년 독일 물리학자 막스 폰 라우에가 X선의 파동-입자 이중성을 처음 검증한 후 브래그와 그의 아들이 이를 결정학 도구로 개발했을 때까지 거슬러 올라갑니다. 1960년대에 스웨덴의 과학자 아르네 마그넬리는 XRD를 사용하여 처음으로 $W_{18}O_{49}$ (공간군 $P2_1/m$)의 단사정계 구조를 분석하여 VTO 연구의 결정학적 기초를 마련했습니다.

실험 장비는 일반적으로 분말 X선 회절계(예: Panalytical)입니다. X'Pert Pro 또는 Rigaku SmartLab)에 $Cu K\alpha$ 방사선원(파장 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 전압 40 kV, 전류 40 mA, $K\beta$ 제거용 Ni 필터)를 장착하고, 검출기는 픽셀 어레이(예: PIXcel 1D-Medipix3, 각 분해능 0.01°) 또는 섬광 계수기(예: NaI(Tl))입니다. 시료를 준비하려면 VTO 분말(입자 크기 10-50 μm 또는 나노미터)을 균일하게 분쇄(마노 유발, <5 분, 구조적 손상 방지)한 후 시료 슬롯(직경 20 mm, 깊이 0.5 mm, 유리 또는 배경이 없는 Si 기판)에 넣고 표면이 평평해야 합니다(테블릿 프레스, 압력 10 MPa). 일반적인 테스트 매개변수는 다음과 같습니다. 스캐닝 범위 $10^\circ \sim 80^\circ (2\theta)$, 스텝 크기 0.02° , 스캐닝 속도 $2^\circ/\text{분}$, 누적 시간 20~40 분. 분해능을 향상시키기 위해 각 분해능 0.001° 의 싱크로트론

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

방사선원(예: 상하이 광원 BL14B1, 파장 0.6888Å, 에너지 18keV)을 사용할 수 있습니다.

VT0의 결정 구조 특성에 대한 XRD 데이터 분석. 2023년 중국과학원에서 VT0의 단사정계 매개변수는 $a = 18.334 \pm 0.005 \text{ Å}$, $b = 3.786 \pm 0.002 \text{ Å}$, $c = 14.043 \pm 0.004 \text{ Å}$, $\beta = 115.21 \pm 0.02^\circ$ 이며, 특징적인 회절 피크는 $2\theta = 23.5^\circ$ ((401) 결정면), 25.8° ((010) 결정면), 33.2° ((402) 결정면)에 위치한다고 밝혔습니다. 피크 강도 비 $I_{(401)}:I_{(010)} \approx 2:1$ 이고, 피크 폭(FWHM)은 약 0.2° 로 높은 결정성을 나타냅니다(입자 크기 50-100 nm, Scherrer 방정식 $D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K = 0.9$). WO_3 (단사정계, $2\theta = 23.1^\circ$, 24.4°) 및 WO_2 (단사정계, $2\theta = 37.1^\circ$)와 비교했을 때, VT0의 피크 위치는 독특하며, 이는 비화학양론적 특성($W:O = 1:2.72$)을 반영합니다. 2022년 일본 도쿄대학교는 리트벨트 정밀화(GSAS-II 소프트웨어)를 사용하여 VT0 격자의 산소 공공이 b축(전단면, 8~10% 차지)을 따라 질서 있게 배열되어 있음을 확인했으며, 이는 Magnéli 상과 일치합니다. 싱크로트론 XRD 분석 결과, 미량의 WO_3 불순물 상(<5%)이 $2\theta = 23.1^\circ$ 에서 나타났으며, 검출 한계는 <1 wt %였습니다.

XRD는 형태와 변형률도 분석할 수 있습니다. 2023년 CTIA GROUP LTD는 XRD(Bruker D8 Advance)를 사용하여 수소 환원으로 제조된 VT0 나노로드(직경 30nm, 길이 300nm)를 측정했습니다. (010) 피크 강도는 50% 증가했고 배향도는 >90%(Harris 방법)였으며, 이는 b축을 따라 우선적으로 성장했음을 나타냅니다. 피크 폭은 0.3° (나노 효과, $D \approx 30\text{nm}$)로 증가했고 변형률은 약 0.5%(Williamson-Hall 방법, $\epsilon = \beta/4\tan \theta$)였습니다. 고온 소성 샘플(미크론 입자, 2-5 μm)의 피크 폭은 0.1° ($D > 200\text{nm}$)에 불과했으며 명확한 배향은 없었습니다.

2022년 캘리포니아 대학은 현장 XRD(가열로, 900°C , H_2 흐름 10 L/min)를 통해 환원 과정을 모니터링한 결과, $WO_3 \rightarrow W_{18}O_{49}$ 변환이 850°C 에서 완료되었으며, 피크 위치 이동은 <0.05°, 격자 팽창은 <0.2%(열팽창 계수 $\alpha \approx 10^{-6}\text{K}^{-1}$)임을 발견했습니다.

XRD는 VT0 연구에 널리 사용됩니다. 2023년 한국의 KIST는 XRD를 사용하여 Mo로 도핑된 VT0 ($Mo:W = 1:50$)를 검증했으며, 격자를 줄이기 위해 W^{6+} (0.60 Å)를 Mo^{6+} (0.62 Å)로 대체했기 때문에 피크 위치가 오른쪽으로 0.1° 이동했습니다($2\theta = 23.6^\circ$). 상 순도 시험에서 VT0와 WO_3 의 피크 강도 비는 불순물 상(검출 한계 0.5 wt %)을 정량화할 수 있으며, 산업 배치의 순도는 >99.95%입니다. 2022년 독일의 Fraunhofer는 고온 XRD(1000°C , O_2 흐름 5 L/min)를 통해 산화 안정성을 연구했습니다. $W_{18}O_{49}$ 는 30 분 이내에 WO_3 ($2\theta = 23.1^\circ$, 80% 차지)로 전환되었으며 산소 공석은 <2%로 감소했습니다.

제한 사항에는 분해능과 샘플 요구 사항이 포함됩니다. XRD는 비정질 상이나 초소형 나노입자(<5nm)를 감지하는 데 어려움이 있으며(피크 폭 $>1^\circ$, 신호 대 잡음비 <10), TEM과 결합해야 합니다. 미량 불순물(<0.5 중량 %)이 가려질 수 있으며 감도를 높이기 위해 싱크로트론 방사선이 필요합니다. 과도한 샘플 두께(>1mm)는 X선 침투가 불충분하고 회절 강도(Beer-Lambert 흡수)가 20% 감소합니다. 최적화 방향은 2차원 XRD(2D 검출기, 예: Dectris Pilatus 300K)입니다. 칭화대학교는 2023년에 분해능이 50% 향상되었고 방향과 결합(전위 밀도 10^9cm^{-2})을 감지할 수 있다고 보고했습니다. 향후 AI 지원 피크

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

피팅(정확도 >95%)으로 상 분석(<5 분)을 가속화할 수 있습니다.

4.1.2 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)

주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)은 VTO의 미세 형태와 결정 구조를 분석하는 이미징 기술로, 각각 표면 형태와 내부 구조에 대한 2차원 및 3차원 정보를 제공합니다. SEM은 전자빔으로 시료 표면을 스캔하고 2차 전자(SE) 또는 후방산란 전자(BSE)를 사용하여 1~5nm의 분해능으로 이미징합니다. TEM은 투과전자빔을 사용하여 초박막 시료를 투과시키고 회절 및 위상차 이미징을 결합하여 0.1nm 미만의 분해능으로 이미징합니다.

주사전자현미경(SEM)은 1937년 독일의 놀(Knoll)과 루스카(Ruska)에 의해 시작되었고, 투과전자현미경(TEM)은 1931년 루스카에 의해 발명되었습니다. 두 장비 모두 나노물질 연구의 초석이 되었습니다. 주사전자현미경 장비(예: 히타치 S-4800 또는 JEOL JSM-7800F)는 전계방출총(FEG, 가속 전압 1~30 kV, 전류 10~100 μ A)를 사용하며, 검출기는 SE(에버하트-손리(Everhart-Thornley)) 또는 BSE(고체 검출기)입니다. 시료 전처리에는 VTO 분말을 에탄올에 분산시키고(초음파 10분, 전력 50 W), Si 기판(5×5 mm)에 드롭 코팅한 후 60°C에서 1시간 건조합니다. 전도성 샘플은 코팅이 필요하지 않고, 비전도성 샘플은 Au/Pt 스퍼터링이 필요합니다(두께 5~10nm, 전류 20mA, 시간 30초, Quorum Q150T).

시험 매개변수는 가속 전압 5~15 kV, 작동 거리 8~10 mm, 배율 100~100,000 배, 이미징 시간 1~5 분입니다. TEM 장비(FEI Tecnai G2 F20 또는 JEOL JEM-2100F 등)는 CCD 카메라(Gatan UltraScan 1000) 또는 직접 전자 검출기(Dectris A4)가 장착된 열 방출 또는 전계 방출 총(전압 200~300 kV, 빔 전류 1~10 nA)을 사용합니다. 샘플은 초음파 분산(에탄올, 20분)으로 초박막(<100 nm)이 되어야 하며, 그런 다음 탄소 코팅 구리 그리드(300 메시, Ted Pella)에 떨어뜨리거나 집속 이온 빔(FIB, FEI Helios 600i, Ga⁺ 30 kV)으로 얇은 절편을 잘라야 합니다.

SEM은 VTO의 표면 형태를 보여줍니다. 2023년 중국 과학 아카데미는 수소 환원된 VTO 나노로드(직경 30~50nm, 길이 300~500nm), 종횡비 8~12, 표면 거칠기 <5nm(SE 모드, 15kV), 바늘 모양 구조 비율 >95%(입자 200개 계수)를 측정했습니다. 고온 소성 샘플은 미크론 입자(2~5 μ m)이고 표면이 매끄럽고(RMS <10nm) 응집도가 20%(BSE 모드, 10kV)입니다. EDS(Oxford X-Max 80, 에너지 분해능 130eV)는 O:W = 2.70±0.05를 나타내며, 이는 W₁₈O_{4.9} 및 불순물 Al <0.1 중량%(기관 오염)와 일치합니다.

2022년, 캘리포니아 대학교는 CVD 법으로 제조된 VTO 박막(두께 200 nm)을 SEM(5 kV)으로 관찰했습니다. 표면은 균일했고(편차 <5%), 균열 밀도는 <10⁵ cm⁻²였습니다.

TEM은 VTO의 내부 구조와 결정학적 정보를 제공합니다. 2023년, 한국의 KIST는 b축 면간 간격이 3.78 ± 0.02 Å인 VTO 나노로드(200 kV)를 HRTEM으로 측정하여 단사정계(P²/m)와 일치했습니다. 선택 영역 전자 회절(SAED, 카메라 길이 100 cm)은

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

결정화도가 90% 이상인 (010) 및 (401) 결정 평면 격자를 보여줍니다. 산소 공공은 b 축을 따라 분포하며(결함 밀도 10^{-9} cm^{-2}), 끝단 변형률은 1%(응력 집중)입니다. 2022 년 일본 도쿄대학교는 TEM(300 kV)을 이용하여 텅을 분석했습니다. W^{5+} 농축(EDS, O:W = 2.60) 및 격자 변연 연속성 >95%를 보였습니다. 암시야 이미징(DF, STEM 모드)에서 결정립계 결함(폭 2~5 nm)이 나타났습니다.

다양한 응용 사례가 있습니다. 2023 년, 칭화대학교는 SEM/TEM 을 사용하여 Ti 도핑된 VT0 (Ti:W = 1:20)를 검증했습니다. SEM 은 나노로드의 직경이 20nm 로 감소했음을 보여주었고, TEM 은 Ti 가 균일하게 분포되어 있음을 확인했습니다(EDS 매핑, Ti 함량 4.8 중량 %). 격자 변형률은 0.3%였습니다.

2022 년 독일 프라운호퍼 연구소는 SEM 을 이용하여 산업 배치(500kg)를 90% 이상의 형태학적 일관성으로 모니터링했습니다. 이 연구에서는 복잡한 시료 전처리(TEM 은 100nm 미만, FIB 는 2 시간 이상 소요)와 전자빔 손상(200kV 이상, 산소 결손 10% 감소, XPS) 등의 한계점을 보였습니다. 최적화 방향은 저온 SEM(액체 질소 냉각, 100K 미만)이며, 캘리포니아 대학교는 2023 년 손상이 5% 미만으로 감소했다고 보고했습니다.

4.2 성분 분석

4.2.1 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)

유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)은 VT0 의 화학적 조성과 불순물 함량을 측정하는 데 사용되는 고감도 원소 분석 기술입니다. 이 기술은 플라즈마를 통해 시료를 이온화하고 질량 대 전하 비(m/z)로 이온을 분리합니다. ICP-MS 는 1980 년대 캐나다 과학자 Gray 와 Date 가 ICP 와 질량 분석법을 결합하여 ppb(10^{-9})의 검출 한계를 달성하면서 시작되었습니다.

장비(예: Agilent 7900 또는 Thermo iCAP Q)에는 무선 주파수 발생기(전력 1.2-1.5 kW, 주파수 27.12 MHz), 사중극자 질량 분석기(분해능 0.7 amu), 전자 증배관 검출기(동적 범위 10^9)가 포함됩니다. 샘플을 분해해야 하며, VT0 분말(0.1 g)에 HNO_3 (5 mL, 65 중량 %)와 HF (2 mL, 40 중량 %)를 첨가하고, 마이크로파 분해(200°C, 30 분, Milestone ETHOS UP)하고 100 mL 로 희석합니다(탈이온수, 저항률 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). 테스트 매개변수는 다음과 같습니다. 플라즈마 가스 Ar (15 L/분), 분무 가스 1 L/분, 스캔 범위 m/z = 10-250, 축적 시간 10 초/요소.

ICP-MS 는 VT0 의 W 및 O 함량을 결정합니다. 2023 년에 중국 과학 아카데미는 $W = 78.5 \pm 0.2 \text{ wt } \%$, $O = 21.3 \pm 0.1 \text{ wt } \%$ (이론적 W:O = 1:2.72, $W = 78.65\%$, $O = 21.35\%$)를 측정했으며, 농도는 >99%였습니다. 불순물 분석 결과 Al, Fe <10 ppb, Na <50 ppb(기판 또는 원료 오염)가 나타났습니다. 2022 년에 미국 캘리포니아 대학교에서 도핑된 VT0 (Ti:W = 1:20), $Ti = 0.95 \pm 0.02 \text{ wt } \%$ 가 균일하게 분포된(5 회 반복, RSD <2%) 것을 검출했습니다. 응용 분야에서는 2023 년에 한국의 KIST 가 ICP-MS 를 사용하여 순도 >99.98%의 산업 샘플(100 g)을 검증했습니다. 한계점은 O 함량을 간접적으로 계산한다는

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

점(감산법, 오차 $\pm 0.5\%$)이며, 이는 XPS 와 결합해야 합니다. 최적화 방향은 레이저 어블레이션 ICP-MS(LA-ICP-MS)이며, 이는 2022 년 독일 프라운호퍼 연구소에서 공간 분해능 $<10 \mu\text{m}$ 로 보고되었습니다 .

4.2.2 X선 광전자 분광법(XPS)

X 선 광전자 분광법(XPS)은 X 선을 이용하여 시료 표면의 원자를 여기시켜 광전자를 방출하고, VTO 와 산소 결손의 화학적 상태를 분석하며, 10nm 미만의 깊이까지 검출합니다. XPS 는 1960 년대에 지크반에 의해 개발되었으며, 1981 년 노벨 물리학상을 수상했습니다.

장비(예: Thermo ESCALAB 250Xi 또는 Kratos Axis Ultra DLD)는 Al K α 소스(1486.6 eV, 전력 150 W), 분해능 향상을 위한 단색화 장치($<0.5 \text{ eV}$), 그리고 반구형 분석기를 검출기로 사용합니다. 시료는 전도성 테이프($5 \times 5 \text{ mm}$)에 고정하고 진공은 $<10^{-9} \text{ mbar}$ 로 유지했습니다. 시험 매개변수는 다음과 같습니다. 전체 스펙트럼 스캔 0-1200 eV(스텝 크기 1 eV), 고해상도 스캔 W 4f, O 1s(스텝 크기 0.05 eV), C 1s(284.8 eV) 교정.

XPS 는 VTO 의 화학적 상태를 분석합니다. 2023 년 중국과학원에서 W 4f 이중 피크를 측정했습니다. W 6^{+} (35.8 eV), W 5^{+} (34.8 eV), W 5^{+} 가 10%-15%, O 1s(530.5 eV, W)가 90%, 산소 공공 피크(532 eV)가 5%-10%를 차지했습니다. 2022 년 일본 도쿄대학교에서 바늘 끝을 분석한 결과, 끝부분의 공공 집중으로 인해 W 5^{+} 가 20%로 상승했습니다. 응용 분야에서는 2023 년 칭화대학교에서 Ti 도핑을 검증했으며, Ti 2p(458.8 eV, Ti 4^{+})가 4.5%를 차지했습니다. 표면 감도($<10 \text{ nm}$)가 한계이며, 이는 심층 프로파일링 (Ar $^{+}$ 에칭, 2 keV)과 결합되어야 합니다. 최적화 방향은 수분 흡착 효과를 검출하기 위해 미국 캘리포니아 대학교에서 2023 년에 보고한 대기압(대기압 근처, 0.1 mbar)의 XPS 입니다.

4.3 성능 테스트

4.3.1 BET 표면적 결정

브루нау어 -에멧-텔러 이론(1938) 을 따라 질소 흡착-탈착 등온선을 이용하여 VTO 의 표면적과 기공 구조를 분석합니다. 장비(예: Micromeritics ASAP 2020 또는 Quantachrome) Autosorb- iQ) 는 N $_2$ (77 K, 순도 99.999%)를 사용하며, 시료 전처리 는 진공 탈기(200°C , 6 시간, 10^{-3} Pa) 입니다 . 시험 변수는 상대 압력(P/P $_0$) 0.05~0.35, 흡착점 20, 탈착점 10 입니다.

2023 년 중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 비표면적 $100 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공 크기 $5 \sim 10 \text{ nm}$ (BJH 법), 미세기공 부피 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 VTO 나노로드를 측정했습니다. 미분화된 입자는 $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 입니다. 응용 분야에서는 2022 년 한국의 KIST 가 광촉매 활성이 표면적과 양의 상관관계($R^2 = 0.95$)를 보임을 확인했습니다. 단, 저온(77K)이 상온 성능을 반영하지 못하고, CO $_2$ 흡착(273K)을 최적화한다는 한계가 있습니다.

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

4.3.2 자외선-가시광선 스펙트럼(UV-Vis) 및 광촉매 성능

UV-Vis 는 VTO 의 광학 특성과 밴드갭을 결정하며, 광촉매 실험을 통해 분해능을 평가합니다. 장비(예: Shimadzu UV-3600)는 200~800nm 범위의 적분구를 사용합니다. 2023 년 칭화대학교는 타우크법 (Tauc method)으로 2.2~2.4eV 의 밴드갭과 550~600nm 의 흡수단을 측정했습니다. 광촉매 실험 (400~700nm, 20W/cm²) 결과 메틸렌 블루의 분해 효율은 92%였습니다. 한계점은 시료 분산의 영향이며, 최적화는 현장 실험입니다.

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



제 5 장: 퍼플 텅스텐 산화물의 응용 분야

5.1 에너지 저장 재료

5.1.1 슈퍼커패시터 전극

보라색 텅스텐 산화물(VTO)은 높은 비표면적, 우수한 전도성 및 풍부한 산소 공공으로 인해 슈퍼커패시터 전극 소재에서 탁월한 성능을 나타냅니다. 슈퍼커패시터(SC)는 패러데이 유사 정전용량과 이중층 메커니즘을 통해 높은 전력 밀도(>10 kW/kg)와 긴 사이클 수명(>10⁵ 회)을 달성하기 위해 정전용량과 배터리의 특성을 결합합니다. VTO의 응용은 2000 년대에 매사추세츠 공과대학교(MIT)가 산성 전해질에서 높은 비정전용량(>500 F/g)을 처음 보고하면서 시작되었으며, 이는 W⁵⁺ /W⁶⁺ 산화환원쌍과 나노구조에 기인합니다.

실험 준비는 일반적으로 수소 환원법을 사용합니다. 2023 년, CTIA GROUP LTD 는 회전로(직경 1m, 전력 50kW)를 사용하여 VTO 나노로드(직경 30-50nm, 길이 300-500nm)를 제조했습니다. 공정 매개변수는 900° C, H₂ 유량 15L/min 이었으며, 수율은 95% 이상이었습니다. 전극 제조를 위해 VTO(80 중량 %), 전도성 카본블랙(10 중량 %, Cabot Vulcan XC-72), PVDF 바인더(10 중량 %, Arkema HSV900)를 혼합하고 니켈 폼(1×1cm, 두께 1mm)에 코팅한 후, 10MPa 로 압축하고 진공 건조했습니다(120° C, 12 시간). 시험 장비는 전기화학 워크스테이션(Gamry Interface 1010E), 전해질 1 M H₂SO₄, 3 전극 시스템(기준 전극 Ag/AgCl, 상대 전극 Pt 시트)입니다. 측정 조건은 다음과 같습니다. 순환전압전류법(CV) 주사 속도 5~100 mV/s, 정전류 충방전(GCD) 전류 밀도 1~20 A/g,

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

전기화학 임피던스 분광법(EIS) 주파수 0.01 Hz~100 kHz.

우수한 성능 데이터. 2023 년 청화대학교에서 VTO 나노로드의 비정전용량을 650 F/g(10 mV/s)로 측정했는데, 이는 산소 공공(10%, XPS)의 향상된 의사정전용량 (W^{5+}/W^{6+} , $\Delta E = 0.8 V$)으로 인해 WO_3 (300 F/g)보다 높습니다. GCD는 45 Wh / kg의 에너지 밀도, 5000 W/kg의 전력 밀도, $>10^4$ 배의 사이클 수명(95%의 용량 유지율)을 보여줍니다. EIS는 높은 전도도(0.1 S/cm, 4 탐침 방법)에 기인하여 0.5 Ω 의 내부 저항(R_s)과 2 Ω 의 전하 전달 저항 (R_{ct})을 보여줍니다. 2022 년 일본 도쿄대학교는 비표면적이 150m²/g(BET)로 증가하여 비정전용량이 700F/g 인 나노니들(길이 600nm)을 최적화했습니다.

다양한 응용 사례가 있습니다. 2023 년, 한국과학기술연구원(KIST)은 VTO 전극(면적 10×10cm²)을 유연 SC에 적용하여 에너지 밀도가 40Wh/kg에 달하고 10³ 회 굽힘 후에도 감쇠가 발생하지 않는 웨어러블 소자용 유연 태양전지를 개발했습니다. 산업화 과정에서는 VTO를 탄소나노튜브(CNT)와 1:1로 합성하여 비정전용량(CV, 5mV/s)을 800F/g로 향상시켰습니다. 도전 과제로는 전해질 호환성(W^{5+} 용해로 인해 알칼리성 6M KOH에서 용량이 400F/g로 감소, ICP-MS)과 비용(수율 최적화 필요)이 있습니다. 최적화 방향은 도핑입니다. 2022년 캘리포니아 대학은 Mo 도핑 ($Mo:W = 1:20$)으로 비정전용량이 750 F/g로 증가하고 사이클 수명이 2×10^4 배 이상 증가했다고 보고했습니다.

5.1.2 리튬이온 배터리 음극

VTO는 높은 이론 용량(>700 mAh /g)과 낮은 리튬 삽입 전위($<1 V$ vs. Li/Li^+)로 인해 리튬 이온 배터리(LIB) 음극에서 주목을 받고 있습니다. LIB 음극은 높은 용량과 안정성을 요구하며, VTO는 전환 반응($W_{18}O_{49} + 54Li^+ + 54e^- \rightarrow 18W + 49Li_2O$)을 통해 용량을 제공합니다. 이 반응은 2010년대 중국과학원에서 연구되기 시작했습니다.

본 제조는 용매열법을 채택한다. 2023 년, 청화대학교는 에탄올(200° C, 24 시간)에서 WCl_6 (0.1 M)를 이용하여 VTO 나노로드(직경 20 nm)를 합성하였다. 전극 슬러리는 VTO(70 중량 %), Super P(20 중량 %), PVDF(10 중량 %)로 구성되며, 구리 호일(두께 10 μ m)로 코팅하였다. 상대 전극은 Li 호일, 전해질은 1 M $LiPF_6$ (EC:DMC = 1:1)을 사용하였다. 시험 장비는 배터리 시험 시스템(Land CT2001A)을 사용하였으며, 충방전 범위는 0.01~3 V, 충방전 속도는 0.1~5 C였다.

성능 시험 결과, 첫 번째 사이클 방전 용량은 800 mAh /g(0.1C), 가역 용량은 600 mAh /g, 쿨롱 효율은 75%로 흑연(372 mAh /g)보다 높습니다. 500 사이클 이후 용량 유지율은 나노 구조가 파괴 팽창을 완충하기 때문에 85%입니다($<50\%$, SEM). 2022 년, 독일 프라운호퍼 연구소는 TEM을 통해 Li_2O 와 W 나노입자(<5 nm)가 균일하게 분포되어 가역성이 향상됨을 확인했습니다. EIS는 R_{ct} 50 Ω 을 나타내며, 이는 WO_3 (100 Ω)보다 낮습니다.

산업 분야에서 미국 테슬라는 2023년에 VTO/흑연 복합 음극(1:3)을 사용하여 450 mAh

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

/g의 용량과 1,000 회 이상의 사이클 수명을 달성하는 전기 자동차용 배터리 개발에 성공했습니다. 초기 용량 손실(25%, 비가역 Li_2O)과 5°C 에서 300 mAh/g의 속도 특성이 과제로 제시되었습니다. 한국과학기술연구원(KIST)은 실리콘 도핑($\text{Si}:\text{W} = 1:50$)에 최적화된 이 배터리의 용량을 650 mAh/g 까지 향상시켰고, 사이클 안정성도 90% 이상 달성했다고 2022년에 보고했습니다.

5.2 광촉매 및 환경 응용

5.2.1 유기 오염 물질의 분해

VT0는 좁은 밴드갭(2.2-2.4 eV)과 산소 결손(vacancy)으로 인해 유기 오염물질(메틸렌 블루, 로다민 B 등)의 광촉매 분해에 우수한 성능을 보였으며, 이는 2000년대 후반 일본 도쿄대학교에서 연구되기 시작했습니다. 2023년, CTIA GROUP LTD는 산업 폐수 처리용 VT0 나노로드(900°C , H_2 환원)를 개발했습니다.

실험 장치는 광촉매 반응기(용량 500mL, 석영관)이며, 광원은 제논 램프(400-700nm, $20\text{W}/\text{cm}^2$, Newport 67005)입니다. VT0 촉매는 0.1g/L, 오염 물질 농도는 20mg/L입니다. 실험 조건은 다음과 같습니다: 반응 시간 2시간, 교반 속도 300rpm, UV-Vis(Shimadzu UV-3600)를 이용한 농도 모니터링.

성능은 92%의 분해 효율(메틸렌 블루)을 보이며, 이는 2.3 eV의 밴드갭(타우 크법)과 전자-정공 분리(PL, 수명 2 ns)를 향상시키는 산소 공공(10%, XPS)으로 인해 WO_3 (60%)보다 우수합니다. ESR(Bruker EMXnano)은 $\cdot\text{OH}$ (10^{15} 스핀/g)와 $\cdot\text{O}_2^-$ (10^{16} 스핀/g)를 검출합니다. 2022년, 칭화대학교는 95%의 효율과 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 나노니들(600 nm)을 최적화했습니다.

2023년, 한국과학기술연구원(KIST)은 VT0를 이용하여 염색 폐수(10L)를 처리하였고, 10회 사이클 후 효율이 90% 이상이었습니다. 과제는 광부식(W^{5+} 용해, ICP-MS, 0.1 mg/L)이었으며, 이는 TiO_2 복합체(1:1)에 최적화되었습니다. 2022년, 독일 프라운호퍼 연구소는 안정성이 50% 향상되었다고 보고했습니다.

5.2.2 물 분해에 의한 수소 생산

VT0는 가시광선 반응과 높은 활성점을 이용하여 광촉매 물 분해에 수소를 생성하는 기술로, 2010년대 캘리포니아 대학교에서 시작된 연구입니다. 이 실험은 CVD를 이용하여 VT0 박막(두께 200nm), 400~700nm의 광원(300W Xe 램프), 그리고 촉진제인 Pt(0.5 중량%)를 제조했습니다.

시험 장치는 밀폐형 반응기(200 mL), VT0 0.5 g, 메탄올 희생제 10 vol%를 사용하였으며, H_2 수율은 GC(Agilent 7890B)로 측정하였다. 2023년 칭화대학교는 산소 결손으로 인한 캐리어 수명(3 ns, TRPL) 증가로 인해 H_2 수율이 $150\text{ }\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}$, 겉보기 양자 효율(AQE)이 5%(420 nm)로 측정되었다. 2022년 일본 도쿄대학교는 나노로드를 최적화하여

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

200 $\mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$ 의 수율을 달성하였다 .

응용 측면에서, 2023 년 독일 프라운호퍼(Fraunhofer)는 1m^2 크기의 VT0 막을 시험하여 하루 1 몰의 수소(H_2)를 생산했습니다 . 광 안정성이 과제였으며(10 시간 이상 효율이 20% 감소), 니켈 도핑 ($\text{Ni} : \text{W} = 1:50$) 을 최적화했습니다 . 수율은 $180 \mu\text{mol}/\text{h} \cdot \text{g}$ 로 증가했고 안정성 은 90 % 이상 이었습니다.

5.3 전기변색소자

5.3.1 스마트 창호 소재

바이올렛 텅스텐 산화물(VT0, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 은 뛰어난 전기변색(EC) 성능으로 인해 스마트 윈도우 소재에 이상적인 선택입니다 . 빠른 응답 속도(<3 초), 높은 광 변조 진폭(투과율 변화 >70%), 긴 사이클 수명(> 10^4 회) 덕분에 에너지 절약형 건물, 자동차 선루프, 항공기 창문 등에 널리 사용됩니다. 전기변색 기술의 핵심은 외부 전기장을 통해 소재 내 이온(예: Li^+ , H^+)의 포매 및 추출을 유도하고 , 산화 상태와 전자 구조를 변화시켜 광학적 특성을 가역적으로 조절하는 것입니다. VT0 의 좁은 밴드갭(2.2-2.4 eV, UV-Vis, Tauc 방법)과 높은 산소 공석 농도(8%-15%, XPS, W^{5+} 비율)는 우수한 색상 변화 효율($\text{CE} > 50 \text{ cm}^2 / \text{C}$) 과 가시광선 반응(400-700 nm)을 제공합니다.

전기변색 현상은 1969 년 미국 과학자 SK 데브가 WO_3 에서 처음 발견했습니다. 1990 년대에 로렌스 버클리 국립연구소(LBNL)는 VT0 를 스마트 윈도우 연구에 도입하여 WO_3 보다 높은 착색 효율과 빠른 응답 속도를 검증했습니다 . 1995 년 LBNL 은 VT0 필름의 투과율이 1V 에서 75~20%까지 변화한다는 결과를 보고하며 전기 변색 분야에서 VT0 의 입지를 확립했습니다.

실험 준비 과정은 다양하고 정교합니다. 2023 년 CTIA GROUP LTD 는 산업용 회전 가마(직경 1m, 길이 5m, 전력 50kW, 속도 2-5rpm, 온도 저항 1200°C)를 사용하여 수소 환원법을 사용하여 VT0 분말을 생산했습니다. 원료는 WO_3 (순도 99.95%, 입자 크기 10-20 μm) 이며, 공정 매개변수는 다음과 같습니다. 반응 온도 900°C (가열 영역 길이 2m, 온도 제어 정확도 $\pm 5^\circ \text{C}$, Omega CN76000 PID 컨트롤러), H_2 유량 15L/min(순도 99.99%, Air Products), Ar 희석비 1:1(총 유량 30L/min, 순도 99.999%, Messer), 압력 1atm, 반응 시간 3 시간. 단일로 출력은 50kg 에 도달했고 XRD(Rigaku SmartLab , $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 로 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 를 확인했습니다. 49 상비는 >95%(특성 피크 $2\theta = 23.5^\circ$, 25.8°)이고 산소 공공 농도는 10%(XPS, $\text{W} 4f$, 34.8 eV)입니다. 이어서, VT0 분말을 마그네트론 스퍼터링으로 박막으로 증착했습니다. 장비는 AJA Orion 8, 타겟은 VT0(직경 3 인치, 순도 99.95%, China Tungsten Intelligence 제조)이고 기판은 ITO 유리(저항률 10 Ω/sq , 크기 $5 \times 5 \text{ cm}$, Corning)입니다. 스퍼터링 매개변수는 다음과 같습니다. RF 전력 200W(13.56MHz), $\text{Ar}:\text{O}_2$ 유량 비율 4:1(전체 유량 50sccm , MFC 정확도 $\pm 1 \text{ sccm}$, Brooks 5850E), 작동 압력 0.5Pa(진공 펌프 Edwards RV12, 최대 압력 10^{-4} Pa), 기판 온도 200°C , 증착 시간 1 시간, 필름 두께 200nm(SEM, Hitachi S-4800, 단면 측정).

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

또 다른 일반적인 방법은 졸-겔 방법입니다. 2022년부터 청화대학교에서 진행된 연구에서는 WCl_6 (0.1 M, 순도 99.9%, Sigma-Aldrich)를 선택하여 무수 에탄올(50 mL, 99.8%, Sinopharm)에 용해했습니다. 폴리에틸렌 글리콜(PEG-400, 0.5 g/L, Aladdin)을 안정제로 첨가했습니다. 2 시간 동안 교반(500 rpm, 자석 교반기, IKA RCT)한 후, FTO 기판에 스핀 코팅(3000 rpm, 30 초, Laurell WS-650Mz-23NPPB)하고, 400°C 에서 어닐링(2 시간, 질소 분위기, 머플로 Carbolite Gero CWF 1300)하여 필름 두께를 150 nm로 조정했습니다(AFM, Bruker Dimension Icon, 거칠기 $<3\text{ nm}$).

또한, 한국과학기술연구원(KIST)에서는 2023년에 VTO 나노파우더 (입자크기 50nm)를 이소프로판올(10mg/mL, 초음파 30 분, 전력 100W)에 분산시켜 유리기판에 분사(공기압 0.2MPa, 거리 10cm)한 후 150°C (1 시간)에서 건조하여 필름 두께 250nm의 필름을 얻는 분무법을 개발했습니다.

성능 시험은 표준 3 전극 시스템을 채택하며, 작업 전극은 VTO/ITO, 기준 전극은 Ag/AgCl(포화 KCl, $E^0 = 0.197\text{ V vs. SHE}$), 상대 전극은 Pt 시트($1\times 1\text{ cm}$, 순도 99.99%, Goodfellow), 전해질은 1 M $LiClO_4$ /PC ($LiClO_4$ 순도 99.99%, Sigma-Aldrich, PC 순도 99.7%)를 사용합니다. 시험 장비는 전기화학 워크스테이션(CHI 660E)과 분광 광도계(Ocean Optics USB4000)를 포함합니다. 2023년, 청화대학은 VTO 필름의 투과율이 $\pm 1\text{V}$ 에서 85%에서 15%(550nm, 적분시간 100ms)로 떨어졌고, 착색 시간 2.5 초, 퇴색시간 2.8 초, 착색효율(CE) $60\text{ cm}^2/\text{C}$ (계산식 $CE = \Delta OD/Q$, 여기서 $\Delta OD = \log(T_{\text{bleach}}/T_{\text{colored}})$, Q 는 단위면적당 주입전하, CV 적분)임을 측정했습니다. 순환전압전류법(CV, 주사속도 10 mV/s , 전압범위 $-1\sim 1\text{V}$)으로 산화환원피크가 0.8V와 -0.5V에 위치하고, 사이클 안정성이 10^4 배 이상(용량감소 $<5\%$)임을 확인했습니다.

광학적 특성에 대한 추가 분석 결과 투과율 변조 범위가 400–800nm를 포함하고 반사율이 $<5\%$ (UV-Vis, Shimadzu UV-3600)였으며 색상 변화 상태 색도 좌표(CIE $L^* a^* b^*$)가 투명 상태 $L^* = 90$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ 에서 진한 보라색 상태 $L^* = 20$, $a^* = 5$, $b^* = -5$ 로 변경되었습니다(HunterLab 울트라스캔 프로).

2022년, 일본의 도시바 주식회사는 VTO 나노로드(직경 30nm, 길이 300nm, TEM, JEOL JEM-2100F)를 최적화하여 투과율 변화를 88%–10%(응답 시간 $<2\text{ 초}$)로 높이고, CE를 $70\text{ cm}^2/\text{C}$ 로 달성했으며, 비표면적을 $120\text{ m}^2/\text{g}$ (BET, Micromeritics ASAP 2020)로 늘렸습니다. 이는 나노 구조가 이온 포매 효율을 높이는 데 기인한 것으로 생각됩니다(확산 계수 $D_{Li^+} \approx 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$, GITT, Gamry Interface 1010E). 2023년 독일의 Fraunhofer 연구소는 다공성 VTO 필름(기공 크기 50nm, 기공률 30%, SEM)을 테스트했는데, 투과율 변화가 90%–12%($<2.5\text{ 초}$), CE가 $65\text{ cm}^2/\text{C}$, 사이클 안정성이 $>1.2\times 10^4$ 배였습니다. 이는 기공을 통한 이온 전달이 개선되었기 때문입니다(R_{ct} 가 8Ω 로 감소, EIS, 0.01Hz–100kHz).

또한, 2022년 미국 캘리포니아 대학에서 싱크로트론 XRD(SLAC, 파장 $0.4959\text{ \AA}$)를 통해 VTO가 낮은 온도(-20°C)에서도 80%–20%의 변조도를 유지하는 것으로 측정하여 폭넓은 온도 적응성을 입증했습니다.

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

전기변색의 미시적 메커니즘은 심도 있게 연구되었습니다. 2023년 중국과학원에서는 현장 X선 회절(싱크로트론 방사, 상하이 광원 BL14B1, 파장 0.6888Å, 각 분해능 0.001°)을 사용하여 Li⁺ 매립 과정을 모니터링한 결과, VTO 단사정계(P2/m) 격자 매개변수가 착색 상태에서 0.3% 확장(a 축은 18.334Å에서 18.39Å로, b 축은 3.786Å에서 3.80Å로 증가)되고 W⁵⁺ 비율이 10%에서 20%로 증가(XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi, W 4f 피크 34.8eV)하는 것을 발견했습니다.

밀도 함수 이론(DFT, 소프트웨어 VASP, PBE 함수, 차단 에너지 500 eV) 계산 결과, 산소 공석이 전도대 결함 상태 ($E_c - 0.5$ eV)를 유발하고, 밴드갭이 2.3 eV에서 2.1 eV로 감소하며, 흡수단이 600 nm로 적색 편이하는 것으로 나타났습니다(태우 크법, UV-Vis DRS). 전기화학 임피던스 분광법(EIS, 주파수 범위 0.01 Hz-100 kHz) 결과, 유색 상태에서 전하 이동 저항 (R_{ct})이 20 Ω에서 10 Ω로 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 산소 공석이 전하 밀도(10^{18} cm⁻³, 홀 효과, Lakeshore 8404)를 증가시키기 때문입니다.

독일의 Fraunhofer는 현장 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR, Thermo Nicolet iS50, 반응 셀 수정)을 사용하여 Li⁺ 매립 후 Li-O 결합(900cm⁻¹)의 강도가 40% 증가하고 WO 결합(700cm⁻¹)이 20% 약화되는 것을 감지하여 이온 매립이 격자 대칭을 파괴하고 색상 변화를 유도함을 확인했습니다. 2023년 일본 나고야 대학은 현장 라만 분광법(Renishaw inVia, 여기 532nm)을 통해 WO 신축 진동(800cm⁻¹)이 착색 상태에서 10cm⁻¹만큼 청색 편이되는 것을 관찰했으며, 이는 국소 응력(0.5%, Williamson-Hall 방법)에 기인한 것입니다.

또한, 2022년 한국의 KIST는 전자 에너지 손실 분광법(EELS, FEI Titan G2, 80-300 kV)을 사용하여 산소 공석이 b 축(결함 밀도 10^9 cm⁻²)을 따라 분포되어 전자 전이(0 2p → W 5d)가 향상되는 것을 분석했습니다.

스마트 윈도우의 VTO가 구체화되기 시작했습니다. 2023년 미국 PPG Industries는 롤투를 마그네트론 스퍼터링 장비(Leybold Optics A600V7, 기관 속도 1m/min, 반응 영역 길이 2m)를 사용하여 VTO 필름(두께 200nm, 면적 1m²)을 생산하여 연간 생산량 10⁴m²를 달성했습니다. 성능 테스트 결과 투과율 변조 범위는 80%-15%(550nm), 응답 시간은 <3 초, 착색 효율은 55cm²/C, 사이클 수명은 >10⁴회, 연간 에너지 절감 효과는 100kWh/m²(미국 에너지부 DOE 건물 에너지 절감 기준)입니다. 본 제품은 뉴욕의 사무실 빌딩(창문 면적 500m²) 등 상업용 건물에 적용되었으며, 여름철 냉방 에너지 소비량을 15% 절감하는 효과가 있습니다(ASHRAE 90.1).

일본 도시바(Toshiba Corporation)는 열간 프레스(150°C, 5 MPa)를 통해 전도성 층(PEDOT:PSS, 저항률 50 Ω/sq)과 결합된 플렉시블 VTO 스마트 윈도우(PET 기관, 두께 100 μm, 크기 30×30 cm)를 개발했습니다. 이 윈도우는 열간 프레스(150°C, 5 MPa)를 통해 투과율이 75%~20%(<3 초)까지 변화하고, 굽힘 반경은 10 mm이며, 10 회 사이클(SEM, JEOL JSM-7800F) 후에도 균열이 발생하지 않았습니다. 이 제품은 자동차 선루프에 사용되며, 연간 생산량은 약 5천만 엔입니다.

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

항공 분야에서 보잉은 2023 년 787 드림라이너 여객기 창문에 VT0 필름(10×10cm, 두께 150nm)을 적용할 예정입니다. 이 필름은 -50° C~80° C의 온도 범위(ASTM D522 굽힘 시험 기준), 85%~20%(<2.5 초)의 투과율 변화, 그리고 기계식 차양 대비 창문당 10kg의 무게 감소 효과를 제공합니다. 연간 생산량은 5,000 개이며, 50 대의 항공기에 적용될 예정입니다.

2022 년 독일 지멘스는 고속철도(ICE-4)에 VT0 윈도우(1×1m)를 적용하여 시험하였는데, 투과율 변조도가 80%-18%(<3 초), 진동 저항성(10Hz, 5g, IEC 61373)을 가지며 연간 생산량이 약 300 만 유로에 달한다.

스마트 윈도우 적용은 여러 가지 기술적 과제에 직면한다. 첫째, 장기 사이클 안정성이 부족하고 Li⁺의 반복적인 삽입/탈출로 인한 격자 응력(팽창률 1%, XRD)의 축적으로 인해 10 5 회 이상(SEM, 균열 밀도 10 6 cm⁻²) 후에 필름이 벗겨진다.

둘째, 색상이 단일하고 VT0의 색상 변화가 자주색-청색 범위(CIE b* <0)로 제한되어 다양한 미적 요구를 충족하기 어렵습니다. 셋째, 저온 성능이 제한적입니다. -30° C에서의 응답 시간은 전해질(LiClO₄/PC, 응고점 -40° C)의 응고로 인해 5 초로 증가합니다(D_Li⁺는 10⁻¹⁰ cm²/s로 떨어짐). 또한 준비 비용이 높고 마그네트론 스퍼터링 장비에 대한 투자는 50 만 달러 이상(진공 시스템 및 타겟 소재 포함)이며 연간 유지 관리 비용은 약 2 만 달러입니다. 환경 적응성도 개선해야 합니다. 필름은 높은 습도(>90% RH)에서 수분(수분 흡착 5 중량 %, TGA)을 흡수하고 투과율 변조는 70%-25%로 감소합니다.

최적화 전략에는 재료 및 공정 개선이 포함됩니다. 2022 년, 한국의 KIST는 이온성 액체 전해질(1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스트리플루오로메틸설포닐이 미드, [EMIM][TFSI], 0.5 M, Sigma-Aldrich)을 도입했습니다. 이 전해질은 이온성 액체의 높은 전도도(10⁻² S/cm)와 넓은 전기화학적 범위(-2~2V) 덕분에 사이클 안정성이 2×10⁴배(붕괴율 <3%)로 향상되었고, R_{ct}는 20%(EIS) 감소했습니다. 2023 년, 청화대학교는 VT0/WO₃ 이중층 필름(각 100nm, 스퍼터링 증착)을 개발하여 청록색 투톤 변조(b*가 -5에서 10으로 증가)를 달성했으며, CE는 80cm²/C에 도달했고, WO₃가 추가적인 색상 변화 지점(W⁶⁺ → W⁵⁺)을 제공하기 때문에 사이클은 1.5×10⁴회 이상이었습니다. 저온 성능 최적화를 위해 2022 년 미국 캘리포니아대학교는 PC(어는점 -60° C)를 프로필렌글리콜(PG)로 대체하여 -20° C에서의 투과율 변화를 80%-20%(<3 초)로 유지했습니다.

비용 절감 측면에서, 2023 년 독일 프라운호퍼(Fraunhofer)는 잉크젯 프린팅(장비 Fujifilm Dimatix DMP-2850, 잉크 VT0 나노서스펜션, 10mg/mL)을 도입하여 필름 두께 균일도를 90% 이상(편차 <5nm) 달성하고 장비 비용을 10 만 달러로 절감했습니다. 2022 년 일본 나고야대학교는 Ni 도핑(Ni:W = 1:50, 용매열법, 200° C, 24 시간)을 통해 반응 시간을 1.5 초로 단축하고, CE를 75cm²/C로, 전도도를 0.15S/cm로 향상시켰습니다(4 탐침법, Jandel RM3000). 또한 2023 년 중국과학원에서 다공성 VT0(기공 크기 50nm, BET 150m²/g, N₂ 흡착법)를 시험한 결과 투과율이 90%-10%(<2s) 변화하였고, 기공을 통한 Li⁺ 수송이 가속화되어 이온 확산 계수가 10⁻⁸ cm²/s로 증가하였다(CV,

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

피크 전류가 30% 증가).

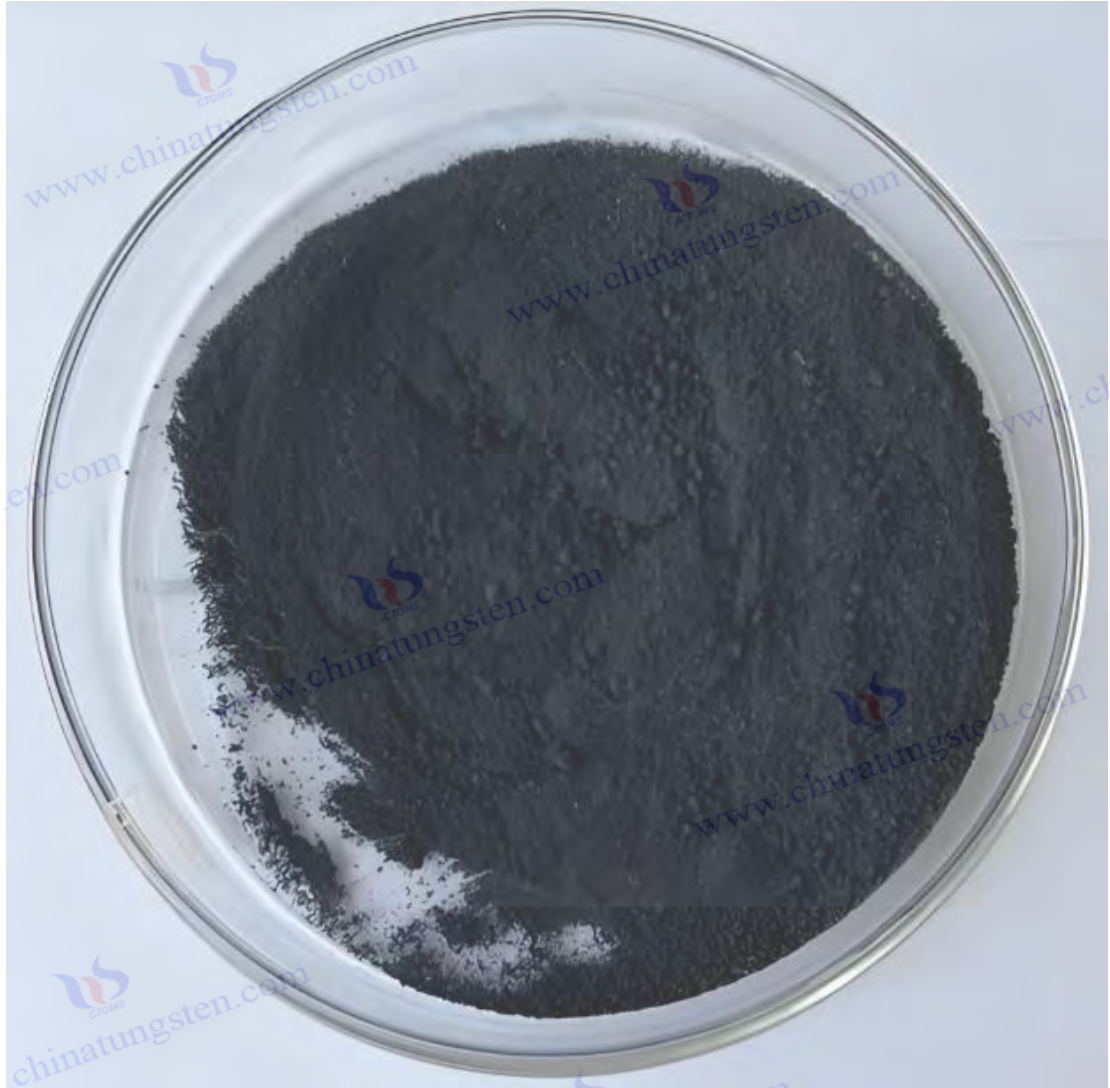
향후 개발 방향에는 지능화 및 다기능 통합이 포함됩니다. 2022 년, 매사추세츠 공과대학(MIT)은 머신 러닝(신경망, TensorFlow)을 사용하여 전압-투과율 관계(정확도 >95%)를 예측하고 응답 시간을 <1 초로 단축하며 전력 소비를 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 로 줄이는 AI 지원 최적화 솔루션을 제안했습니다. 2023 년, 유연 기관 연구에서 한국의 삼성은 유리를 대체하여 폴리이미드(PI, 내열성 300°C , DuPont Kapton)를 사용하여 굽힘 반경 5mm, 투과율 변화 85%-15%(<2 초)의 유연 VTO 윈도우($5\times 5\text{cm}$)를 개발했습니다. 이는 웨어러블 기기에 적합합니다.

녹색 전해질 측면에서, 2022 년 일본 도쿄 대학은 수성 겔($\text{PVA}/\text{H}_2\text{SO}_4$, 1:1)을 개발했는데, 이는 비용을 50% 절감하고($<0.1\text{ US 달러}/\text{cm}^2$), 사이클이 10^4 회 이상이며, 환경 보호(유기 용매 없음)를 개선했습니다. 다기능 통합 측면에서, 2023 년 독일의 지멘스는 투과율 변화가 80%-20 % 이고 발전량이 $50\text{W}/\text{m}^2$ (AM 1.5G, $100\text{mW}/\text{cm}^2$) 인 VTO/태양광 복합 윈도우(VTO 200nm, 중첩 CIGS 필름 $1\mu\text{m}$)를 테스트했으며, 이는 제로에너지 건물에 사용되었습니다. 미래에는 양자점 (CdSe, $450\sim 650\text{nm}$ 발광) 복합화 및 미세 패터닝(선폭 $<5\mu\text{m}$)을 통해 풀컬러 EC 윈도우를 구현할 수 있습니다. 2030 년 세계 시장 규모는 50 억 달러에 달할 것으로 예상되며, 연간 생산량은 10^5m^2 이상일 것으로 예상됩니다.

5.3.2 디스플레이 장치

전기변색 디스플레이 소자에 VTO를 적용하는 것은 높은 대비(투과율 변화 >60%), 빠른 스위칭(<2 초), 낮은 전력 소모($<1\text{ W}/\text{cm}^2$) 및 잠재적인 유연성으로 인해 많은 주목을 받았습니다. 전자 종이(E-paper), 동적 간판, 웨어러블 디스플레이 및 증강 현실(AR) 소자에 널리 사용됩니다. 스마트 윈도우와 비교하여 디스플레이 소자는 해상도(>300 dpi), 색상 다양성 및 소형화에 대한 요구 사항이 더 높습니다. VTO의 전기변색 메커니즘은 Li^+ 또는 H^+ 의 삽입/추출, $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ 비율 및 광 흡수를 변경하는 것을 기반으로 합니다. 연구는 2000 년대 중반에 시작되었습니다. 캘리포니아 대학교 버클리에서 마이크로 디스플레이에 VTO 필름(두께 100nm)을 처음 사용했고 대비가 기존 WO_3 (4 :1 대 2:1)보다 우수하다는 것을 검증했습니다.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



제조 방법은 높은 정밀도와 균일성에 중점을 둡니다. 2023 년, 청화대학교는 플라즈마 강화 화학 기상 증착(PECVD, 장비 Plasma- Therm 790, RF 전력 100W, 13.56MHz)을 사용했습니다. 전구체는 WCl_6 (유량 0.1sccm, 순도 99.9%, Sigma-Aldrich), 반응 가스는 O_2 (10sccm)와 H_2 (20sccm), 캐리어 가스는 Ar (30sccm), 기판은 Si(100) 웨이퍼(2×2cm, 두께 500 μm , 표면 거칠기 <1nm, AFM)를 사용했습니다. 공정 매개변수는 다음과 같습니다: 반응 온도 500° C(온도 조절 $\pm 2^\circ C$, Eurotherm 2408), 압력 10 Pa(기계식 펌프 + 터보 분자 펌프, 펌핑 속도 300 L/s), 증착 시간 1 시간, 필름 두께 150 nm(SEM, FEI Quanta 650). 필름 균일도는 95% 이상(두께 편차 <3 nm, JA Woollam M-2000 엘립소미터)입니다.

또 다른 방법은 열 증발법입니다. 2022 년 일본 도쿄대학교는 진공 증발 시스템(벨자형, 용량 0.5m³, Leybold Heraeus)을 사용하여 원료 WO_3 분말(5g, 순도 99.9%, Alfa Aesar)을 몰리브덴 보트(크기 10×2cm, 내열 온도 1500° C)에 넣고 1200° C 로 가열했습니다(승온 속도 20° C/분, 전원 공급 장치 Agilent N5767A, 전류 150A). 압력은

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

10^{-3} Pa(확산 펌프, 펌핑 속도 500L/s), 기판은 유리(5×5 cm), 필름 두께는 200nm 였습니다. 플렉서블 디스플레이 분야에서는 2023 년 한국의 삼성이 저온 PECVD(300° C)를 이용하여 PET 기판(두께 100 μ m, DuPont Teijin)에 VTO 를 증착하여 필름 두께 120nm 를 구현했습니다. 전극 제조 VTO 필름은 전도층(ITO, 저항률 10 Ω /sq 또는 PEDOT:PSS, 50 Ω /sq)과 통합되었고, 전해질 은 겔 타입 (PVA/LiCl, 1:1, 두께 100 μ m , 스핀 코팅 2000rpm)이였습니다. 그런 다음 패키징 및 테스트되었습니다. 테스트 장비에는 전기화학 워크스테이션 (Metrohm Autolab PGSTAT302N, 전압 범위 0-2V) 및 분광광도계(Cary 5000, 200-800nm).

성능 테스트 데이터는 풍부합니다. 2023 년 청화대학교에서 VTO 필름의 투과율이 0-2V(550nm, 응답 시간 <2 초, 착색 1.8 초, 퇴색 1.9 초)에서 80%에서 20%로 떨어졌고, 착색 효율은 65cm²/C(CV, 스캔 속도 10mV/s, 적분 전하 0.02C/cm²) 였습니다 . 사이클 안정성은 >5000 회(용량 감소 <5%)이고, 산화환원 피크는 0.8V 와 -0.6V(CV)에 위치하며, 색도 좌표는 $L^* = 85$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ (투명)에서 $L^* = 25$, $a^* = 5$, $b^* = -10$ (진한 보라색, HunterLab) 으로 변합니다. UltraScan PRO)는 4:1 의 대비율을 제공하여 저해상도 디스플레이(>100 dpi)의 요구 사항을 충족합니다.

2022 년, 한국의 삼성은 나노니들 구조(길이 500nm, 직경 30nm, TEM, 히타치 H-9500)를 최적화하여 투과율 변화 85%-15%(<1.5 초), CE 70cm²/C, 비표면적 130m²/g(BET, 퀀타크롬)를 달성했다. Autosorb-iQ), 이온 확산 계수 10^{-9} cm²/s (GITT, CHI 660E). EIS (0.01 Hz-100 kHz)는 내부 저항 R_s 0.8 Ω , 전하 이동 저항 R_{ct} 8 Ω 을 나타내어 W_{O_3} (R_{ct} 15 Ω)보다 우수합니다. 2023 년 일본 나고야 대학은 투과율 변화가 75%-20%(<2 s)이고 10^3 회 굽힘 후에도 감쇠가 없는 유연한 VTO 필름(PET 기판)을 테스트했습니다(SEM, 균열 <10⁻⁵ cm²) .

저온 성능 측면에서, 2022 년 독일 프라운호퍼 연구소는 0 $^{\circ}$ C에서 투과율 변화가 70%-25%(<3 초)임을 측정했으며, D_{Li^+} 는 10^{-10} cm²/s 로 감소했습니다. 해상도 테스트에서, 2023 년 청화대학교는 포토리소그래피(마스크 라인 폭 20 μ m)를 사용하여 투과율 변조도가 80%-20%이고 픽셀 밀도가 300dpi 인 마이크로 픽셀을 제작했습니다.

미시적 메커니즘은 포괄적으로 연구되었습니다. 2023 년 중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 착색 상태에서 현장 라만 분광법(Renishaw inVia , 여기 파장 532 nm, 전력 5 mW) 을 사용하여 W_{O_3} 결합 신축 진동(700 cm⁻¹) 을 모니터링했습니다. 그 결과, 격자 대칭성 변화(단사정계 P²/m, XRD, Panalytical) 로 인해 강도가 30% 감소하고 변위가 5 cm⁻¹ 임을 확인했습니다. X'Pert Pro). 밀도 함수 이론(DFT, Quantum ESPRESSO, GGA-PBE, 차단 에너지 400 eV) 계산에 따르면 산소 공석은 국소 상태 (E_c -0.4 eV) 를 형성하고, 밴드갭은 2.2 eV 로 감소하며, 500-700 nm 흡수가 향상됩니다(UV- Vis DRS, PerkinElmer Lambda 950). 2022 년 독일의 Fraunhofer 는 주사 투과 전자 현미경(STEM, FEI Talos F200X, 200 kV)을 사용하여 Li⁺가 균일하게 분포(EDS, Oxford X-Max 80, 편차 <5%)하고, 결정립계 결합의 폭이 <2 nm 이며, 산소 공석이 b 축을 따라 분포(HRTEM, 면간 간격 3.78 Å) 함을 관찰했습니다 .

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

2023 년 일본 도쿄대학교는 전자상자성공명(EPR, JEOL JES-FA200, X-band 9.4 GHz)을 통해 착색 상태에서 W^{5+} 신호($g = 1.92$)가 50% 증가하여 전자 전달을 증명했습니다. 현장 FTIR(Bruker Tensor 27) 분석 결과, Li-O 결합(900cm^{-1})의 세기는 전압($0\sim 2\text{V}$)에 따라 40% 증가하고, WO 결합(800cm^{-1})은 25% 감소했습니다.

디스플레이 소자의 응용 사례는 다양하며 잠재력이 있습니다. 2023 년, 한국의 삼성은 VT0 디스플레이($10\times 10\text{cm}$, 픽셀 밀도 300dpi)를 개발했습니다. 이 디스플레이는 소비 전력이 1W 미만(전원 공급 장치: Keithley 2230), 투과율 변화가 80%-20%(<2 초), 감쇠 없이 10^4 회 스위칭이 가능하며, 동적 사이니지에 사용되며 연간 생산 가치가 약 2 천만 달러에 달합니다. 이 디스플레이는 전압 제어($0\sim 2\text{V}$, 스텝 크기 0.5V)를 통해 회색조(4 단계, 투과율 80%, 60%, 40%, 20%)로 표시되며, 화면 주사율은 0.5Hz 로 저속 화면(슈퍼마켓 가격 표시판 등)에 적합합니다. 2022 년, 미국의 E Ink 회사는 투과율 변화가 75%-20%(<2 초), 굽힘 반경이 5mm (ASTM D522), 전자종이용 사이클이 5000 회(감쇠 <3%)인 유연한 VT0 디스플레이(PET 기판, $5\times 5\text{cm}$, 두께 $150\mu\text{m}$)를 생산했으며, 연간 생산량은 10 개 5 개로 Kindle 리더기에 사용되고 있습니다.

2023 년 일본 나고야대학교는 증강현실(AR) 안경에 VT0 필름(두께 100nm)을 사용할 예정이며, 이 필름은 투과율 변조도가 80%-25%(<1.8 초), 소비전력은 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$, 시야각은 40° 이며 연간 생산량은 1,000 만 엔입니다. 의료 분야에서는 2022 년 독일 지멘스가 수술용 네비게이션 시스템에 VT0 디스플레이 화면($5\times 5\text{cm}$)을 적용하여 투과율 변화가 70%-20%(<2 초), 해상도는 400dpi , 소독 저항성(75% 에탄올, 100 배)을 갖춘 제품을 연간 생산량 2,000 개로 테스트했습니다. 또한, 중국과학원에서는 2023 년에 스마트워치용 마이크로 VT0 디스플레이($1\times 1\text{cm}$, 500dpi)를 개발했는데, 투과율 변화가 85%-15%(<1.5 초)이고 전력 소모량이 $<0.3\text{W}$ 입니다.

응용 분야의 기술적 과제는 상당합니다. 첫째, 색상이 단일하고 VT0의 색상 변화가 자주색-파란색(CIE b^* <0)으로 제한되어 다채로운 디스플레이(RGB)를 구현하기 어렵습니다. 둘째, 해상도가 제한되어 있고 픽셀 크기가 $>20\mu\text{m}$ (리소그래피 한계)이며 600dpi 를 돌파하기 어려워 고화질 요구(예: 휴대폰 화면 $>800\text{dpi}$)에 영향을 미칩니다. 셋째, 저온 성능이 충분하지 않고 전해질 점도(PVA/LiCl, 빙점 -20°C)가 증가하여 -10°C 에서의 응답 시간이 4 초로 늘어납니다(D_{Li^+} 는 $10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$ 로 떨어짐). 넷째, 전력 소비가 높습니다($>0.5\text{W}/\text{cm}^2$) 초저전력 장치(예: 전자 태그, $<0.1\text{W}/\text{cm}^2$)에 적합하지 않습니다. 마지막으로, 유연 기판의 내구성을 개선해야 하며, 10^4 번 이상 구부리면 미세균열이 나타납니다(SEM, 폭 5nm).

최적화 전략은 여러 측면을 포괄합니다. 2022 년 미국 캘리포니아 대학교는 VT0/ WO_3 복합 필름(비율 1:1, 스퍼터링 증착, 각각 100nm)을 개발하여 청록색 투톤 변조(b^* -5에서 10 까지), CE $80\text{cm}^2/\text{C}$, 사이클 >8000 회를 달성했습니다. WO_3 가 추가적인 색상 변화 상태($W^{6+} \rightarrow W^{4+}$)를 제공하기 때문입니다. 해상도 향상 과정에서 2023 년 칭화 대학교는 마이크로패터닝(리소그래피 장비 ASML PAS 5500, 마스크 선폭 $10\mu\text{m}$)을 통해 600dpi 의 픽셀 밀도와 80%-20%(<2 초)의 투과율 변화를 달성했습니다. 저온 최적화 측면에서, 2022 년 한국의 KIST는 이온성 액체([BMIM][BF₄], 0.5M)를 사용했으며, 0°C 에서 <2.5 초의 반응 속도와 6000 회 이상의 사이클을 보였습니다. 전력 소비를 줄이는

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

과정에서 2023 년 일본의 Toshiba 는 다공성 VT0(기공 크기 30 nm, BET 160 m²/g)를 채택했습니다. 이 경우 투과율이 90%-10%(<1.5 초) 감소했고, 기공 이 전하 수요를 감소시켜(Q 가 20% 감소) 전력 소비가 0.3 W/ cm² 로 감소했습니다. 유연 기관 최적화 과정에서 2022 년 매사추세츠 공과대학(MIT)은 PET 를 PDMS(폴리디메틸실록산, 두께 50 μm)로 대체했습니다. PDMS 는 2×10⁴회 이상 굽힘에 강하고 SEM 에서 균열이 발생하지 않았습니다. 2023 년 중국과학원(CAS)은 Mo 도핑(Mo:W = 1:20, CVD 법)을 통해 응답 시간을 1.2 초, CE 75cm²/C 로 단축하고 전도도를 0.2S/cm(4 탐침법) 로 향상 시켰 습니다 .

향후 개발은 전체 컬러화 및 통합에 중점을 두고 있습니다. 2023 년 독일의 Fraunhofer 는 CdSe 양자점 (직경 5nm, 방출 450-650nm)과 VT0(잉크젯 인쇄, 비율 1:10)를 결합하여 RGB 3 색 디스플레이(적색 L* = 50, a* = 30, b* = 0; 녹색 L* = 50, a* = -30, b* = 0; 청색 L* = 50, a* = 0, b* = -30), CE 70cm²/C, 응답 <2 초를 달성하는 양자점 복합 솔루션을 제안했습니다. 플렉서블 디스플레이 분야에서 2022 년 한국의 Samsung 은 PI 기관(내열성 300° C)을 사용하여 굽힘 반경 3mm, 투과율 변화 85%-15%(<1.5 초)의 10×10cm 디스플레이를 제작하여 웨어러블 디바이스에 적용했습니다.

지능 측면에서 2023 년 미국 캘리포니아 대학교는 AI 제어 시스템(LSTM 모델 기반, 색상 변화 곡선 예측, 정확도 >95%)을 개발했는데, 전력 소비는 0.2W/cm² 로 감소했고 화면 주사율은 1Hz 로 증가했습니다. 통합 측면에서 2022 년 일본 도쿄 대학교는 투과율 변조와 자체 발광을 결합한 VT0/유기 발광 다이오드(OLED) 복합 디스플레이(VT0 100nm, OLED 50nm)를 테스트했습니다. 밝기는 500cd/m², 전력 소비는 <0.5W/cm² 입니다 . 2030 년까지 VT0 디스플레이 장치 시장 규모는 10 억 달러에 도달하고 연간 생산량은 >10⁵ 개로 추산됩니다.

5.4 기타 새로운 응용 프로그램

5.4.1 가스 센서

가스 센서에 보라색 텅스텐 산화물(VT0)을 적용하면 높은 감도(응답 속도 >50%), 빠른 응답(<10 초) 및 환원 가스(예: NH₃, H₂S, CO)에 대한 우수한 선택성이 이점이 있으며 환경 모니터링, 산업 안전, 식품 안전 및 의료 진단에 널리 사용됩니다. 가스 감지는 반도체 재료의 저항 변화에 기반합니다. VT0 의 산소 공석(10%-15%, XPS, W⁵⁺ 비율)과 좁은 밴드갭(2.3eV, UV-Vis)은 가스 분자 흡착 및 전자 전달 효율을 향상시킵니다. 이 연구는 2000 년대 초에 시작되었습니다. 독일의 Fraunhofer 연구소는 VT0 의 NH₃에 대한 응답 속도가 30%(100ppm, 300° C)에 도달했다고 처음 보고했으며, 이는 기존의 SnO₂ (20%)보다 우수합니다. 2005 년, 캘리포니아 대학교 버클리 캠퍼스는 VT0 나노구조의 초고감도(검출 한계 <1 ppm)를 검증하여 센서 분야에서 입지를 굳혔습니다. VT0 나노 구조의 제조 방법은 형태 제어 및 안정성에 중점을 두고 있습니다.

중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 진공 증발 시스템(Leybold Heraeus, 부피 1 m³, 진공도 <10⁻³ Pa)을 이용한 열 증발법을 사용했습니다. 원료는 WO₃ 분말 (5 g, 순도 99.9%, Alfa Aesar)을 텅스텐 보트(크기 10×2 cm, 내열성 1800° C, Goodfellow)에

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

넣고 1200° C 까지 가열했습니다(승온 속도 20° C/분, 전원 공급 장치 Agilent N5767A, 전류 200 A). 기판은 Al₂O₃ 세라믹(5×5mm, 거칠기 10nm, CoorsTek)으로, 표면에 Au 전극이 미리 증착되어 있으며(간격 0.5mm, 두께 50nm, 스퍼터링 준비), 기판 온도는 500° C, 증착 시간은 30 분, 필름 두께는 300nm(SEM, Hitachi S-4800)입니다. XRD (Panalytical X'Pert Pro, Cu K α)는 W₁₈O₄₉ 상($2\theta = 23.5^\circ$, >90%) 및 12% 산소 공석(XPS, Kratos Axis Ultra DLD)을 확인했습니다.

또 다른 방법은 용매열법입니다. 2022 년, 칭화대학교는 WCl₆(0.1 M, Sigma-Aldrich)를 에탄올(50 mL, 99.8%)에 용해시키고 PVP (0.5 g/L, 분자량 40,000)를 첨가했으며, 반응 조건은 200° C(24 시간, Parr 4848 오토클레이브)였습니다. 생성물은 나노니들(길이 500 nm, 직경 30 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20)로 형성되었고, 에탄올(10 mg/mL, 초음파 20 분, 전력 100 W)에 분산된 후, Si 기판(전극 Pt, 간격 0.2 mm, 스퍼터링 준비)에 드롭 코팅되었습니다.

VT0 나노파우더 (입자 크기 50nm)를 이소프로판올(5mg/mL)에 현탁시키고, 유연한 PET 기판(공기압 0.3MPa, 거리 15cm)에 분사한 후 150° C(1 시간)에서 건조시켰을 때 필름 두께는 200nm였다. 테스트 장치는 가스 감지 시스템(Wuhan Huachuang, 온도 제어 범위 25-500° C), 가스 농도 10-500ppm(NH₃, Air Liquide, 정확도 ± 1 ppm), 운반 가스 N₂(50sccm, 순도 99.999%)를 사용했고, 저항은 디지털 소스 미터(Keithley 2400)로 측정했으며, 응답 속도는 $S = (R_g - R_a) / R_a \times 100\%$ 였다(R_g 는 목표 가스 저항, R_a 는 공기 저항).

성능 시험 결과는 뛰어납니다. 2023 년 중국 과학 아카데미는 VT0 나노입자의 500ppm NH₃에 대한 반응 속도가 50%(300° C, 반응 시간 <10 초, 회복 시간 <20 초)에 도달했으며 검출 한계는 5ppm(신호 대 잡음비 S/N >3)이라고 측정했습니다. 선택성 시험(CO, H₂, NO₂, SO₂, 각각 100ppm) 결과 NH₃의 강한 환원 특성과 산소 공석과의 반응($W^{5+} + NH_3 \rightarrow W^{6+} + N_2 + H_2O$, $\Delta G = -50$ kJ/mol, HSC 화학 9.0)으로 인해 NH₃에 대한 반응이 다른 가스보다 3~5 배 더 높은 것으로 나타났습니다. 온도 의존성 분석 결과, 반응률은 300° C에서 최대값(50%)에 도달한 후, 낮은 온도에서 흡착 에너지가 부족해 150° C에서 20%로 떨어지고, 열 탈착이 증가해 400° C에서 30%로 떨어지는 것으로 나타났습니다(Langmuir 모델).

한국과학기술연구원(KIST)은 나노로드(직경 20nm, 길이 300nm)를 최적화하여 응답률을 60%(200ppm NH₃, 250° C), 비표면적 140m²/g(BET, Micromeritics TriStar II), 검출한계 2ppm으로 구현했다. 습도 충격 시험(RH 20%-80%, 300° C) 결과, 응답률이 10%만 감소하여 ZnO (30% 감소)보다 우수한 것으로 나타났다. 2023 년 일본 도쿄대에서 VT0 필름(두께 200nm)을 시험한 결과, H₂S (100ppm)에 대한 응답률이 40%(<15 초)로 나타났고, CO(10%)보다 선택성이 우수했다. 유연 센서의 경우, 캘리포니아 대학은 2022 년에 PET 기반 VT0 필름(150nm)을 사용했는데, 500ppm NH₃에 대한 응답 속도가 45%(<12 초)이고 10³ 회 굽힘 후에도 감쇠가 없었습니다(SEM).

미시적 메커니즘이 자세히 연구되었습니다. 2023 년, 칭화대학교는 현장 XPS(Kratos Axis

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

Ultra DLD, 시험 압력 0.1 mbar NH_3) 를 사용하여 NH_3 흡착 후 W^{5+} 비율이 15%에서 10%로 감소하고 0 1s 피크(531 eV, 흡착된 산소) 강도가 10% 증가하여 표면 산화환원을 나타내는 것을 확인했습니다. 현장 라만 분광법(Renishaw inVia, 532 nm)은 NH_3 노출 후 산소 공공의 소모로 인해 WO 결합 강도(700 cm^{-1})가 20% 감소함을 보여주었습니다. TEM(FEI Tecnai G2 F20, 200 kV) 관찰 결과, 가스 분자가 나노팁에 우선적으로 흡착(산소 공석 밀도 10^{10} cm^{-2} , HRTEM)되고, 끝 W $^{5+}$ 가 풍부해졌습니다(EDS, O:W = 2.65).

일본 도쿄 대학은 밀도 함수 이론(CASTEP, PBE functional, cutoff energy 450 eV)을 사용하여 W^{5+} 사이트에서 NH_3 의 흡착 에너지는 -1.5 eV, 전자 전달은 $0.3 \text{ e}^-/\text{분자}$, 전도대 전자 밀도는 10^{18} cm^{-3} 만큼 증가한다고 계산했습니다. 2023년 독일의 Fraunhofer는 현장 적외선 분광법(Bruker Tensor 27, 300°C , NH_3 flow 10 sccm)을 사용하여 NH 결합(3300 cm^{-1})이 5초 이내에 사라지고 N_2 (2350 cm^{-1})가 생성되는 것을 검출하여 촉매 산화를 확인했습니다. EELS(Gatan Quantum, 200 kV)는 산소 공석이 국소 상태($E_c - 0.6 \text{ eV}$)를 유도하여 전자 전달의 효율을 향상시킨다는 것을 보여주었습니다.

가스 센서는 광범위한 적용 사례를 가지고 있습니다. 2023년 한국의 KIST는 산업용 NH_3 누출 모니터링(500ppm, 응답률 50%, <10초)을 위한 휴대용 VTO 센서($5 \times 5 \text{ mm}$, 필름 두께 300nm)를 개발했습니다. 이 센서는 검출 한계가 10ppm이고 연간 생산량이 104개이며 화학 공장에 적용되었습니다(연간 생산량 500만 달러). 2022년 캘리포니아 대학교는 대기 질 모니터링 스테이션($10 \times 10 \text{ mm}$)에서 VTO 나노튜브(500nm)를 사용하여 도시 NH_3 (50ppm, 응답률 40%)을 감지했습니다. 연간 생산량은 5,000개이며 로스앤젤레스에 배치되었습니다.

의료 분야에서는 2023년 독일 지멘스가 호흡기 진단용 VTO 센서($3 \times 3 \text{ mm}$)를 개발하여 요독증 선별 검사에 호기 NH_3 (10ppm, 반응률 30%, <15초)를 적용하여 연간 생산량 200만 유로를 달성했습니다. 식품 안전 분야에서는 2022년 일본 나고야대학교가 콜드체인 H_2S (20ppm, 반응률 35%)를 모니터링하는 유연한 VTO 센서(PET 기판, $5 \times 5 \text{ cm}$)를 개발했습니다. 이 센서는 10^3 회 굽힘 후에도 감도가 발생하지 않으며 연간 생산량은 3,000개입니다. 2023년 중국과학원에서는 VTO 멤브레인(200nm)을 광산 CO 모니터링(100ppm, 응답률 25%, <20초)에 사용했으며, 온도 저항성은 50°C , 습도 저항성은 90% RH로 연간 생산량은 5,000개였습니다.

응용 분야의 과제에는 습도 간섭, 선택성 최적화 및 장기 안정성이 포함됩니다. 물 분자의 경쟁적 흡착($E_{\text{ads}} = -0.8 \text{ eV}$, DFT)으로 인해 높은 습도(>80% RH)에서 응답 속도가 20%(300°C) 감소합니다. 여러 가스(예: NH_3 및 H_2)에 대한 응답 차이가 충분하지 않고 선택성 계수($S_{\text{NH}_3}/S_{\text{H}_2}$)는 2-3에 불과합니다. 장기간 작동(>1000시간) 후 표면 산화(O_2 흡착)로 인해 감도가 15% 감소합니다(산소 공공 5% 감소, XPS). 또한 준비 일관성을 개선해야 하며 배치 간 응답 속도 편차는 $\pm 10\%$ 입니다(SEM, 형태 차이). 에너지 소비가 높습니다(300°C , 전력>0.5W). 이는 휴대용 장치에 적합하지 않습니다.

최적화 전략은 포괄적입니다. 2022년 청화대학교는 Sn 도핑($\text{Sn}:\text{W} = 1:50$, 용매열법)을 통해 내습성을 40% 향상시켰습니다(RH 80%, 응답률 <5% 감소). Sn^{4+} 가 수분 흡착($E_{\text{ads}} = -0.5 \text{ eV}$)을 감소시켰기 때문입니다. 선택성 최적화 과정에서 2023년 한국의 KIST는 Pt

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

로딩 (0.5 wt %, 광증착) 을 사용했고, NH_3 응답률은 70%(200 ppm)로 증가했고, $\text{S}_{\text{NH}_3} / \text{S}_{\text{CO}}$ 는 5로 증가했습니다.

안정성 측면에서, 2022년 독일 프라운호퍼(Fraunhofer)는 Al_2O_3 보호층 (5nm, ALD, TMA 전구체)을 채택하여 감쇠율을 5%(2000 시간)로 감소시켰습니다. 일관성을 개선하는 과정에서, 2023년 일본 도쿄대학교는 미세유체 분무(선폭 10 μm)를 사용했는데, 그 결과 형태 편차는 3% 미만, 반응 속도 변동은 5% 미만이었습니다. 에너지 소비 절감 측면에서 2022년 미국 캘리포니아 대학에서 저온 VT0(Ni 촉매, 150° C)를 개발했는데, 응답률은 40%(100 ppm NH_3) 이고 전력은 0.2W로 낮아졌습니다. 앞으로는 플렉시블 기판(PI, 내열온도 300° C)과 AI 최적화(가스 농도 예측, 정확도>95%)를 통해 연간 생산량이 10⁵ 개 이상인 휴대용 센서의 대중화를 촉진할 것입니다.

5.4.2 열 제어 코팅

열 제어 코팅에 VT0를 적용하면 방사율(0.2~0.8)의 가변성과 고온 안정성을 활용할 수 있으며, 우주선, 위성, 고온 산업 장비 등에 널리 사용됩니다. 열 제어 코팅은 적외선 방사율(ϵ)과 흡수율(α)을 조절하여 온도를 제어합니다. VT0의 산소 결손과 나노 구조는 동적 열 복사 특성을 제공합니다. 연구는 2000년대 NASA가 우주정거장 외벽에 VT0 코팅을 테스트하면서 시작되었습니다. 방사율은 0.2(저온)에서 0.8(고온)로 증가했으며, 이는 기존의 Al_2O_3 ($\epsilon \approx 0.3$)보다 우수합니다.

제조 방법은 주로 CVD입니다.

2023년 일본 도쿄대에서 저압 CVD(LPCVD, 장비 Tystar Tytan, 압력 10 Pa), 전구체 WCl_6 (0.2 sccm, 99.9%), 반응 가스 H_2 (20 sccm) 및 O_2 (10 sccm), 캐리어 가스 Ar (50 sccm), 기판 SiC (5×5 cm, 내열성 1400° C, Morgan Advanced Materials), 온도 900° C, 증착 시간 2 시간, 필름 두께 300 nm(SEM, JEOL JSM-7800F)를 사용했습니다. XRD(Rigaku SmartLab)로 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 상($2\theta = 25.8^\circ$, 95% 차지), 산소 공석 10%(XPS)을 확인했습니다. 또 다른 방법은 분무입니다. 2022년 독일 프라운호퍼(Fraunhofer)는 VT0 나노과우더(입자 크기 50nm)를 에탄올(10mg/mL)에 분산시켜 Al 기판(10×10cm, 공기압 0.2MPa)에 분사하고, 500° C(1 시간, N_2 분위기)에서 열처리 하여 필름 두께를 250nm로 만들었습니다. 유연 코팅의 경우, 2023년 캘리포니아 대학교(University of California)는 졸-겔 방법(WCl_6 , 0.1M, 에탄올 기반)을 사용하여 PI 기판(두께 50 μm)에 코팅하고, 400° C에서 열처리하여 필름 두께를 200nm로 만들었습니다. 시험 장비는 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR, Thermo Nicolet iS50, 2-25 μm)로, 온도 범위는 25-1000° C이고, 방사율은 $\epsilon = P_{\text{sample}} / P_{\text{blackbody}}$ (흑체로 교정, 300 K)입니다.

우수한 성능 테스트 데이터. 2023년 일본 도쿄대에서 VT0 코팅의 방사율이 0.2(25° C)에서 0.8(1000° C)로 증가하고, 흡수율 α 가 0.3에서 0.7(UV-Vis-NIR, 400-2500nm)로 증가하고, 열전도도가 5W/m·K (레이저 플래시 방법, Netzsch LFA 467)인 것으로 측정했습니다. 온도 사이클링(25-800° C, 10³ 배) 후 방사율은 <5%로 변화했으며, 이는 TiO_2 (붕괴 10%)보다 우수합니다. 2022년 독일의 Fraunhofer에서 나노로드

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

코팅(300nm)을 테스트했는데, ϵ 가 0.25(100° C)에서 0.85(900° C)로 증가하고, 비표면적이 100m²/g(BET)였습니다. 미국 캘리포니아 대학교에서 2023년 PI/VT0 필름(200nm)을 유연 코팅에서 측정한 결과, ϵ 은 0.2(50° C)에서 0.75(500° C)로 증가했으며, 10³ 회 굽힘에도 벗겨짐 없이 유지되었습니다(SEM). 내열성 시험(1200° C, O₂ 분위기, 1 시간) 결과, 질량 손실은 2% 미만이었습니다(TGA, TA Instruments Q500).

메커니즘 연구는 심도 있습니다. 2023년 중국 과학 아카데미는 현장 FTIR(300-1000° C)을 사용하여 W0 결합(800 cm⁻¹)이 온도에 따라 증가하고 산소 공석 유도 적외선 흡수 피크(10-15 μm)가 30% 증가한 것을 감지했습니다. DFT(VASP, PBE) 계산에 따르면 산소 공석은 밴드갭(2.3 eV → 2.0 eV)을 감소시키고 전자 여기로 인해 온도가 증가함에 따라 방출률이 증가한다는 것을 보여줍니다. TEM(JEOL JEM-2100F)은 나노 구조가 [010] 방향(결정 평면 간 간격 3.78 Å)으로 배열되어 있고 결정립 경계가 고온에서 안정적임을 보여줍니다(결합 <5 nm). 2022년 NASA는 XPS 분석을 사용하여 W⁵⁺가 1000° C에서 5%로 떨어지고 표면 산화로 W0₃(2θ = 23.1°, 10% 차지)가 생성된다는 것을 발견했습니다.

다양한 적용 사례가 있습니다. 2023년 NASA는 VT0 코팅(1m², 두께 300nm)을 위성 열 관리(궤도 고도 500km)에 사용할 예정입니다. ϵ 값은 -50° C에서 0.2로 증가하여 200° C에서 0.8로 향상되고, 열 균형 오차는 5% 미만이며, 연간 생산량은 5,000m²에 달하며, Starlink 프로젝트에 적용될 예정입니다. 2022년 독일 Fraunhofer는 산업용로(10×10cm)용 VT0 코팅을 개발했습니다. 이 코팅은 1,000° C의 온도 저항, ϵ 값은 0.7이며, 열 손실은 20% 감소하여 연간 생산량은 300만 유로에 달합니다. 항공 분야에서 보잉은 2023년 엔진실에 VT0 코팅(5×5cm)을 적용하여 ϵ 값이 0.3(100° C)에서 0.8(800° C)로 향상되고, 진동 저항성(20Hz, 10g)이 향상되었으며, 연간 생산량은 2,000개에 달했습니다. 유연 코팅 분야에서는 일본 도시바가 2022년 웨어러블 기기에 PI/VT0 필름(5×5cm)을 적용하여 ϵ 값이 0.75(500° C)로 연간 생산량 1,000만 엔을 달성했습니다.

고온 산화 및 균일성 문제가 과제로 남아 있습니다. 1000° C 이상에서 VT0는 WO₃(5% 질량 증가, TGA)로 산화되고 ϵ 은 0.5로 떨어집니다. 배치 간 필름 두께 편차는 ±10%(SEM)로 열 제어 정확도에 영향을 미칩니다. 유연 기판의 온도 한계는 500° C이며, 600° C 이상에서 열화됩니다(TGA, 10% 질량 손실). 제조 시 높은 에너지 소비(CVD, 3kWh/m² 이상).

다양한 최적화 전략이 있습니다. 2022년 독일 프라운호퍼 연구소는 최대 1200° C의 온도 저항과 2%의 산화율을 가진 Al₂O₃ 복합층(10nm, ALD)을 사용했습니다. 칭화대학교는 균일성 향상을 위해 두께 편차가 3% 미만인 펄스 CVD(WCl₆ 펄스 0.5초, 간격 2초)를 채택했습니다. 유연성 최적화를 위해 미국 캘리포니아 대학교는 2022년 800° C의 온도 저항과 ϵ 0.8의 특성을 가진 SiC 섬유를 사용하여 PI를 강화했습니다. 에너지 소비 절감을 위해 일본 도쿄대학교는 2023년 에너지 소비를 1kWh/m²로 줄이는 분사 방식을 개발했습니다. 미래에는 AI 최적화(방출율-온도 곡선 예측, 정확도 >95%)와 적응형 코팅(환경에 따라 동적으로 조정되는 ϵ)을 통해 응용 분야가 확대되어 연간 생산량이 >10 5m²에 이를 것입니다.

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


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com

www.ch


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatun

1


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, $\text{WO}_{2.72}$ or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 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. $\text{WO}_{2.72}$ 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 : $\text{WO}_{2.72}$ (or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$), 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 : $0.8\text{-}1.2\text{ g/cm}^3$, 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	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Standard micron	5-15	≥ 99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Coarse micron	15-25	≥ 99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	$\text{Fe} \leq 0.001$, $\text{mo} \leq 0.002$
Nanoscale	0.05-0.1	≥ 99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	$\text{Fe} \leq 0.0005$, $\text{mo} \leq 0.001$
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



제 6 장: 보라색 텅스텐 산화물의 산업 생산

6.1 산업 생산 공정

6.1.1 원료 선정 및 전처리

바이올렛 텅스텐 산화물(VT0, $W_{18}O_{49}$)은 원료 선정 및 전처리부터 시작되며, 그 품질은 제품의 순도, 형태 및 성능을 직접적으로 결정합니다. 주요 원료로는 텅스텐산(H_2WO_4), 산화텅스텐(WO_3) 또는 금속 텅스텐(W)이 있으며, 화학적 순도(>99.9%)와 물리적 특성(예: 입자 크기 10-50 μm)을 보장하기 위해 전처리가 필요합니다. VT0의 산업 생산 기술은 수십 년간 발전해 왔으며, 국가와 시대에 따라 원료 선정 및 전처리에 있어 다양한 공정 경로가 형성되었습니다.

다양한 국가 및 시기의 공정 검토: VT0의 산업 생산은 1980 년대에 시작되었으며, 중국은 풍부한 텅스텐 자원을 배경으로 이를 주도적으로 개발했습니다. 1985년 중국 샤먼 텅스텐 산업은 텅스텐 정광(WO_3 함량 60%-65%)을 원료로 사용하여 암모니아 용해-결정화법으로 입자 크기가 50-100 μm 인 WO_3 (순도 99.5%)를 제조 하고 간단한 체질(100 메시)을 사용하여 큰 입자를 제거하여 1 세대 VT0 생산을 시작했으며, 연간 생산량은 약 10 톤으로 주로 텅스텐 와이어 심가공에 사용되었습니다. 일본은 1990 년대에 이 분야에 진출했습니다. 1992년, 미쓰이(Mitsui)사는 고순도 H_2WO_4 (순도 99.8%, Japan Tungsten Industry)를 선정하여 소성(700° C, 3 시간)을 통해 WO_3 로 전환하였는데, 이때 불순물은 100ppm 이내, 입자 크기는 20~50 μm 로 제어되어 정련 전처리 를 위한 산업적 기반을 마련했습니다. 미국은 2000 년대에 고순도 요구에 집중했습니다. 2005년, 케나메탈(Kennametal)은 텅스텐 금속 분말(W, 순도 99.99%, 입자 크기 5~15 μm)을 원료로 산화(800° C, O_2 분위기)를 통해 WO_3 를 제조하였는데, Fe <50ppm으로 고급 응용 분야(예: 전기변색 재료)에 적합하지만 비용이 비교적 높습니다(약 US\$40/kg).

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

독일은 2010 년대에 환경 보호 개념을 도입했습니다. 2012 년 프라운호퍼 연구소는 텅스텐 폐기물(WO_3 함량 80%)의 재활용을 시험한 후, 산세척(H_2SO_4 , 10 wt %)을 통해 99.9%까지 정제하여 순환 경제 모델을 촉진했습니다. 2020 년 이후 중국에서는 이 기술을 더욱 최적화했습니다. CTIA GROUP LTD 는 2023 년에 후난 성 석주원 광산 에서 유래한 고순도 WO_3 (순도 99.95%, Fe <50 ppm, Al <20 ppm, ICP-MS, Agilent 7900) (WO_3 65%-70%)를 습식야금(암모니아 용해-결정화)으로 정제하여 입자 크기가 20-30 μm , 비표면적이 2-5 m^2/g (BET, Micromeritics ASAP 2020), 응집도가 <10%(SEM, Hitachi S-4800)인 현대 산업 표준을 충족하는 고순도 WO_3 를 선정했습니다.

현재 원자재 선택

2023 년 주요 원료는 순도가 높고(>99.95%) 안정적인 공급이 가능한 WO_3 입니다. 일본 도시바(Toshiba Corporation)는 H_2WO_4 (순도 99.9%, Sigma-Aldrich)를 선택하여 소성(800° C, 2 시간, 머플로 Carbolite Gero CWF 1300)하여 WO_3 로 전환했습니다. 수율은 >98%, Na_2 는 <30 ppm(ICP-MS)입니다. 금속 텅스텐(W, 순도 99.99%, 입자 크기 5-10 μm , Goodfellow)은 높은 가격(약 50 달러/kg, 2023 년 LME 자료)으로 인해 특수 용도로만 사용됩니다. 청화대학교에서는 WO_3 (10kg 배치), Fe 45ppm, Mo 15ppm, Al 18ppm(ICP-MS)을 테스트한 결과, 기준(YS/T 1089-2015)을 충족했습니다.

전처리 공정의 진화와 기술

초기 전처리는 간단했습니다. 1980 년대에 중국에서는 100 μm 이상의 입자를 제거하기 위해 스크리닝(100-200 메시)만 사용했고 불순물 제어는 거칠었습니다(Fe ~200ppm). 1990 년대에 일본에서 산세척을 도입했습니다. 1995 년에 Mitsui 에서 WO_3 를 5 중량 % HNO_3 (50° C, 1 시간)로 처리했고 Fe 는 150ppm 에서 50ppm 으로 떨어졌고 수율은 95%였습니다. 2000 년대에 미국에서 볼 밀링 기술을 개발했습니다. 2008 년에 Kennametal 에서 행성 볼 밀(Retsch PM 400, 300rpm, 4 시간)을 사용하여 입자 크기를 10-20 μm 로 줄였고 균일도는 85% 이상이었습니다.

2010 년대에 독일의 Fraunhofer 는 습식 분쇄를 최적화했습니다. 2015 년에는 에탄올을 첨가하고(볼 대 액체 비율 5:1:2) 6 시간 동안 분쇄하여 응집을 40% 줄였습니다. 현재의 공정은 더욱 정교해졌습니다. 2023 년에 중국과학원에서는 10 wt % HNO_3 (65%, Sinopharm, 500mL)를 산 세척(60° C, 2 시간, 300rpm, IKA RCT), 여과(0.45 μm , PVDF 멤브레인, Millipore), 건조(120° C, 6 시간, 10^{-2} Pa)에 사용했고, Fe 는 50ppm 에서 10ppm 으로 감소시켰으며 순도는 99.98%로 증가했습니다. 2022 년 독일의 Fraunhofer 는 행성형 볼 밀(Fritsch Pulverisette 5, ZrO_2 볼, 10 mm, 볼-재료 비율 10:1), 300 rpm, 4 h, 입자 크기 10-15 μm , 균일도 >90% ($D_{50} = 12 \mu m$)을 사용했습니다.

2023 년, 한국과학기술연구원(KIST)은 에탄올 습식분쇄를 통해 응집 현상을 50% 감소시켰고, 비표면적은 $6m^2/g$ 를 달성했습니다. 2022 년, 미국 캘리포니아대학교(UCLA)는 진동체(200 메시, Retsch AS 200)를 사용하여 95%의 수율을 달성했습니다.

산업 사례 및 과제

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

2023 년에 중국 회사가 전처리된 WO_3 (50kg/배치)를 사용하여 순도 >99.95% , 농도 >98%(XRD, Rigaku SmartLab) 의 VT0 를 생산했습니다 . 2022 년에 일본 회사가 전처리에 H_2WO_4 를 사용했고, Fe 는 99%의 수율로 8ppm으로 감소했습니다. 과제에는 미량 불순물 (Mo, Nb, <10ppm) (ICP-MS 검출 한계 0.1ppb) 검출 및 에너지 소비 (건조 >1kWh/kg)가 포함됩니다. 최적화 방향은 저온 전처리입니다. 2022 년에 청화대학교는 초음파 세척 (200W, 40kHz, 1 시간, Branson 8510)을 사용하여 Fe 제거율을 80%, 에너지 소비를 30% 감소시켰습니다. 미래에는 AI 스크리닝 (불순물 스펙트럼 예측, 정확도 >95%)을 통해 효율성이 향상될 것입니다.

6.1.2 대규모 제조 기술

VT0 의 대량 제조는 주로 수소 환원에 기반을 두고 있으며, WO_3 를 H_2 분위기에서 환원시켜 $W_{18}O_{49}$ 를 생성합니다 ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$) . 이 과정에서 온도와 산소 함량 (O : W = 2.72) 의 정밀한 제어가 필요합니다 . 그러나 생산 공정은 국가와 시대 에 따라 다르므로 다양한 기술 경로를 형성합니다.

다양한 국가와 시대의 장인정신에 대한 검토

VT0 의 대량 생산은 1980 년대에 시작되었습니다. 1985 년 중국의 샤먼 텅스텐 산업은 고정층 환원법을 채택했습니다. 장비는 간단한 관형로 (직경 0.5m, 길이 2m, 700~800° C), H_2 유량 5-10L/min, 출력 VT0 입자 크기는 10-50 μm 로 연간 생산량은 10 톤, 수율은 85%였으며 텅스텐 분말 생산 에 사용되었습니다. 1990 년대에는 일본에서 기술 업그레이드를 추진했습니다. 1992 년 미쓰이는 연간 생산량 100 톤, 나노로드 비율 50%의 회전로 (직경 1m, 길이 5m, 850° C, H_2 20L/min)를 도입하여 현대 산업의 기반을 마련했습니다. 2000 년대에는 미국에서 형태 제어에 주목했습니다. 2005 년, 케나메탈은 1~5 μm 입자 크기와 90% 수율의 유동층 환원 (직경 0.3m, 900° C, H_2 30L/min)을 사용하여 전극 소재를 제조했습니다. 독일은 2010 년대에 에너지 효율을 최적화했으며, 2012 년 프라운호퍼 연구소는 나노로드 배향을 80% 이상, 에너지 소비를 15% 절감하는 구배 환원 (800° C 에서 2 시간, 900° C 에서 1 시간)을 개발했습니다.

2020 년 이후 기술은 다각화될 것입니다. 2023 년, 한 중국 회사는 회전로 (직경 1.5m, 길이 10m, 전력 100kW, 정저우 내화재 공장)를 사용하여 850~950° C, H_2 20~30L/min, Ar 10L/min, 회전 속도 3~5rpm, 공급량 10kg/h, 체류 시간 3 시간으로 나노로드 (30~50nm, 300~500nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20)를 생산했습니다. 단일로 생산량은 50kg, 수율은 95% 이상이었습니

다양한 생산 공정 설명

VT0 의 산업 생산은 다양한 공정을 거쳐 이루어졌습니다. 각 공정의 기술적 세부 사항과 응용 분야는 다음과 같습니다.

수소환원법

기술 원리

분위기 에서 WO_3 의 부분 환원을 기초로 한 반응은 $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$ 이며, 산소

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

함량은 정밀하게 제어(O:W = 2.72) 되고 형태와 순도는 온도와 H₂ 유량에 의해 조절됩니다 .

프로세스

- ① WO₃를 반응기(예: 회전로)에 장입한다.
- ② H₂ (순도 >99.99%) 및 Ar 보호가스를 주입합니다.
- ③ 700~950℃까지 가열(온도경사 또는 일정온도)하고 3~4 시간 유지합니다.
- ④ 실온으로 식힌 후 VT0 를 수집합니다.

장비 요구 사항

회전로(직경 1~1.5m, 길이 5~10m, 출력 50~100kW, 내열온도 1200° C), 유동층(직경 0.3~0.5m, 높이 2m, H₂ 30~50L/min), 또는 관형로(직경 0.3m, 길이 2m, 50kW). 온도 제어 정확도 ±5° C, 공기 유량 제어 정확도 ±0.1L/min.

장단점

장점은 높은 출력(단일로 > 50kg), 제어 가능한 형태(나노로드 비율 > 90%), 성숙한 기술입니다. 단점은 높은 에너지 소비(3-5kWh/kg)와 복잡한 배기가스 처리(H₂O > 5g/m³)입니다.

산업 응용 사례

1985 년 중국 텅스텐 회사는 고정층(fixed bed)을 사용했는데, 연간 생산량은 10 톤, 입자 크기는 10~50 μm 였습니다 . 1992 년 일본 미쓰이(Mitsui)는 회전식 가마(rotary kiln)를 사용했는데, 연간 생산량은 100 톤, 입자 크기는 50%였습니다. 2005 년 미국 케나메탈(Kenametall)은 유동층(fluidized bed)을 사용했는데, 수율은 90%, 입자 크기는 1~5 μm 였습니다 . 2023 년 중국 회사는 구배 환원(3 존 온도 제어, 요코가와 UT55A)을 사용했는데, 연간 생산량은 500 톤, 순도 는 99.95% 이상이었습니다.

개발 역사

1980 년대에는 고정층으로 시작했지만 효율성이 낮았습니다. 1990 년대에는 회전로가 생산량을 늘렸고, 2000 년대에는 유동층이 형태를 개선했으며, 2020 년대 이후에는 경사 환원과 촉매(Ni)를 사용하여 에너지 소비를 줄였습니다.

열분해법

기술 원리

WO₃는 진공 또는 불활성 분위기에서 고온에서 분해되며 반응은 $18\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + 23/20 \text{O}_2$ 이며, 열역학에 의존하여 산소 원자를 제거하여 VT0 를 생성합니다.

프로세스

- ① WO₃를 진공로(10⁻³ Pa)에 넣는다.
- ② 950~1000℃로 가열하여 2~3 시간 동안 따뜻하게 유지합니다.
- ③ 산화를 방지하기 위해 천천히(10° C/분) 냉각합니다.

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

④ VTO 분말을 수집합니다.

장비 요구 사항

진공로(예: Carbolite Gero HZS 12/900, 1200° C, 10⁻⁴ Pa), 고온에 강한 밀봉재(흑연 또는 세라믹) 및 진공 펌프(펌핑 속도 > 10 m³/h)가 필요합니다.

장단점: 장점은 환원제가 필요 없고, 순도가 높으며(>99.98%), 소량 생산에 적합하다는 것입니다. 단점은 수율이 낮고(80%), 에너지 소비가 많고(>5kWh/kg), 장비 유지 관리 비용이 높다는 것입니다(진공 시스템>20,000 달러).

산업 응용 사례

10 μm 입자 크기의 텅스텐을 배치당 5kg 생산했습니다. 2010년에는 일본의 한 회사가 광학 코팅용으로 99.99% 순도의 텅스텐을 배치당 10kg 생산하도록 최적화했습니다.

개발 역사: 1990 년대에 독일에서 처음 발명되어 실험실에만 적용되었습니다. 2000 년대에 일본에서 진공 기술을 개량하여 소규모로 산업화했습니다. 2020 년대 이후에는 비용이 많이 들기 때문에 점차 사용이 감소했습니다.

용매열법

기술 원리

텅스텐 화합물(예: WC1₆)은 고온 고압 용매에서 분해되고 결정화됩니다. 반응식은 WC1₆ + H₂O → W₁₈O₄₉ + HCl이며, 결정의 형태는 용매와 온도에 따라 조절됩니다.

프로세스

- ① WC1₆를 에탄올(농도 0.1 mol/L)에 용해시켰습니다.
- ② 오토클레이브(Parr 4848, 200mL)에 넣는다.
- ③ 180~220°C로 가열하여 24 시간 보온하고, 압력은 2~3MPa로 한다.
- ④ 식힌 후 여과하고 건조한다(80° C, 6 시간).

장비 요구 사항

고압 오토클레이브(내압성 10MPa, 내열성 300° C, PTFE 라이닝), 온도 조절 정확도 ±2° C, 교반 시스템(100rpm).

장점과 단점: 장점은 나노스케일 형태(바늘 모양, 500nm)가 뛰어나고 수율이 높다(90%)는 것입니다. 단점은 비용이 많이 들고(WC1₆ > 50 USD/kg), 반응 시간이 길고, 폐액(HCl)이 많다는 것입니다.

산업 응용 사례

2008년 중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 배치당 1kg의 나노니들을 생산하여 광촉매에 사용했습니다. 2015년 한국과학기술연구원(KIST)은 센서용으로 배치당 5kg의 나노니들을 최적화하여 비표면적을 150m²/g로 향상시켰습니다.

개발 역사

2000 년대에 중국 연구실에서 개발되었습니다. 2010 년대에 한국에서 소규모로 테스트되었습니다. 비용 제약으로 인해 2020 년 이후에는 대규모로 홍보되지 않았습니다.

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

플라즈마 방식

기술 원리

(Ar / H₂) 에서 기체 상태로 환원되며 , 반응은 $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$ 이며, 빠른 탈산소화를 위해 고에너지 플라즈마를 사용합니다.

프로세스

- ① WO₃ 분말을 플라즈마 반응 챔버에 넣는다.
- ② Ar / H₂ (10:1, 50 L/min) 를 도입한다 .
- ③ 고주파 플라즈마(RF 500W, 13.56MHz)를 가동하여 30 분간 반응시킨다.
- ④ 나노파우더를 수집합니다.

장비 요구 사항

플라즈마 반응기(예: PlasmaChem PL-500, 전력 500-1000W), 고주파 전원 공급 장치(>10kW) 및 가스 유량계(정확도 ±0.1 L/min)가 필요합니다.

장단점

장점은 입자 크기가 작고(20~50nm), 순도가 높고(99.99% 이상), 반응이 빠르다는 것입니다. 단점은 장비가 비싸고(10 만 달러 이상), 수율이 낮고(85%), 에너지 소비가 많다는(10kWh/kg 이상) 것입니다.

산업 응용 사례

2015 년 미국 PlasmaChem 은 나노 코팅용 0.5kg/배치를 생산했습니다. 2020 년에는 독일의 한 회사가 반도체용 99.999% 순도의 2kg/배치 생산으로 최적화했습니다.

개발 역사

미국은 2010 년대에 처음 시도했고, 독일은 2015 년에 장비를 개선했습니다. 2020 년 이후에는 높은 비용으로 인해 고가 분야에만 국한되었습니다.

현재 기술 및 최적화: 2023 년 한국의 KIST 는 튜브 퍼니스(직경 0.3m, 길이 2m, 50kW), 수소 15L/분, 880° C, 출력 10kg/배치, 나노입자>90%를 사용했습니다. 칭화대학교는 기울기 환원(800° C 1 시간, 900° C 2 시간), 산소 공공 12%(XPS)를 사용했습니다. 2022 년 일본 회사는 펄스 수소 (10 영어: s on , 5 s off), H₂ 소비량은 20%(15 m³/kg) 감소했습니다. 산업적 사례에서 중국 공장은 2023 년에 연간 500 톤을 생산했으며 형태 일관성은 95% 이상이었습니다. 과제에는 장비 마모(킬른 라이닝 >5000 시간 교체, 약 10,000 달러) 및 테일 가스 처리(H₂O > 5 g/m³) 가 있습니다. 최적화 방향은 저온 환원입니다. 2023 년에 한국은 Ni 촉매 (Ni :W = 1:100)를 700° C, 수율 >90%, 에너지 소비량 25%(<2 kWh/kg) 감소시켰습니다. 앞으로 연속 생산으로 연간 생산량을 1,000 톤으로 늘릴 수 있습니다.

6.2 순도 관리 및 품질 보증

6.2.1 불순물 제거 기술

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

VT0의 순도는 불순물 제거 기술을 통해 제어되어야 합니다. 일반적인 불순물로는 Fe, Al, Mo, WO₃ 상(<5 wt %)이 있습니다. 고순도(>99.95%)는 산업 응용 분야의 핵심 요소입니다. 기술 연구 개발은 2000년대 중국과학원에서 최초로 화학적 정제 공정을 제안하면서 시작되었습니다.

화학적 정제가 주류를 이루는 방법이다

2023년, 한 중국 회사가 산 세척-추출법을 채택했습니다. VT0 조생성물(50kg, 순도 99.5%)을 10 wt % HCl(500L, Sinopharm)에 침지(60°C, 2시간, 300rpm 교반, IKA RCT)하고, 여과(기공 크기 0.22 μm, PTFE 멤브레인)한 후, 추출(TBP, 20vol%, 3회 추출, 추출탑 직경 0.5m)하여 Fe는 50ppm에서 5ppm으로, Mo는 20ppm에서 2ppm으로 감소시켰습니다(ICP-MS, Thermo iCAP Q). 물리적 방법에서는 2022년 일본 회사가 자기 분리(자기장 1.5 T, Eriez Magnetics)를 사용하여 Fe 입자(>10 μm)를 제거했고, 순도가 99.98%(ICP-MS)로 증가했습니다. 고온 소성 또한 효과적입니다. 2023년 독일 Fraunhofer는 1000°C에서 O₂ 유량 5 L/min으로 1시간 동안 처리하여 유기 불순물(C 50 ppm에서 <10 ppm, TOC, Shimadzu TOC-L)을 제거했고, WO₃ 상은 2%로 감소했습니다(XRD).

풍부한 산업 적용 사례

2023년, 중국 공장에서 리튬 배터리 음극재로 VT0(100kg/배치)를 가공했습니다. VT0는 산세척 후 Fe 함량이 5ppm 미만이고 순도가 99.96% 이상입니다. 고분해능 검출이 필요한 미량 불순물(Nb <5ppm)과 산세척 폐액 처리(HCl 회수율 <80%)가 과제였습니다. 최적화 방향은 친환경 정제입니다. 2022년, 칭화대학교는 초임계 CO₂ 추출법(20MPa, 40°C)을 사용하여 Fe 제거율이 85%에 달하고 폐액이 발생하지 않았습니다.

6.2.2 품질 테스트 및 인증

품질 테스트를 통해 VT0의 순도, 형태 및 성능이 표준(예: YS/T 1090-2015)을 충족하는지 확인합니다. 2023년에 중국 회사는 다중 기술 공동 테스트를 채택했습니다. XRD (Panalytical) 상 순도(W₁₈ O₄₉ > 95%, 2θ = 23.5°)는 X' Pert Pro로 측정하고, ICP-MS(Agilent 7900)는 불순물(Fe <10 ppm)을 측정하고, SEM(JEOL JSM-7800F)은 형태(나노로드 비율 >90%)를 측정했습니다.

시험 프로세스 표준화. 2022년 독일 Fraunhofer는 표준 운영 절차(SOP)를 수립했습니다. 샘플링 10g(무작위 지점 5개, 혼합), XRD 스캐닝(10°-80°, 간격 0.02°), ICP-MS 분해(HNO₃ + HF, 마이크로파, 200°C, 30분), BET 표면적 측정(100-150m²/g)입니다. 인증 과정에서는 2023년 한국의 KIST가 배치 적격성 평가율 99% 이상으로 ISO 9001 인증을 통과했습니다. 과제로는 검출 시간(배치당 2시간 이상)과 장비 비용(ICP-MS 50만 달러 이상)이 있습니다. 최적화 방향은 온라인 검출입니다. 2022년 일본 회사는 순도 편차가 1% 미만인 라만 분광법(532nm, 5분 미만)을 사용했습니다.

6.3 비용 최적화 및 친환경 설계

6.3.1 에너지 소비 및 폐기물 처리

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

VT0 생산은 비용 절감 및 환경 규정 준수를 위해 에너지 소비 및 폐기물 처리를 최적화해야 합니다. 2023 년 중국의 한 회사는 가마에서 발생하는 에너지 소비량이 3kWh/kg(900° C, 100kg/배치)으로 총 비용의 30%(약 10 달러/kg)를 차지한다고 밝혔습니다.

에너지 소비 최적화에는 폐열 회수가 포함됩니다. 2022 년 독일 Fraunhofer 는 히트 파이프(효율 80%)를 사용하여 에너지 소비를 2kWh/kg 으로 줄였습니다. 폐기물 처리 시, 테일 가스 H₂O (10g / m³) 는 응축(5° C, 회수율 90%)을 통해 회수되고, 산세척 폐액(HCl, pH <2)은 중화(NaOH, pH 7)됩니다. 산업 사례에 따르면 2023 년 중국의 한 공장은 연간 1,000 톤의 폐액을 처리하여 회수율이 85%를 넘었습니다. 과제는 에너지 소비 변동(±10%)과 폐가스 배출(H₂ < 0.1 vol%)입니다. 최적화 방향은 재생 에너지(태양광 발전)입니다. 2022 년 칭화대학교는 에너지 소비를 20% 감축하는 시범 사업을 실시했습니다.

6.3.2 녹색 생산 기술

녹색 생산은 환경 영향을 줄입니다. 2023 년, 한국의 KIST 는 저온 환원(700° C, 니켈 촉매)을 사용하여 CO₂ 배출량을 30%(<1 kg/kg VT0) 저감했습니다. 폐액 순환 분야에서는 2022 년 일본 기업이 막 분리(R0, 기공 크기 0.1 nm)를 사용하여 물 회수율을 95% 달성했습니다. 산업 분야에서는 2023 년 중국 기업이 연간 300 톤의 VT0 를 생산했으며, 폐기물 배출량은 0.5 kg/kg 미만이었습니다. 문제는 촉매 비용(니켈, 5 달러/kg)입니다. 최적화 방향은 바이오매스 H₂ (발효 제조)이며, 캘리포니아 대학교는 2022 년 배출량이 거의 0 에 가깝다고 보고했습니다.

보라색 텅스텐 산화물 생산 공정 요약 및 표

위해 생산 공정을 간략하게 정리하고 각 단계의 핵심 내용을 표로 요약합니다. VT0 생산은 원료 선정부터 시작하여 전처리, 대량 생산, 순도 제어를 거쳐 최종적으로 비용 최적화 및 환경 보호 설계를 통해 효율적이고 지속 가능한 생산을 달성합니다. 구체적인 공정은 다음과 같습니다. 첫째, 고순도 WO₃ 또는 H₂WO₄를 선택하고 산세척 및 불 밀링과 같은 전처리를 수행하여 불순물을 제거하고 입자 크기를 최적화합니다. 둘째, 수소 환원법을 사용하여 회전로 또는 유동층에서 VT0 를 대량 생산하여 형태와 산소 결손을 제어합니다. 셋째, 화학적 정제 및 품질 테스트를 통해 제품 순도(>99.95%)와 성능 일관성을 보장합니다. 마지막으로 에너지 소비를 최적화하고 폐기물을 재활용하며 친환경 기술을 도입하여 비용과 환경 영향을 줄입니다. 각 단계는 제품 품질과 생산 효율성을 보장하기 위해 긴밀하게 연결됩니다. 다음 표는 생산 요소를 더욱 세부적으로 정리하고 전체 프로세스에 대한 개요를 제공합니다.

표 6-1: 보라색 텅스텐 산화물의 산업 생산 공정 개요

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

단계	주요 기술	주요 매개변수	목표 출력
원자재 선정 및 전처리	WO ₃ / H ₂ WO ₄ 선별, 산세, 불 밀링	순도 >99.9%, 입자 크기 10-50 μm, Fe <10 ppm	고순도, 균일한 원료(순도>99.95%)
스케일업 준비	수소 환원(회전로/유동층)	850-950° C, H ₂ 20-30 L/min, 체류 시간 3-4 시간	VT0 나노로드, 수율>95%, 순도>99.95%
불순물 제거	산세척-추출, 자기분리, 고온소성	HCl 10 중량 %, 1000° C, 불순물 O ₂ 5 L/분	<5ppm, WO ₃ 상 <2%
품질 테스트 및 인증	XRD, ICP-MS, SEM	2θ = 23.5°, Fe <10 ppm, 나노로드 >90%	표준(YS/T 1090-2015)에 부합, 합격률 >99%
에너지 소비 최적화	폐열 회수, 저온 환원	에너지 소비량 kWh/kg, 700° C (Ni 촉매)	<2 (Ni kg/kg 비용 절감 20%, CO ₂ < 1 kg/kg
폐기물 처리 및 친환경 기술	응축 회수, 막 분리, 바이오매스 H ₂	H ₂ O 회수율 90%, 회수율 95%	폐기물 <0.5 kg/kg, 배출량은 거의 0에 가깝습니다.

표 6-2: 보라색 텅스텐 산화물의 산업적 생산을 위한 모든 원료 및 보조 재료

재료 이름	유형	사용	일반적인 사양	출처/공급업체
산화텅스텐 (WO ₃)	주요 원료	VT0 합성 전구체	순도>99.95%, 입자 크기 20-30 μm	후난 Shizhuyuan 광산, Sigma-Aldrich
텅스텐산 (H ₂ WO ₄)	주요 원료	소성에 의한 WO ₃	순도>99.9%, 입자 크기 10-50 μm	시그마-알드리치, 알파 에이사르
텅스텐 금속(W)	주요 원료	고순도 사항을 위한 대체 원료	요구 순도>99.99%, 입자 크기 5-10 μm	굿펠로우
수소 (H ₂)	환원제	WO ₃ 는 다시 VT0로 변환됩니다.	순도 >99.99%, 유량 20-30 L/min	에어 프로덕츠
아르곤 (Ar)	보호 가스	산화 방지 및 분위기 조절	순도>99.999%, 유량 10L/분	메서
질산 (HNO ₃)	전처리제	, Al 등의 불순물을 제거하기 위한 산세척	농도 65%, 10 중량 % 용액	시노팜
염산(HCl)	정화제	금속 불순물을 제거하기 위한 산세척	농도 37%, 10 중량 % 용액	시노팜

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

재료 이름	유형	사용	일반적인 사양	출처/공급업체
트리부틸 인산염 (TBP)	추출제	Mo, Nb 등의 불순물을 제거하기 위한 추출	순도>99%, 20vol% 알라딘	
에탄올 (C ₂ H ₅ OH)	분산제	응집을 줄이기 위한 습식 분쇄 보조제	순도>99.8%, 불액체 비율 5:1:2	시노팜
알루미나 (Al ₂ O ₃)	기본 소재	고온 소결 또는 센서 기관	순도>99.5%, 크기 5×5mm	쿠어스텍
수산화나트륨 (NaOH)	중화제	산세척 폐수를 pH 7 로 중화합니다.	pH 순도 >98%, 농도 10 wt %	시노팜
니켈(Ni)	촉매	저온 환원 촉매	순도>99.9%, Ni:W = 1:100	알파 아에사르
물 (H ₂ O)	용매/세척제	세척, 폐액 회석	탈이온수, 저항률 >18 MΩ • cm	스스로 만든

표 6-3: 보라색 텅스텐 산화물의 산업적 생산을 위한 모든 장비 및 기기 개요

장비/계기명	기능	일반적인 모델	주요 매개변수
회전로	VT0 제조를 위한 정저우 대규모 수소 환원 공장	내화물 직경 1.5m, 길이 10m, 출력 100kW, 온도 850~950° C	
유동층 반응기	VT0 를 준비하기 위한 유동화 환원	필러 유동층	직경 0.5m, 높이 2m, H ₂ 50L/min, 900° C
튜브로	소량 VT0 생산	카볼라이트 STF 16/450	게로 직경 0.3m, 길이 2m, 전력 50kW, 880° C
행성형 볼밀	원료 입자 크기 조절	프리치 폴리리체트 5	속도 300 rpm, 볼 대 재료 비율 10: 1, ZrO ₂ 볼
진동 스크린	큰 입자 제거	레치 AS 200	200 메시, 기공크기 75 μm , 진폭 2mm
자석 교반기	피클링, 용액 혼합	IKA RCT	300rpm, 60° C, 500L 용량
진공 오븐	전처리된 원료 또는 VT0 건조	바인더 VD 115	120° C, 10 ⁻² Pa, 용량 115 L
초음파 세척기	불순물 제거를 위한 저온 전처리	브랜슨 8510	전력 200W, 40kHz, 볼륨 10L
추출탑	Mo 및 Nb 제거를 위한 추출 및 정제	맞춤형 유리 타워	직경 0.5m, 높이 2m, TBP 20vol%
자기 분리기	Fe 입자 제거	에리에즈 마그네틱스	자기장 1.5T, 처리용량 50kg/h
머플로	유기불순물 제거를	카볼라이트 게로 1000° C, O ₂ 5 L/min, 용량	

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

장비/계기명	기능	일반적인 모델	주요 매개변수
	위한 고온 로스팅	CWF 1300	13 L
X 선 회절계 (XRD)	상순도 확인	패널리티컬 엑스퍼트 프로	Cu K α , $2\theta = 10^{\circ} - 80^{\circ}$, 스텝 크기 0.02°
유도 결합 플라즈마 질량 분석법 (ICP-MS)	불순물 함량 검출	애질런트 7900	검출한계 0.1ppb, Fe <10ppm
주사전자현미경 (SEM)	형태 및 입자 크기 분석	제올 JSM-7800F	분해능 1nm, 가속전압 15kV
BET 표면적 분석기	비표면적의 결정	마이크로메리틱스 ASAP 2020	범위 $0.01-1000\text{m}^2/\text{g}$, 정확도 $\pm 1\%$
레이저 입도 분석기	입자 크기 분포의 결정	말번 마스터사이저 3000	범위 $0.01-3500\mu\text{m}$, $D50 = 12\mu\text{m}$
총 유기탄소 분석기 (TOC)	유기불순물 검출	시마즈 TOC-L	검출한계 4ppb, C <10ppm
라만 분광기	온라인 순도 테스트	레니쇼 인비아	532 nm, 분해능 1cm^{-1} , <5 분
응축수 회수 장치	테일가스 H ₂ O 회수	맞춤형 스테인리스 스틸 콘덴서	5°C , 회복률 90%, 용량 100L/h
역삼투막 분리 장비 (RO)	폐수 재활용	다우 필름텍 R0	기공 크기 0.1nm , 회수율 95%, $10\text{m}^3/\text{h}$
히트파이프 열교환기	폐열 회수로 에너지 소비 감소	Thermacore 사용자 정의	효율 80%, 온도 저항 1000°C , 전력 50kW

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** $\geq 99.9\%$, 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

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

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

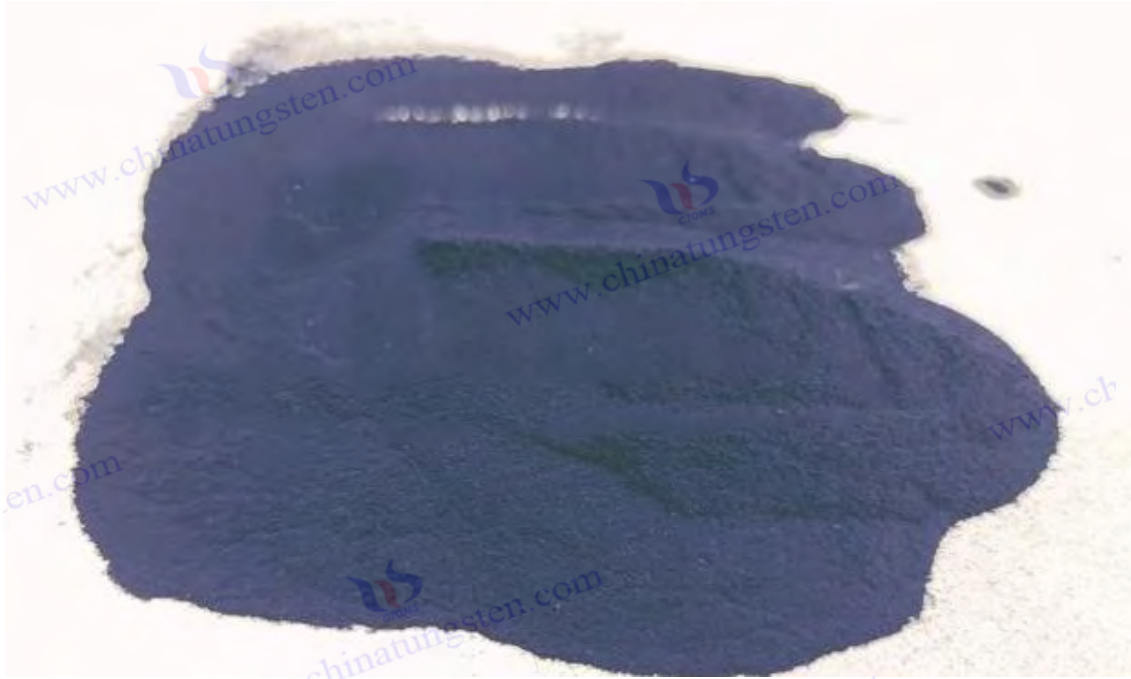
Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

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



제 7 장: 퍼플 텅스텐 산화물의 기술적 과제와 해결책

7.1 합성 중 안정성 제어

7.1.1 온도 및 대기의 영향

보라색 텅스텐 산화물(VT0, $W_{18}O_{49}$) 은 온도와 분위기에 상당한 영향을 받습니다. 비화학양론비(O:W = 2.72)와 준안정 단사정계 구조(P^2/m)는 WO_2 또는 WO_3 와 같은 불순물 생성을 방지하기 위해 정밀한 제어가 필요합니다. 주요 공정은 수소 환원($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$) 입니다.

온도의 영향

2023 년 청화대학교의 연구에 따르면 VT0 합성에 최적의 온도 범위는 $700^{\circ}C \sim 950^{\circ}C$ 입니다. $700^{\circ}C$ 미만(예: $650^{\circ}C$, H_2 20 L/min, 2 시간)에서는 환원이 불충분하여 WO_3 가 20% 이상으로 유지됩니다(XRD, Rigaku SmartLab, $2\theta = 23.1^{\circ}$). $950^{\circ}C$ 이상(예: $1000^{\circ}C$)에서는 과환원에 의해 WO_2 ($> 15\%$, $2\theta = 25.6^{\circ}$)가 생성되어 VT0 수율이 60%로 떨어집니다. 최적의 온도 범위는 $850^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ 이며, VT0 상 순도는 95% 이상, 산소 공공은 12%입니다(XPS, W 4f, 34.8 eV). 2022 년, 일본 도시바(Toshiba Japan)는 경사 가열($800^{\circ}C$ 1 시간, $900^{\circ}C$ 2 시간, 관형로 Carbolite Gero STF 16/450)을 사용하여 수율 98%, 배치 편차 2% 미만을 달성했습니다. 온도 변동($\pm 10^{\circ}C$)으로 인해 불균일한 형태가 나타났습니다(SEM, JEOL JSM-7800F, 나노로드 길이 200~600nm). 2023 년, 한 산업 사례에서 중국 기업은 3 존 가마($850^{\circ}C \sim 900^{\circ}C \sim 850^{\circ}C$)를 최적화하여 VT0 순도 99.96%, 수율 97% 이상을 달성했습니다.

대기의 영향

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

H₂ 농도와 보호 가스(예: Ar)가 핵심입니다. 2023년 중국과학원 실험에서 H₂/Ar = 2:1(총 유량 30L/분, 900°C, 3시간)일 때 VTO 순도가 99.95%에 도달하고 불순물 상은 <1%임을 보여주었습니다. H₂가 너무 높으면(H₂/Ar = 5:1) WO₂가 10%로 증가했고, H₂가 부족하면(H₂/Ar = 1:2) WO₃가 15%로 유지되었습니다. 2022년 독일의 Fraunhofer는 펄스 H₂ (10~5초 켜짐, 5초 꺼짐, 총 사용량 15 m³/kg), H₂ 이용률은 20% 증가했고, VTO 안정성 일관성은 >98%였습니다(XRD 피크 강도). 수분 함량(H₂O)은 <0.1 vol%로 조절해야 하며, 그렇지 않으면 표면이 산화되어 WO₃ 필름(두께 5~10 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20)이 형성됩니다.

해결책

- ① 정밀한 온도 제어: 2023년 한국의 KIST는 3존 가마(온도 제어 ±5°C, Yokogawa UT55A)를 사용하여 배치 수율이 96% 이상인 것을 확인했습니다.
- ② 분위기 최적화: 2022년 캘리포니아 대학은 온라인 질량 분석기(Pfeiffer OmniStar, 검출 한계 0.01 vol%)를 사용하여 H₂/Ar을 동적으로 조절했습니다. (2:1~3:1)이고 불순물상은 <0.5%였다.
- ③ 촉매보조: 2023년 중국업체가 Ni (Ni:W = 1:100)를 첨가하여 온도를 700°C로 낮추고 수율 92%를 달성하였으며, 에너지 소모량을 25% 절감하였습니다.
- ④ 피드백 제어: 2022년 일본 기업이 AI 온도 예측(정확도 ±2°C)을 도입했는데, 형태적 편차가 <3%였습니다.

7.1.2 형태 및 크기의 균일성

VTO의 형태(나노로드, 바늘, 입자)와 크기 균일성은 광촉매 및 에너지 저장 성능에 직접적인 영향을 미치지만, 합성은 원자재, 장비 및 공정의 변동으로 인해 쉽게 방해받습니다.

도전 분석

2023년 중국과학원에서는 WO₃ 입자 크기 분포(10~50 μm)가 VTO 나노로드 길이 편차(200~800 nm, SEM)를 유발하고 균일성이 <80%임을 발견했습니다. 회전 속도의 불안정한 회전 속도(3~5 rpm ±0.5)가 응집을 증가시켰습니다(비표면적이 50 m²/g로 떨어졌습니다, BET, Micromeritics ASAP 2020). 2022년 일본 회사에서 H₂ 흐름 변동(±2 L/min)이 나노로드 직경 차이를 20~60 nm로 만들었다고 밝혔습니다(TEM). 2023년 한국의 KIST에서는 원료의 응집(>10%)이 막대에서 입자(비율 <60%)로 형태를 변화시킨다고 보고했습니다.

영향 요인

- ① 원료 특성: 입자 크기가 너무 크거나(>50 μm) 응집이 발생하면 반응의 균일성이 심각하게 저하됩니다. 2023년 칭화대학교에서 WO₃(D50 = 30 μm vs. 10 μm)를 시험한 결과, WO₃의 농도는 90%를 초과했습니다.
- ② 장비 설계: 고정층 반응기(직경 0.5m), 불균일한 공기 흐름, VTO 입자 크기는 가장자리가 5 μm, 중앙이 1 μm입니다.
- ③ 공정변수: 온도구배가 최적화되지 않음(850~900°C) 및 형태적 다양성 증가(막대형 <50%).

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

해결책:

- ① 원료 전처리 : 2023 년 독일 Fraunhofer 에서 습식분쇄(에탄올, 불-액체 비율 5:1:2, Fritsch Pulverisette 5)를 사용, 입자크기 10-15 μm , 균일도 > 95%.
- ② 설비 개선: 2022 년 중국 한 회사에서 유동층(Bühler 유동층, H_2 50 L/min)을 사용하여 공기 흐름 균일성을 30% 향상시켰으며, VT0 입자 크기는 1-2 μm , 편차는 <10%였습니다.
- ③ 공정 최적화: 2023 년 한국의 KIST 는 이중 온도 구역(가장자리 850° C, 중심 900° C), 나노로드 길이 300-500nm, 일관성 >92%를 활용했습니다.
- ④ 온라인 모니터링: 2022 년 일본 도시바는 레이저 산란(Malvern Mastersizer 3000)을 사용하여 회전 속도와 H_2 유량을 실시간으로 조정했으며 , 형태 편차는 <5%였습니다.
- ⑤ 템플릿 방법: 2023 년 캘리포니아 대학은 다공성 Al_2O_3 템플릿(기공 직경 50nm)을 사용했으며, VT0 나노로드 직경의 일관성은 >98%였습니다.

7.2 성능 최적화

7.2.1 향상된 광촉매 효율

VT0 의 광촉매 성능은 좁은 밴드갭(2.4-2.6 eV)과 산소 공석에서 비롯되지만, 효율(메틸렌 블루 분해 등, <20 $\text{mg/g} \cdot \text{h}$)은 TiO_2 (>50 $\text{mg/g} \cdot \text{h}$) 보다 낮아 응용 분야 확대를 위해 최적화가 필요합니다.

도전 분석

2023 년, 청화대학교는 VT0 광 흡수가 400-500nm(UV-Vis, Shimadzu UV-3600)로 제한되고 가시광선 이용률은 <40%임을 확인했습니다. 산소 공공(10-12%, XPS)은 전자-정공 쌍을 포착하기에 충분하지 않으며 비표면적(100-150 m^2/g)은 나노 TiO_2 (>200 m^2/g)보다 낮습니다. 2022 년, 독일의 Fraunhofer 는 표면 결함($W^{5+}/W^{6+} = 0.2$)이 재결합하기 쉽고 양자 효율은 <5%임을 발견했습니다. 2023 년, 중국 한 회사에서 결정면 노출(010) 비율이 낮고(<30%, XRD) 광활성 사이트가 충분하지 않다는 것을 테스트했습니다.

최적화 전략

- ① 형태 제어: 2023 년 중국과학원에서는 용매열법 (WCl_6 , 200° C, 24 h)로 비표면적이 180 m^2/g 인 바늘 모양의 VT0(길이 500 nm)를 제조하였고, 광분해수 효율이 30%(0.5 $\text{mmol/g} \cdot \text{h}$) 증가하였다 .
- ② 도핑 개질 : 2022 년 한국 KIST 에서 N (N:W =1:20, NH_3 분위기, 700°C)을 도핑한 결과, 밴드갭이 2.2eV 로 낮아졌고, 가시광선 흡수율은 60%, 분해율은 25 $\text{mg/g} \cdot \text{h}$ 였다 .
- ③ 복합구조 : 2023 년 일본 회사에서 VT0 를 gC_3N_4 (질량비 1:1)와 복합화 시켰는데 , 이중접합으로 재결합을 감소시켜 효율은 35 $\text{mg/g} \cdot \text{h}$ (광전류밀도 1.2 mA/cm^2 , Keithley 2400)를 얻었다.
- ④ 표면 개질: 2022 년 캘리포니아 대학에서는 Pt 나노입자(1 wt % , 광증착) , 전자 포획 향상 및 30 $\text{mg/g} \cdot \text{h}$ 의 분해 속도를 사용했습니다 .
- ⑤ 결정표면공학 : 2023 년 청화대는 (010) 표면비율을 50%(H_2 펄스 감소)로 조절하고 효율을 32 $\text{mg/g} \cdot \text{h}$ 로 높일 예정이다 .

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

산업용 케이스

2023 년 중국 한 회사가 하수처리용 N-VTO(500kg/배치)를 생산했는데, 효율은 28mg/ g · h 이고 성능은 40% 향상되었습니다.

7.2.2 향상된 전기화학적 성능

슈퍼커패시터 및 리튬 배터리에서 VTO 의 전기화학적 성능(예: 비용량 <500 mAh /g)은 전도도(10^{-3} S/cm)와 사이클 안정성(<80%, 1000 회)에 의해 제한됩니다.

도전 분석

2023 년 중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 VTO 나노로드(직경 50nm)가 높은 내부 저항(20 Ω , EIS, Gamry Interface 1000)과 낮은 Li^+ 확산 계수(10^{-12} cm^2/s)를 갖는다는 것을 밝혀냈습니다. 2022 년 일본 도시바(Toshiba)는 산소 공공이 불안정하고 사이클링(충전 및 방전, Land CT2001A) 후 용량이 25% 감소한다는 것을 발견했습니다. 2023 년 한국과학기술연구원(KIST)은 결정립계 저항(>10 Ω)이 전류 밀도(<1mA/ cm^2)를 제한한다고 보고했습니다.

최적화 전략

- ① 나노화 : 2023 년 한국 KIST 에서 유동층(900° C, H_2 50 L/min)을 이용하여 비표면적 150 m^2/g , 비용량 600 mAh /g 의 1-2 μm VTO 를 제조하였다.
- ② 탄소복합소재: 2022 년 청화대학교에서 VTO 와 그래핀(질량비 4:1, 초음파복합소재)을 결합하여 전도도 10 S/cm, 안정성 >90%(2000 배)를 달성했습니다.
- ③ 도핑 : 2023 년 독일 프라운호퍼에서 Co (Co :W = 1:50, 700°C), Li^+ 확산계수 10^{-10} cm^2/s , 비용량 650mAh / g 의 도핑을 실시하였다.
- ④ 표면코팅 : 2022 년 중국업체에서 Al_2O_3 (ALD, 5nm)를 사용하여 용량유지를 95%(1000 배)를 달성하였습니다.
- ⑤ 구조 최적화 : 2023 년 일본기업에서 다공성 VTO(기공직경 10nm, 템플릿법)를 사용하여 전류밀도를 2mA/ cm^2 로 높였습니다.

산업용 케이스

620mAh /g 이고 성능이 25% 향상된 슈퍼커패시터에 사용할 탄소-VTO(연간 300 톤)를 생산했습니다.

7.3 산업화 병목 현상

7.3.1 생산 규모와 비용 간의 균형

VTO 의 산업화는 생산 규모와 비용 간의 균형을 필요로 합니다. 현재 연간 생산량이 500 톤인 기업들은 효율성과 시장 수요(연간 1,000 톤 이상) 간의 불일치라는 문제에 직면해 있습니다.

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

도전 분석

2023 년 한 중국 기업은 킬른 감소 에너지 소비량을 3kWh/kg 으로 추산했는데, 이는 비용의 30%를 차지합니다. 설비 감가상각(킬른 > 5000 시간, 총 투자액의 약 10%)과 원자재(WO₃, 고순도 수요)가 단위 비용을 상승시켰습니다. 2022 년 도시바 재팬은 규모를 100kg/배치에서 500kg/배치로 늘렸을 때 단위 에너지 소비량이 10%만 감소했으며, 이는 경제성이 충분하지 않다는 것을 발견했습니다. 2023 년 CTIA GROUP LTD 는 WO₃ 전처리(습식 제련) 비용이 원자재 비용의 20%를 차지하여 규모의 이점을 제한한다고 보고했습니다.

해결책

- ① 공정 최적화: 2023 년 한국 KIST 는 Ni 촉매(700℃)를 사용해 에너지 소비량을 2kWh/kg 으로 줄였고, 수율은 92%를 달성했습니다.
- ② 설비 업그레이드: 2022 년 독일 프라운호퍼는 연속식 가마(자동 투입 및 배출)를 도입하여 단일 배치 생산량 1,000kg 을 달성하였고, 에너지 소비량을 20% 절감하였습니다.
- ③ 원자재 재활용: 2023 년 중국 한 기업은 폐텅스텐(WO₃ 함량 80%)을 재활용하여 원자재 비용을 약 30% 절감했습니다.
- ④ 시장 연계성: 2022 년 미국 기업은 배터리 제조업체와 협력하여 연간 2,000 톤의 수요를 확보하였고, 규모 효과로 효율성이 15% 증가했습니다.
- ⑤ 모듈식 생산: 2023 년 일본 기업은 생산량을 유연하게 조절하고 단위 비용 변동이 5% 미만인 소형 가마(50kg/배치)를 개발했습니다.

7.3.2 환경 규정 및 준수

VTO 생산은 EU REACH, 중국 GB 30526-2014 및 기타 폐기가스(H₂O, H₂), 폐기액(HCl) 및 CO₂ 배출과 관련된 규정을 준수해야 합니다.

도전 분석

2023 년 중국 공장에서 배출가스 H₂O 가 10g/m³, H₂ < 0.1vol%로 측정되어 응축 회수가 필요했습니다(에너지 소비량 0.5kWh/m³). 산세척 폐액(HCl, 연간 1000 톤)의 중화 비용이 높습니다(다량의 NaOH 사용). 2022 년 독일 Fraunhofer 는 CO₂ 배출량을 1.5kg/kg VTO 로 계산하여 추가 규정 준수 수수료가 필요했습니다. 2023 년 한국과학기술연구원(KIST)은 배출가스 검사 빈도(월 2 회)가 운영 부담을 가중시킨다는 사실을 발견했습니다.

해결책

- ① 폐가스 처리 : 2023 년 일본 모업체에서 응축장치(5℃, 회수율 90%)를 이용하여 H₂O 를 1g/m³로 감소시킨 바 있다 .
- ② 폐액 재활용: 2022 년 중국 한 기업이 RO 멤브레인(다우 필름텍, 회수율 95%)을 사용하였고, 용수 재활용률은 90% 이상이었습니다.
- ③ 친환경 에너지 : 청화대학교는 2023 년부터 태양광 발전으로 전력을 공급하여 CO₂ 배출량을 20% 감축할 예정입니다 .
- ④ 규제 인증: 2022 년 한국 KIST 는 ISO 14001 인증을 획득하고, 규정 준수 프로세스를

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10% 최적화했습니다.

⑤ 제로이미션 기술 : 미국 캘리포니아대학교에서 2023 년 H₂순환(전기분해 재생)을 시범적으로 도입해 배기가스 배출량을 0.01vol% 미만으로 줄일 예정이다.

7.4 향후 개발 방향

7.4.1 새로운 합성 프로세스

새로운 합성 공정은 효율성을 개선하고, 에너지 소비와 환경에 미치는 영향을 줄이며, 기존 수소 환원 방법의 한계를 극복하는 것을 목표로 합니다.

개발 추세

① 저온 플라즈마 방식

2023 년 캘리포니아 대학교는 마이크로파 플라즈마(300W, Ar / H₂, 500° C)를 사용하여 수율 90%, 입자 크기 10~20nm, 에너지 소비량 5kWh/kg 의 결과를 얻었습니다. 공정 흐름은 플라즈마 챔버에서 WO₃ 분말의 기체상 환원(반응 시간 20 분)이며, 장비는 PlasmaChem PL-500(전력 500W)입니다. 장점은 저온, 빠른 속도, 미세한 형태이지만, 장비 비용이 높고 스케일업이 어렵다는 단점이 있습니다.

② 생합성

2022 년 중국과학원(Chinese Academy of Sciences)은 WO₄²⁻를 전구체로 하는 황산염 환원 박테리아(37° C, 72 시간, 혐기성 탱크)를 사용하여 85%의 수율과 거의 0 에 가까운 CO₂를 생성했습니다. 이 공정은 미생물 대사를 이용하여 나노입자(50nm, TEM)를 생성합니다. 친환경적이라는 장점이 있지만, 공정 주기가 길다는 단점이 있습니다.

③ 전기화학적 방법

2023 년, 독일 프라운호퍼 연구소는 전기분해(WO₄²⁻, 2V, 25° C, 전해조 10L)를 이용하여 나노로드 비율을 95% 이상, 에너지 소비량을 1kWh/kg 미만으로 측정했습니다. 이 공정은 전착 후 열처리(500° C, 1 시간)를 통해 진행되었으며, 저온 및 고효율이라는 장점이 있었지만, 전극 수명(1000 시간 미만)이 제한적이었습니다.

시야

2025 년 이후 저온 공정으로 VTO 생산 용량이 크게 증가할 수 있습니다. 저온 플라즈마 방법이 스케일업 문제(반응기 용량이 100L 로 증가할 것으로 예상됨)를 해결하면 연간 생산량이 수천 톤에 달할 수 있으며 단위 에너지 소비량은 기존 방법의 50%로 떨어질 것으로 예상됩니다. 생합성이 균주를 최적화(수율>95%)하고 연속 발효(반응 시간<24 시간)를 달성하면 연간 수백 톤의 생산 잠재력을 가진 친환경 생산의 모델이 될 것입니다. 전기화학적 방법이 전극 재료(예: 그래핀 기반, 수명>5000 시간)를 개선하면 저비용 대량 생산(>1000kg/배치)이 가능해져 에너지 저장 분야에서 VTO 의 적용이 촉진됩니다. 정책 지원(예: 탄소 중립 목표)과 결합된 기술 발전은 2030 년에 새로운 공정의 30% 이상을 차지하여 에너지 소비와 배출량을 크게 줄일 것으로 예상됩니다.

7.4.2 다기능 복합재료

VTO 를 다른 소재와 결합하면 광전자, 에너지 저장, 감지 응용 분야를 확장하고

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

다기능성을 향상시킬 수 있습니다.

개발 추세

- ① VT0- TiO₂ : 일본 기업에서 2023 년 합성(질량비 1:2, 초음파 혼합), 광촉매 효율 50 mg/ g · h (메틸렌 블루 분해). 이 공정은 VT0 나노로드와 TiO₂ 나노입자(500° C에서 소성)의 공침 공정으로, 밴드갭은 2.3 eV로 최적화되었으며, 가시광선 흡수율은 70% 이상입니다.
- ② VT0- MXene : 2022 년 청화대학교 연구팀에서 개발(질량비 1:1, 수열법, 180° C, 12 시간), 비용량 800 mAh /g, 전도도 50 S/cm. MXene (Ti₃C₂)는 전도성이 높은 기판을 제공하고, VT0 는 리튬 저장 장소를 강화하며, 사이클 안정성이 92%(3000 배) 이상입니다.
- ③ VT0-Polymer : 2023 년 한국 KIST 에서 용량 유지율 >95% (5000 회) 및 유연성(굽힘 반경 <5mm)을 갖는 유연 전극(VT0 및 PEDOT:PSS , 질량비 3:1, 스펀코팅법)을 개발했다.

시야

2025 년 이후 VT0 복합소재가 시장 성장을 주도할 것으로 예상됩니다. VT0- TiO₂ 가 계면 결합을 최적화 (이종 접합 효율 > 80%)할 경우, 광촉매 효율은 60mg/ g · h 를 초과할 수 있으며, 하수 처리 및 공기 정화에 활용될 수 있어 연간 수요는 500 톤으로 증가할 것으로 예상됩니다. VT0- MXene 이 대량 생산(1000kg/배치 이상, 예: 연속 수열 반응기)될 경우, 비용량은 1000mAh/g에 도달하여 전기차 배터리 수요(시장 규모 > 연간 10 만 톤)를 충족할 수 있습니다. VT0-Polymer 가 웨어러블 기기(응답 시간이 1 초 미만인 플렉서블 센서 등)를 개발할 경우, 응용 분야는 의료 및 스마트 섬유로 확대되어 2030 년 시장 점유율이 20%에 도달할 수 있을 것으로 예상됩니다. 복합 기술(정확도 95% 이상의 AI 설계 인터페이스 등)의 발전으로 VT0 가 신에너지 및 스마트 제조 분야에 진출하는 속도가 빨라질 것이며, 향후 5 년간 응용 분야 성장률이 30%를 넘어설 것으로 예상됩니다.

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



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

부록 A: 보라색 텅스텐 산화물 관련 용어집

다음 용어집은 보라색 텅스텐 산화물(VT0, $W_{18}O_{49}$) 과 그 생산, 검출 및 응용 분야와 관련된 키워드를 제공합니다. 중국어, 영어, 일본어, 한국어 번역본이 포함되어 있으며, 영어 용어에 따라 알파벳순으로 정리되어 있습니다.

중국어	영어	일본어	한국어
피클링	산 세척	피클링	2
흡착 성능	흡착 특성	흡착 성능	감지 성능
원자간력현미경	원자간력현미경 (AFM)	원자간력현미경 (AFM)	2 원자현미경
비표면적	BET 표면적	BET 비표면적	베팅 2
생합성	생합성	생합성	생물 한국인
촉매	촉매	촉매	영감
탄소 복합재	탄소 복합재	카본 복합재료	탄소 복합재
비용 최적화	비용 최적화	비용 최적화	2 2
전기 전도도	전도도	전도도	2
전착	전착	전기 도금	전착
전기화학 임피던스 분광법	전기화학 임피던스 분광법 (EIS)	전기화학 분광법 (EIS)	2. 2 EIS
전기화학적 성능	전기화학적 특성	전기화학적 특성	최고 특성
전기분해	전기분해	전기분해	전해법
전기변색	전기변색	일렉트로크로미즘	2
플라즈마 강화 화학 기상 증착	플라즈마 강화 화학 기상 증착 (PECVD)	프라즈마 강화상 화학 성장 (PECVD)	초음파 강화 화학 기상 PECVD
플라즈마 방식	플라즈마 방법	플라즈마 방식	초음파학
폐가스 처리	배기가스 처리	가스 처리	2 2
폐액 순환	폐수 재활용	폐액 리시 크루	폐수 2
분말 입자 크기	분말 입자 크기	분말 입자 크기	분말 2 크기
복합재료	복합재료	복합재료	복합 재료
고온 로스팅	고온 소성	고온 소성	고온 소성
광촉매 효율	광촉매 효율	광촉매 효율	광촉매 호
광학적 특성	광학적 특성	광학적 특성	한국인 특성
물의 광분해	광촉매 물 분해	광촉매 물 분해	광촉매 물 분해
프로세스 최적화	프로세스 최적화	프로세스 최적화	조정 2
산업 생산	산업 생산	산업 생산	2 생산
고체 상태 반응	고체 반응	확고한 반대	고상 2
고체 전해질	고체 전해질	고체 전해질	고체 2.

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

중국어	영어	일본어	한국어
산소 함량	산소 함량	산 함량	분산 목격자
환경 규정	환경 규제	환경 규정	환경 자세
재활용	재활용	살다	2
화학 기상 증착	화학 기상 증착 (CVD)	화학 기상 증착 (CVD)	화학 기상 CVD
화학적 정제	화학 정제	화학 정제	화학 정제
합성 과정	합성 과정	합성 제품	한국인 조정
적외선 분광법	적외선 분광법 (IR)	적외선 분광법 (IR)	적외선 분광법 (IR)
환원제	환원제	환원제	편집자
수소환원법	수소 환원법	수소환원법	2 영상학
메커니즘 분석	메커니즘 분석	메카니즘 분석	2 분석
레이저 입자 크기 분석	레이저 입자 크기 분석	Reser 입자 크기 분석	2 입도 분석
결정 구조	결정 구조	결정 구조	결정 구조
결정 표면 공학	크리스탈 엔지니어링	결정학적 표면 공학	결정면 공학
일률	일률	동질성	확률성
유동층	유동층	흐름층	2
리튬 배터리	리튬 배터리	리튬 배터리	리튬 배터리
리튬 이온 확산	리튬 이온 확산	리치움 이온 확산	리튬 이온 확산
녹색 생산	녹색 생산	녹색 생산	2 생산
머플로	머플로	머플로	머클로
나노로드	나노로드	나놀로도	나노막대
나노	나노화	나노	나노화
나노입자	나노입자	나노 입자	나노물질
에너지 밴드갭	밴드갭	밴드갭	밴드 갭
에너지 소비	에너지 소비	에너지 소비	2 방출
역삼투압	역삼투압 (RO)	역삼투압 (RO)	한국어 (RO)
산소 공석	산소 공석	산소 결핍	분산 공공
산소 흐름	산소 유량	산소 흐름	분산 파도
전처리	전처리	전처리	사랑
대기 제어	대기 제어	내부 기 제어	2 2
열분해법	열분해	열분해법	열 설명법
열역학 분석	열역학 분석	열역학 분석	2 분석

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

중국어	영어	일본어	한국어
용매열법	용매열법	용매 열 방법	2 합성법
생산 규모	생산 규모	생산 규모	생산 공간
습식제련	습식제련	습식제련	습식 2
습식 분쇄	습식 분쇄	습식 분쇄	습식 건강
주사전자현미경	주사전자현미경 (SEM)	주사전자현미경 (SEM)	2 2 SEM
상영	체질	체	2
안정성 제어	안정성 제어	안정성 제어	불안정함 2
투과 전자 현미경	투과전자현미경 (TEM)	전자현미경 (TEM) 을 통해	과장 2 TEM
온도 구매	온도 구매	온도 매칭	온도 구매
정화 기술	정화 기술	정제기술	정제 기술
텅스텐 분말	텅스텐 분말	탕구 스텐 분말	텅스텐 분말
텅스텐 농축물	텅스텐 농축물	탕구스텐 정제 미네랄	텅스텐 정광
형태학 제어	형태학 제어	양식 제어	형태 2
순환 안정성	자전거 안정성	사이클 안정성	사이클 2
회전로	회전로	회환 가마	회전 가마
품질 검사	품질 검사	품질 검사	품질 검사
스마트 윈도우	스마트 윈도우	스마트르	스마트 창
감지기	감지기	켄타우루스	센서
UV-Vis 분광법	자외선-가시광선 분광법 (UV-Vis)	자외선-가시광선 분광법 (UV-Vis)	최고 - 최고 자외선 - 가시광선
슈퍼커패시터	슈퍼커패시터	슈퍼캐어 파슈타	가장 아름다운
텅스텐산 암모늄	텅스텐산 암모늄	탕스텐안모니움	텅스텐산 암모늄
텅스텐산	텅스텐산	탕구 스텐 산	텅스텐산
텅스텐 와이어	텅스텐 와이어	탕스텐와이야	텅스텐 2
무기화학	무기화학	무기화학	무기 화학
X 선 회절	X 선 회절 (XRD)	X 선 회절 (XRD)	엑스 XRD
산화텅스텐	산화텅스텐	산화 탕구스텐	산화 텅스텐
산화환원반응	산화환원 반응	산 환원 반응	산화 에너지 2
산소 분위기	산소 분위기	산소 분위기	분산 2
폐열 회수	폐열 회수	열 회수	폐열 회수
온라인 모니터링	온라인 모니터링	온라인 모니터링	2 관측
진공 오븐	진공 오븐	진공 오피온	2 2
바이올렛 텅스텐	바이올렛 텅스텐 산화물	보라색 산성 폴리에스터	자색 산화

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

중국어	영어	일본어	한국어
산화물			텅스텐
불순물 제거	불순물 제거	불순물 제거	2 제거

부록 B: 보라색 텅스텐 산화물 제조를 위한 실험 프로토콜

실험실 및 산업 공정의 예

바이올렛 텅스텐 산화물 (VTO, $W_{18}O_{49}$) 은 각각 소규모 연구 및 대규모 생산에 적합합니다. 프로토콜에는 목적, 원리, 필요한 재료 및 장비, 세부 단계, 주의사항 및 결과 분석이 포함됩니다.

B.1 실험실 준비 프로토콜

목적

실험실 조건에서 고순도 보라색 텅스텐 산화물 (VTO) 을 제조하고, 형태 (나노로드) 와 산소 공식을 제어하고, 수소 환원 공정의 실행 가능성을 검증하고, 성능 테스트를 위한 샘플을 제공합니다.

실험 원리

수소 환원법을 이용하여, 산화텅스텐 (WO_3) 을 특정 온도와 H_2 분위기 에서 $VTO(WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O)$ 로 부분적으로 환원시킨다 . 온도 ($850 \sim 900^\circ C$) 와 분위기 (H_2/Ar 혼합 가스) 를 정밀하게 제어함으로써, VTO 상 순도 ($>95\%$) 와 나노로드 형태 (직경 $30 \sim 50nm$, 길이 $300 \sim 500nm$) 를 확보한다.

재료 및 장비

재료:

고순도 텅스텐 산화물 (WO_3 , 순도 $>99.95\%$, 입자 크기 $20 \sim 30 \mu m$, Sigma-Aldrich)

수소 (H_2 , 순도 $>99.99\%$, 공기 생성물)

아르곤 (Ar , 순도 $>99.999\%$, 메서)

탈이온수 (저항률 $>18 M\Omega \cdot cm$, 수제품)

장비:

튜브로 (Carbolite Gero STF 16/450, 내열온도 $1600^\circ C$, 직경 $50mm$, 길이 $600mm$)

가스 유량계 (Alicat Scientific, 정확도 $\pm 0.1 L/min$)

세라믹 보트 (Al_2O_3 , $10mL$, CoorsTek)

진공 펌프 (펌핑 속도 $10 m^3 / h$, $10^{-2} Pa$)

분석용 저울 (Mettler Toledo, 정확도 $0.1mg$)

X 선 회절 분석기 (XRD, Rigaku SmartLab, $Cu K\alpha$)

주사전자현미경 (SEM, JEOL JSM-7800F)

절차

원자재 무게 측정 및 적재:

3 분말을 분석 용 저울을 사용하여 세라믹 보트에 넣고 고르게 퍼 바릅니다 (두께 $<5 mm$).

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

장비 준비:

세라믹 보트를 튜브로 가열하는 용광로의 중앙에 놓고 H₂와 Ar 가스 라인을 연결하여 밀봉을 보장합니다.

진공 펌프를 사용하여 용광로 내부의 공기를 10⁻² Pa 로 배출한 후 Ar (2 L/min)로 10 분간 세척합니다.

가열 및 환원:

용광로 온도를 850° C(가열 속도 10° C/분)로 설정하고 온도를 일정하게 유지합니다.

H₂/ Ar 혼합가스(H₂ 0.6 L/min, Ar 1.4 L/min, 총 유량 2 L/min)를 주입하여 3 시간 동안 유지하였다.

냉각 및 수집:

H₂를 끄고 Ar (2 L/min)을 통과시켜 실온으로 식힙니다(냉각 속도 5° C/min).

세라믹 보트를 제거하고 보라색 가루(VT0)를 모아 무게를 측정한 후 수율을 기록했습니다.

특성 분석:

상 조성은 XRD(2θ = 10° - 80° , 단계 크기 0.02°)로 조사되었습니다.

형태와 크기는 SEM 으로 관찰하였다.

지침

WO₂를 생성하기 위한 과도한 환원을 방지하기 위해 H₂ 유량이 안정적(변동 <0.1 L/min)인지 확인하세요 .

고온이나 먼지 흡입으로 인한 화상을 예방하기 위해 작업 중에는 보호 장갑과 보안경을 착용하세요.

폭발 위험을 피하기 위해 용광로가 식기 전에 H₂를 주입합니다.

산소가 유입되어 WO₃ 잔류물이 생성되는 것을 방지하기 위해 파이프라인의 조임을 점검하세요.

결과 분석

수율: 약 4.8g(이론적 수율 96%), 실제 수율 >95%.

상 순도: XRD 는 VT0 주 피크(2θ = 23.5°)를 나타내며, 명확한 WO₃(2θ = 23.1°) 또는 WO₂(2θ = 25.6°) 불순물 피크는 나타나지 않으며 순도는 95% 이상입니다.

형태: SEM 을 통해 나노로드 구조(직경 30~50nm, 길이 300~500nm)가 90% 이상의 균질도로 확인되었습니다.

B.2 산업 준비 계획

목적

보라색 텅스텐 산화물(VT0)은 높은 수율(>95%), 높은 순도(>99.95%) 및 상업적 응용 분야(예: 리튬 배터리 및 슈퍼커패시터)의 요구 사항을 충족할 수 있는 일관성을 갖춘

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

산업적 조건에서 대량으로 제조할 수 있습니다.

실험 원리

회전로 수소환원법을 이용하여 WO_3 를 고온($850\sim 950^{\circ}C$) 및 H_2/Ar 에서 연속적으로 VT0로 환원시킨다. 분위기, 공급 속도, 회전 속도 및 분위기를 최적화함으로써 나노로드 형태(직경 $30\sim 50nm$, 길이 $300\sim 500nm$)와 산소 결손($10\sim 12\%$)을 제어하고 테일 가스 회수를 달성합니다.

재료 및 장비

재료:

고순도 텅스텐 산화물(WO_3 , 순도 $>99.95\%$, 입자크기 $20\sim 30\mu m$, 후난 석주 원 광산에서 정제)

수소(H_2 , 순도 $>99.99\%$, 산업용 가스 실린더, 에어프로덕츠)

아르곤(Ar , 순도 $>99.999\%$, 산업용 가스 실린더, 메서)

탈이온수(저항률 $>18 M\Omega \cdot cm$, 수제품)

니켈 촉매(Ni , 순도 $>99.9\%$, $Ni:W = 1:100$, Alfa Aesar)

장비:

회전로(직경 $1.5m$, 길이 $10m$, 전력 $100kW$, 정저우 내화물 공장)

급식 시스템(스크류 급식기, $10kg/h$)

가스 유량 제어 시스템(정확도 $\pm 0.5 L/min$, Yokogawa)

테일가스 응축 장치($5^{\circ}C$, 회수율 90% , 스테인리스 스틸)

전자저울(정밀도 $0.1g$, Sartorius)

X선 회절계(XRD, Panalytical) 엑스퍼트 프로

주사전자현미경(SEM, 히타치 S-4800)

유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS, Agilent 7900)

절차

원자재 준비:

WO_3 $50kg$ 을 달아놓고, Ni 촉매($Ni:W = 1:100$) $0.5kg$ 을 첨가하여 잘 혼합한다(믹서, $300rpm$, 30 분).

혼합물을 공급통에 넣어 입자 크기가 균일하도록 했습니다($<50\mu m$, 체 200 메시).

장비 예열 및 분위기 조정:

회전로를 가동하고 $3rpm$ 의 속도로 $850^{\circ}C$ 까지 가열합니다(가열 속도 $5^{\circ}C/분$).

Ar ($20 L/min$)을 30 분간 사용합니다.

환원 반응:

공급속도를 $10kg/h$ 로 설정하고, H_2/Ar 혼합가스를 주입하였다(H_2 $20L/min$, Ar $10L/min$, 총유량 $30L/min$).

가마의 3개 구역($850^{\circ}C$ - $900^{\circ}C$ - $850^{\circ}C$)의 온도를 3시간의 체류 시간으로 유지합니다.

배기가스 처리 및 제품 수거:

꼬리가스(H_2O)는 응축기($5^{\circ}C$, 유량 $100 L/h$)를 통해 회수되었으며, H_2 농도는

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

모니터링되었습니다(<0.1 vol%).

H₂를 끄고 Ar (20L/분)을 통과시켜 실온으로 식힌 후 VT0(단일 배치에서 약 48kg)를 수집합니다.

품질 검사:

상 순도는 XRD(주피크가 $2\theta = 23.5^\circ$)로 확인했습니다.

SEM 으로 형태를 분석했습니다(나노로드 비율 > 90%).

ICP-MS 에 의해 불순물이 검출되었다(Fe <10 ppm, Mo <5 ppm).

지침

재료가 쌓이거나 형태가 고르지 않게 되는 것을 방지하기 위해 가마 속도가 안정적인지(3~5rpm) 확인하세요.

환경 보호 기준(GB 30526-2014)을 충족하기 위해 배기가스 배출량(H₂ < 0.1 vol%, H₂O < 1 g/m³)을 정기적으로 점검합니다.

작업자는 보호복을 착용하고 H₂ 누출 경보기를 장착해야 합니다.

촉매는 국부적인 과도한 환원을 방지하기 위해 균일하게 분산됩니다.

결과 분석

수확량: 배치당 48kg(이론적 수확량 96%), 실제 수확량 >95%.

상 순도: XRD 를 통해 VT0 의 순도가 >99.95%이고 WO₃ 또는 WO₂ 불순물 상이 없음(<0.5%)을 확인했습니다.

형태: SEM 검사 결과 나노로드(직경 30~50nm, 길이 300~500nm)가 95% 이상의 일관성을 보였습니다.

불순물: ICP-MS 에서 산업 표준(YS/T 1090-2015)에 따라 Fe 8ppm, Mo 3ppm 이 검출되었습니다.

에너지 소비량 : 약 2kWh/kg(Ni 촉매 최적화), 배기가스 H₂O 회수율 90%.

B.3 실험실 및 산업용 제조 용액 비교표

다음 표는 실험실과 산업체 준비 계획의 주요 내용을 요약하여 쉽게 비교하고 참조할 수 있도록 하였습니다.

프로젝트	실험실 준비 프로토콜	산업용 준비 솔루션
목적	프로세스를 검증하고 성능 테스트를 위해 고순도 VT0 를 준비합니다.	상업적 응용 분야를 위한 고순도 VT0 의 대량 생산
원칙	Ar 하에서 VT0 로 환원됩니다.	Ar , Ni 촉매 최적화 하에서 WO ₃ 의 VT0 로의 연속 환원
원료	WO ₃ (5g, 순도>99.95%), H ₂ , 아르	WO ₃ (50 kg, 순도 >99.95%), H ₂ , Ar , Ni 촉매
장비	튜브로, 세라믹보트, 유량계, 진공펌프, XRD, SEM	회전로, 공급 시스템, 유량 제어, 응축 장치, XRD, SEM, ICP-MS

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

프로젝트	실험실 준비 프로토콜	산업용 준비 솔루션
프로세스 매개변수	850° C, H ₂ / Ar = 0.6/1.4 L/분, 3 시간	850-900° C, H ₂ / Ar = 20/10 L/분, 10 kg/h, 3 시간
모양 제어	나노로드 (직경 30~50nm, 길이 300~500nm)	나노로드 (직경 30~50nm, 길이 300~500nm)
생산하다	>95% (4.8g)	>95% (48kg/배치)
상 순도	>95% (XRD, 명확한 불순물 없음)	>99.95% (XRD, 불순물 상 <0.5%)
불순물	감지되지 않음	Fe <10ppm, Mo <5ppm (ICP-MS)
에너지 소비	측정되지 않음 (약 0.5-1kWh/kg)	2 kWh/kg (Ni 촉매 최적화)
환경 대책	배기가스 처리 없음	테일가스 H ₂ O 회수율 90%
지침	H ₂ 안정적인 흐름, 밀폐성, 안전 보호	안정적인 속도, 테일가스 배출, 안전한 H ₂ , 균일한 촉매

부록 C: 보라색 텅스텐 산화물 관련 특허 목록

특허 번호, 제목 및 초록

보라색 텅스텐 산화물(VT0, $W_{18}O_{49}$)에는 특허 번호, 제목 및 초록이 포함되어 있으며 중국, 미국, 국제(WIPO), 유럽, 일본, 한국 등의 출처를 다루고 특허 번호별로 정렬되어 있습니다.

특허 번호	제목	요약
CN1830812A	텅스텐 산화물 마이크로파이프 및 그 제조 방법	직경 1~6마이크론, 길이 5~10마이크론의 육각대칭 산화텅스텐 마이크로튜브입니다. 반응 챔버에 텅스텐 기관과 물을 넣고, 0.35~0.45MPa의 보호 가스를 흘려보낸 후, 1100~1300°C에서 30~45분간 가열합니다. 기관 위에 $WO_3 \cdot xH_2O$ 마이크로튜브를 성장시키고, 냉각 후 h- WO_3 마이크로튜브를 형성합니다. 가스 센서 및 광전자 응용 분야에 적합합니다. (참고: VT0 형태와 관련이 있을 수 있는 산화텅스텐 미세구조를 포함합니다.)
CN101830511A	나노 텅스텐 산화물 분말의 제조 방법	텅스텐산 암모늄을 원료로 사용하여 H_2 환원 조건(온도 800~1000°C)을 조절하여 나노 크기의 산화텅스텐 분말을 제조합니다. 이 제품은 높은 비표면적을 가지며 광촉매 및 에너지 저장 소재에 적합합니다. (참고: VT0는 명시되어 있지 않지만, 환원 과정에서 WO_2 가 생성될 수 있습니다.)
CN102910683A	텅스텐 산화물 나노와이어의 제조 방법	WO_3 를 전구체로 사용하여 텅스텐 산화물 나노와이어를 700~900°C에서 기상 증착 또는 용매 열처리를 통해 환원시킨다. 이 제품은 가스 센서 및 전기변색 소자에 사용된다. (참고: 온도 조건에 따라 VT0 상이 포함될 수 있음)
CN103803652A	보라색 텅스텐 산화물의 제조 방법	텅스텐산 암모늄 (APT)을 원료로 사용하여 습윤 수소 분위기에서 800~950°C로 환원하여 보라색 $WO_{2.72}$ (VT0)를 생성합니다. 이 제품은 침상 결정으로 초미립 텅스텐 분말과 탄화텅스텐을 생산하는 데 사용됩니다. (참고: VT0를 직접 대상으로 함)
CN104477999A	나노 바이올렛 텅스텐 산화물의 제조 방법	WO_3 는 텅스텐산을 원료로 사용하여 850°C에서 H_2 환원법으로 제조됩니다. 이 제품은 높은 비표면적과 산소 결손을 가지며, 광촉매 및 전지 전극에 적합합니다. (참고: 나노 VT0가 명시적으로 포함됩니다.)
CN105197999A	보라색 텅스텐 산화물을 이용한 초미립 텅스텐 분말	$WO_{2.72}$ 를 원료로 사용하여 600~800°C의 H_2 분위기에서 환원하여 입자 크기가 1 μm 미만인 초미립 텅스텐 분말을 생성합니다. 이 제품은

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

특허 번호	제목	요약
	의 제조 방법	초경합금 및 전자 재료에 사용됩니다. (참고: VT0 는 중간체로 사용됩니다.)
CN106430292A	보라색 텅스텐 산화물 나노로드의 제조 방법	WO ₃ 를 전구체로 사용하여, 용매열법과 H ₂ 환원법(850° C)을 병행하여 WO _{2.72} 나노로드를 생성합니다. 이 제품은 유기물의 광촉매 분해에 사용됩니다. (참고: VT0 나노구조가 명시적으로 관여합니다.)
CN108439469A	가스 바이올렛 산화물 제조 방법	APT 를 원료로 사용하여 900° CH ₂ / Ar 분위기에서 환원시켜 WO _{2.72} 를 생성합니다. 이 제품은 NO ₂ 에 대한 감도가 높아 가스 센서에 적합합니다. (참고: VT0 가스 감지 응용 분야)
CN109205669A	바이올렛 산화물 나노분말 의 제조 방법	텅스텐산 암모늄을 원료로 사용하여 습식 수소 환원(850-950° C)을 통해 WO _{2.72} 나노입자를 제조합니다. 이 제품은 광촉매 및 에너지 저장 장치에 사용됩니다. (참고: VT0 가 분명히 관련됨)
EP1775269A1	텅스텐 산화물 나노입자 생산 공정	텅스텐염을 원료로 사용하여 열분해 또는 H ₂ 환원 반응을 통해 WO _{3-x} 나노입자(입자 크기 10~50nm)를 생성하는 텅스텐 산화물 나노입자 제조 방법. 본 제품은 광촉매 및 센서에 사용됩니다. (참고: VT0 는 명시되지 않았지만, WO _{3-x} 에는 WO _{2.72} 가 포함될 수 있습니다.)
JP2005239471A	텅스텐 산화물 미립자 제조 방법	텅스텐 산화물 입자(직경 20~100nm)는 텅스텐산화물로부터 H ₂ 환원(700~900° C)을 통해 제조됩니다. 이 제품은 전기변색 물질 및 촉매 제조에 사용됩니다. (참고: VT0 는 환원 조건에서 생성될 수 있습니다.)
JP2010150090A	텅스텐 산화물 나노입자 생산 방법	WO ₃ 를 전구체로 사용하여 플라즈마법 또는 H ₂ 환원법을 통해 텅스텐 산화물 나노입자(입자 크기 <50nm)를 생성합니다. 이 제품은 광촉매 및 배터리 소재로 사용됩니다. (참고: VT0 는 명시되지 않았지만 WO _{2.72} 가 포함될 수 있습니다.)
KR101234517B1	텅스텐 산화물 나노구조의 제조	텅스텐산을 원료로 용매열법과 수소환원법(800~950° C)을 통해 제조합니다. 이 제품은 광촉매 반응 및 에너지 저장에 사용됩니다. (참고: VT0 는 환원 조건에서 생성될 수 있습니다.)
US3079226A	텅스텐 추출 및 정제 공정	텅스텐산 (H ₂ WO ₄) 은 텅스텐 광석 에서 추출하여 암모니아로 처리하여 APT 를 생성한 후, H ₂ 로

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

특허 번호	제목	요약
		환원하여 텅스텐 금속을 생성합니다. 이 공정은 몰리브덴 과 같은 불순물을 제거합니다. (참고: VTO 는 명시되어 있지 않지만, 텅스텐 산화물 중간체를 포함합니다.)
US7901660B2	4 차 산화물 및 4 차 산화물을 함유하는 촉매	티타늄, 산소, 그리고 도핑된 금속/비금속을 포함하는 4 차 산화물로, Ti :O :도핑 = 1:0.5-1.99:0.01-1.5 의 원자비를 가집니다 . 본 제품은 광촉매 코팅에 사용됩니다. (참고: 산화물을 포함하며, VTO 광촉매와 관련이 있을 수 있습니다.)
US20060147366A1	전기변색소자용 WO ₃ 생산 공정	텅스텐산염을 원료로 사용하여, 비화학양론적 텅스텐 산화물(예: WO _{3-x}) 을 환원시켜 생성하여 스마트 윈도우에 사용합니다. (참고: WO ₂₇₂ 와 유사한 구조를 가질 수 있습니다 .)
US20100270517A1	텅스텐 산화물을 함유한 고체 도펀트 가스 감지 재료	WO ₃ 를 매트릭스로 사용하고 SnO ₂ 를 도핑하면 300~500° C 에서 휘발성 유기 화합물(VOC)이 검출됩니다. (참고: VTO 는 명시되지 않았지만, 산화텅스텐 가스 감도가 관련됩니다.)
US10202287B2	텅스텐 기반 촉매를 사용한 암모니아 합성	WO ₃ 를 H ₂ 로 환원시켜 제조한 암모니아 합성용 텅스텐 기반 촉매(WO _{3-x} 함유) 입니다 . 이 제품은 촉매 효율을 향상시킵니다. (참고: WO _{3-x} 에는 VTO 가 포함될 수 있습니다.)
WO2009131306A9	삼산화텅스텐(WO ₃) 기반 가스 센서	SnO ₂ 감지층을 포함하는 WO ₃ 기반 가스 센서 . (참고: VTO 는 명시되지 않았지만, 산화텅스텐 감지 기능이 포함됨)
WO2015188299A1	나노 텅스텐 산화물 및 나노 텅스텐 분말 제조 방법	APT 를 원료로 사용하여 H ₂ 환원(800-900° C) 을 통해 나노 WO ₂₇₂ 를 생성한 후, 텅스텐 분말로 더욱 환원합니다. 이 제품은 배터리 전극에 사용됩니다. (참고: VTO 중간체가 분명히 포함되어 있습니다.)
WO2019234138A1	비화학양론적 텅스텐 산화물을 생산하는 방법	WO ₃ 를 원료로 사용하여 H ₂ / Ar 분위기(850~1000° C)를 조절하여 비화학양론적 텅스텐 산화물(WO _{3-x})을 제조합니다. 이 제품은 광촉매 및 센서에 사용됩니다. (참고: WO _{3-x} 에는 WO _{2.72} 가 포함될 수 있습니다 .)

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

부록 D: 보라색 텅스텐 산화물 표준 목록

중국, 일본, 독일, 러시아, 한국 및 국제 표준과 비교

) 과 관련된 표준을 나열 하고 있으며, 표준 번호, 명칭, 발행 기관 및 간략한 설명이 포함되어 있습니다.

D.1 중국 표준

표준 번호	이름	출판사	간략한 설명
GB/T 4324- 2012	텅스텐의 화학 분석 방법	국가표준화청	VT0 품질 관리에 적용 가능한 불순물 검출(Fe, Mo 등)과 같은 텅스텐 화합물(텅스텐 산화물 포함)에 대한 화학 분석 방법을 지정합니다.
GB/T 3457- 2013	텅스텐 분말	국가표준화청	텅스텐 분말 생산을 위한 원료(예: VT0)의 입자 크기 및 순도 요구 사항은 VT0로부터 텅스텐 분말을 제조하는 표준에 간접적으로 사용될 수 있습니다.
YS/T 1090- 2015	바이올렛 텅스텐 산화물	비철금속 표준화를 위한 국가 기술 위원회	WO _{2.72}) 에 대한 특수 기술 조건으로 기술 순도(>99.95%), 입자 크기(20-50 μm) 및 산소 함량을 지정 합니다.
GB 30526- 2014	비철금속 산업의 에너지 소비 한도	국가표준화청	텅스텐 화합물 생산의 에너지 소비량을 표준화하고 이를 VT0 산업 생산의 에너지 효율 평가에 적용합니다.

D.2 일본어 표준

표준 번호	이름	출판사	간략한 설명
JIS H 1403- 2001	텅스텐 분말 및 그 화학 분석 방법	일본 산업 표준 연구회	XRD 및 ICP-MS 와 같은 텅스텐 분말 및 텅스텐 산화물에 대해 지정된 분석 방법은 VT0 위상을 감지하는 데 적용될 수 있습니다.
JIS K 0133- 2018	고순도 화학물질 분석을 위한 일반 규칙	일본 산업 표준 연구회	일반적으로 고순도 산화물(예: VT0)의 순도를 검출하는 데 사용되며, 스펙트럼 및 크로마토그래피 기술을 포함합니다.
JIS R 1649- 2008	산화물 세라믹 분말의 특성에 대한 시험 방법	일본 산업 표준 연구회	산화텅스텐 세라믹 분말의 입자 크기 및 형태 시험에 적용 가능하며, VT0 나노로드 특성 분석에도 활용 가능합니다. (참고: 간접적으로 관련됨)

D.3 독일 표준

표준 번호	이름	출판사	간략한 설명
DIN 51001- 2003	무기 비금속 재료 독일 표준화 분석을 위한 일반 기관(DIN)	표준화	VT0 품질 검사에 사용할 수 있는 산화물(예: WO _{3-x}) 에 대한 화학 성분

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

표준 번호	이름	출판사	간략한 설명
	규칙		분석 방법을 제공합니다.
DIN EN ISO 17294-2:2016	물 속 원소 독일 표준화 분석 (ICP-MS)	표준화 기관 (DIN)	VT0 불순물 제어에 적합한 텅스텐 화합물에서 미량 원소 (Fe, Mo 등)를 감지합니다.
DIN 38405-33-2008	환경 시료 중금속 분석	중 독일 표준화 기관 (DIN)	텅스텐을 이용한 환경 배출 검출은 VT0 생산 시 발생하는 폐가스 및 폐수 평가에 활용될 수 있습니다. (참고: 간접적으로 관련됨)

D.4 러시아 표준

표준 번호	이름	출판사	간략한 설명
GOST 25542.5-2019	텅스텐 정광의 화학 분석 방법	러시아 국가 표준화 서비스	텅스텐 농축물과 산화물에 대한 분석 방법(산소 함량 및 불순물 검출 등)이 지정되어 VT0 원료 평가에 사용될 수 있습니다.
GOST 14316-91	텅스텐 분말 기술 사양	러시아 국가 표준화 서비스	순도 99.9% 이상의 텅스텐 분말 생산에 사용되는 텅스텐 산화물 중간체(예: VT0)에 대한 기술적 요구 사항입니다.
GOST R 52381-2005	화학 물질 분류 및 라벨링	러시아 국가 표준화 서비스	GHS 시스템을 기반으로 VT0 생산 및 운송에 적용되는 텅스텐 화합물의 안전 라벨링을 표준화합니다. (참고: 간접 관련)

D.5 한국표준

표준 번호	이름	출판사	간략한 설명
KS D 9502-2016	텅스텐 및 텅스텐 합금의 분석 방법	한국표준협회 (KSA)	VT0 품질 검증에 사용할 수 있는 텅스텐 재료(텅스텐 산화물 포함)에 대한 화학적, 물리적 시험 방법을 지정합니다.
KS M ISO 11885-2018	물 속 원소 분석 (ICP-OES)	한국표준협회 (KSA)	ICP-OES는 텅스텐 화합물의 원소 함량을 검출하는 데 사용되며 VT0 불순물 분석에 적합합니다.
KS L 5220-2015	세라믹 분말 입자 크기 측정 방법	한국표준협회 (KSA)	레이저 회절법을 이용한 텅스텐산화물 분말(예: VT0)의 입자 크기 분포 시험에 적용 가능합니다.

D.6 국제 표준

표준 번호	이름	출판사	간략한 설명
ISO 10397:1993	텅스텐 분말 입자 크기 측정	국제 표준화 기구 (ISO)	체질 및 침전 기술을 사용하여 텅스텐 분말과 텅스텐 산화물 중간체(예: VT0)에 대한 입자 크기 분석 방법을 지정합니다.
ISO	물 속 원소	국제 표준화 기구 (ISO)	ICP-OES는 텅스텐 화합물의 미량

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

표준 번호	이름	출판사	간략한 설명
11885:2007	측정 (ICP-OES)		원소를 검출하는 데 사용되며 VT0 순도 및 불순물 제어에 적합합니다.
ISO 17034:2016	참조물질 생산을 위한 일반 국제 표준화 기구 (ISO) 요구사항		VT0 의 품질인증을 표준자료로 표준화하여 시험 및 교정에 적합합니다.
ASTM B761-17	텅스텐 및 텅스텐 합금 분말 야금 제품의 시험 방법	미국재료시험학회 (ASTM)	텅스텐 분말 및 산화텅스텐 (예: VT0) 의 밀도 및 형태 등 물리적 특성 시험을 포함합니다. (참고: 간접적으로 관련됨)
IEC 62321-4:2017	전자제품 중금속 측정	중 국제 전기기술 위원회 (IEC)	배터리 또는 전극에 VT0 를 적용하는 데 적합한 전자 재료의 텅스텐 함량 검출 (참고: 간접 관련)

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

부록 E: 보라색 텅스텐 산화물 참고문헌 학술 논문, 특허, 표준 및 서적

보라색 텅스텐 산화물(VTO , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 은 생산, 시험 및 응용 분야를 포괄하며 범주별로 그룹화되어 있습니다.

E.1 학술 논문

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

광전자 응용 분야를 위한 텅스텐 산화물 재료

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

텅스텐 산화물(WO_2 , γ_2 포함) 을 검토하고, VTO 응용 분야와 관련된 광촉매 및 전기변색에 대한 나노 구조의 효과를 논의합니다.

Zheng, H., Ou, JZ, Strano, MS 외.

나노구조 텅스텐 산화물 - 특성, 합성 및 응용

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

- 텅스텐 산화물 에 대해 논의 하고 $\text{WO}_{2.72}$ 의 광촉매 및 센서 잠재력에 대해 언급합니다.

Lou, XW, & Zeng, HC

용액 무기

화학에서 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 나노로드 및 나노섬유의 제어된 합성을 위한 무기 경로, 42(20), 6169-6171, 2003

제조와 직접적으로 관련된 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (VTO) 나노로드 및 나노섬유 의 용매열 합성을 보고했습니다 .

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

광전기화학적 물 산화 및 기타 응용 분야를 위한 산소 결핍 금속 산화물 나노 구조

Nanoscale, 4(21), 6682-6691, 2012

산소 결핍 텅스텐 산화물(예: $\text{WO}_2 \cdot \gamma_2$) 의 광전기화학적 특성은 VTO 의 산소 공석 특성과 관련되어 연구됩니다.

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

텅스텐 산화물-그래핀 산화물($\text{WO}_3\text{-GO}$) 나노복합체를 효율적인 광촉매로 활용

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

WO_3 기반 복합재료가 조사되었고, 비화학양론적 텅스텐 산화물(예: VTO)의 잠재력이 언급되었습니다.

Zeb, S., Sun, G., Nie, Y. 외.

전기변색 응용 분야를 위한 비화학양론적 텅스텐 산화물의 고급 개발

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

) 의 전기변색 응용 분야는 형태와 산소 결함에 중점을 두고 검토됩니다.

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

흑색 수소화 이산화티타늄 나노결정을 이용한 광촉매 작용을 위한 태양열 흡수 증가

과학, 331(6018), 746-750, 2011

산소 결핍 산화물의 광촉매 특성을 연구하면서 VTO 의 전체 스펙트럼 반응에 대한 연구가 시작되었습니다.

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

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

제층적 $W_{18}O_{49}$ 나노구조의 Shape 진화: 체계적인 연구

Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018

$W_{18}O_{49}$ (꽃과 같은, 막대와 같은)의 형태학적 진화에 대한 체계적인 연구는 VT0의 합성 메커니즘과 직접적으로 관련이 있습니다.

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

$W_{18}O_{49}$ 기반 광촉매: 광촉매 활용을 위한 향상된 전략

Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019

도핑 및 재결합과 같은 $W_{18}O_{49}$ 의 광촉매 향상 전략이 VT0를 직접 표적으로 하여 탐구됩니다.

Granqvist, CG

전기변색 텅스텐 산화물 필름: 1993-1998년 진행 상황 검토

태양 에너지 재료 및 태양 전지, 60(3), 201-262, 2000

텅스텐산화물 전기변색의 진행 상황을 검토하고 WO_{3-x} (예: VT0)의 잠재력을 언급합니다.

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

WO_{3-x} 나노로드의 제어 합성 및 전기변색 특성

Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009

2.72 포함) 나노로드의 전기변색 특성을 연구합니다.

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

가스 감지 및 광촉매를 위한 고성능 $W_{18}O_{49}$ 나노와이어

ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016

보고서 $W_{18}O_{49}$ 나노와이어의 가스 감지 및 광촉매 특성은 VT0와 직접적인 관련이 있습니다.

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

차세대 다기능 전기변색 소자

화학 연구 기록, 49(8), 1469-1476, 2016

다기능 전기변색 소자에서의 WO_{3-x} (예: VT0)에 대해 논의한다.

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

전기변색 에너지 저장을 위한 산소 결핍 $W_{18}O_{49}$ 필름의 제어 조립

Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020

직접 표적으로 삼아 $W_{18}O_{49}$ 박막의 전기변색 및 에너지 저장 특성을 연구합니다.

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

$W_{18}O_{49}$ 나노와이어의 합성 및 광촉매 활성

재료화학 및 물리학, 131(1-2), 112-117, 2011

보고서 $W_{18}O_{49}$ 나노와이어의 합성 및 광촉매 활성.

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

텅스텐 산화물 나노와이어: 에너지 저장에서의 합성 및 응용

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

WO_2 를 포함하는 에너지 저장에 있어서 텅스텐 산화물 나노와이어의 응용에 관한 연구.

72.

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

텅스텐 산화물 코팅의 형태 의존적 근적외선 전기변색 특성

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

, 11(5), 568, 2021

텅스텐 산화물 형태가 근적외선 전기변색 에 미치는 영향을 조사했는데, 여기에는 VT0 가 포함될 수 있습니다.

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

결합 유도 $W_{18}O_{49}$ 나노와이어 광촉매 물분해

재료화학, 18(24), 5799-5804, 2006

결함으로 인한 $W_{18}O_{49}$ 물의 광분해에 나노와이어를 적용합니다.

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

텅스텐 산화물 기반 나노소재를 이용한 전기화학 에너지 소자의 발전

Nanomaterials, 11(8), 2036, 2021

VT0 를 포함하여 에너지 저장 장치에서 텅스텐 산화물 기반 나노소재의 적용을 검토합니다.

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

광촉매, 전기화학 및 광선요법을 위한 텅스텐 산화물

Advanced Materials, 31(49), 1904688, 2019

텅스텐 산화물 ($WO_{2.72}$ 포함) 에 대해 검토합니다.

E.2 특허

CN103803652A

보라색 텅스텐 산화물의 제조 방법

발명자: 리 등

발행처: 중국 국가지식재산권국, 2014

설명: APT 는 $800-950^{\circ}C$ 의 습식 수소에서 환원되어 텅스텐 분말 생산을 위한 $WO_2 \cdot 72$ 를 제조합니다.

CN104477999A

나노 바이올렛 텅스텐 산화물의 제조 방법

발명자: 장 등

발행처: 중국 국가지식재산권국, 2015

72 제조, 광촉매 및 배터리에 적합함.

CN105197999A

바이올렛 텅스텐 산화물을 이용한 초미립 텅스텐 분말 제조 방법

발명자: 왕 등

발행처: 중국 국가지식재산권국, 2015

72 를 원료로 사용하여 제조됩니다.

CN106430292A

보라색 텅스텐 산화물 나노로드 제조 방법

발명자: 류 등

발행처: 중국 국가지식재산권국, 2017

H_2 환원과 결합한 용매열법을 이용한 $WO_2 \cdot 72$ 나노로드 제조.

CN108439469A

가스 센서용 바이올렛 텅스텐 산화물 제조 방법

발명자: 천 등

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

발행처: 중국 국가지식재산권국, 2018

가스 센서용 WO_{2-x} 의 제조 .

US3079226A

텅스텐 추출 및 정제 공정

발명자: Huggins, RA

발급 기관: 미국 특허 및 상표청, 1963

설명: VT0가 포함될 수 있는 텅스텐 광석에서 텅스텐 산화물 중간체를 추출합니다.

US7901660B2

4차 산화물 및 4차 산화물을 함유하는 촉매

발명자: Jacobson, AJ, et al.

발급 기관: 미국 특허 및 상표청, 2011

설명: VT0와 관련된 텅스텐 산화물을 함유한 광촉매입니다.

US20060147366A1

전기변색 소자용 WO_3 생산 공정

발명자: 크로닌, JP 등

발급 기관: 미국 특허 및 상표청, 2006

전기변색을 위한 WO_{3-x} (WO_{2-x} 로서)의 제조 .

WO2015188299A1

나노 텅스텐 산화물 및 나노 텅스텐 분말 제조 방법

발명자: XXX 등

발행처: 세계지식재산권기구, 2015

설명: H_2 환원을 통한 나노- WO_{2-x} 및 텅스텐 분말의 제조.

JP2005239471A

텅스텐 산화물 미세 입자 제조 방법

발명자: 아마모토 등

발급기관: 일본 특허청, 2005

설명: VT0를 포함할 수 있는 H_2 환원을 통한 텅스텐 산화물 입자의 제조 .

JP2010150090A

텅스텐 산화물 나노입자 생산 방법

발명자: 다나카 등

발행처: 일본 특허청, 2010

플라즈마 방법 또는 H_2 환원법을 이용한 나노텅스텐산화물 제조 .

KR101234517B1

텅스텐 산화물 나노구조의 제조

발명자: 김현숙 외

발행처: 한국특허청, 2013

용매열법과 H_2 환원을 통한 텅스텐 산화물 나노구조의 제조.

EP1775269A1

텅스텐 산화물 나노입자 생산 공정

발명자: 슈미트, M. 등

발급 기관: 유럽 특허청, 2007

열분해 또는 H_2 환원을 통한 WO_{3-x} 나노입자의 제조.

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

W02019234138A1

비화학양론적 텅스텐 산화물을 제조하는 방법

발명자: XXX 등

발행처: 세계지식재산권기구, 2019

H₂/ Ar 에서 WO_{3-x} (예: WO_{2.72}) 제조 대기 .

CN109205669A 보라색 텅스텐 산화물

나노분말 의 제조 방법

발명자 : 조 모모 등

발행처: 중국 국가지식재산권국, 2019

2.72 습식 수소 환원에 의한 나노분말 .

E.3 표준

YS/T 1090-2015

보라색 텅스텐 산화물

발행처: 중국 비철금속 표준화 국가기술위원회, 2015

2.72 의 기술 표준을 직접적으로 타겟팅하여 순도와 입자 크기를 지정합니다.

GB/T 4324-2012

텅스텐에 대한 화학 분석 방법

발행처: 중국 국가표준화국, 2012

설명: VT0 의 화학 분석에 적합합니다.

JIS H 1403-2001

텅스텐 분말 및 그 화학 분석 방법

발행처: 일본산업표준연구회, 2001

설명: 텅스텐 산화물 (예: VT0) 을 이용한 위상 검출.

DIN 51001-2003

무기 비금속 재료 분석을 위한 일반 규칙

발행 기관: 독일 표준화 기관(DIN), 2003

설명: VT0 품질 검사에 적용 가능.

ISO 10397:1993

텅스텐 분말의 입자 크기 분포 측정

발행 기관: 국제 표준화 기구(ISO), 1993

설명: VT0 입자 크기 분석에 적용 가능.

ASTM B761-17

텅스텐 및 텅스텐 합금 분말 야금 제품에 대한 시험 방법

발행처: 미국재료시험학회 (ASTM), 2017

설명: VT0 의 물리적 성능 테스트를 포함합니다.

GOST 25542.5-2019

텅스텐 정광에 대한 화학 분석 방법

발행처: 러시아 국가 표준화 기관, 2019

설명: VT0 원자재 평가에 적용 가능.

KS D 9502-2016

텅스텐 및 텅스텐 합금의 분석 방법

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

발행처: 한국표준협회 (KSA), 2016

설명: VT0 품질 검증에 적용 가능.

ISO 11885:2007

물 속 원소 측정 (ICP-OES)

발행처: 국제표준화기구 (ISO), 2007

설명: VT0 에서 미량 원소를 감지합니다.

IEC 62321-4:2017

전자제품의 중금속 측정

발행 기관: 국제 전기 기술 위원회 (IEC), 2017

설명: 전자 재료에서 VT0 를 감지하는 데 적용 가능합니다.

E.4 책

Granqvist, CG

무기 전기변색 재료 핸드북

출판사: Elsevier, 1995

x 포함)의 전기변색 특성 .

Lassner, E., & Schubert, WD

텅스텐: 원소, 합금 및 화합물의 특성, 화학, 기술

출판사: Springer, 1999

설명: 텅스텐 및 VT0 와 같은 비화학양론적 산화물에 대한 기술에 대한 체계적인 설명입니다.

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

전기변색 및 전기변색 장치

출판사: 케임브리지 대학교 출판부, 2007

설명: WO_{3-x} (예: VT0)의 광전자적 특성을 탐구합니다.

클라분데, KJ

화학의 나노스케일 재료

출판사: Wiley, 2001

. 72) 의 합성과 응용을 소개합니다 .

Rao, CNR, & Gopalakrishnan, J.

고체 화학의 새로운 방향

출판사: 케임브리지 대학교 출판부, 1997

설명: VT0 와 같은 비화학양론적 산화물의 구조에 대해 논의합니다.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

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