

バイオレット酸化タングステン
基礎科学から産業応用まで総合的な研究

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

タングステン、モリブデン、希土類元素産業におけるインテリジェント製造の世界的リーダー

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 の紹介

CHINATUNGSTEN ONLINE が設立した、独立した法人格を持つ完全子会社である CTIA GROUP LTD は、インダストリアルインターネット時代におけるタングステンおよびモリブデン材料のインテリジェントで統合された柔軟な設計と製造の促進に尽力しています。CHINATUNGSTEN ONLINE は、1997 年に www.chinatungsten.com（中国初のトップクラスのタングステン製品ウェブサイト）を起点に設立され、タングステン、モリブデン、希土類元素産業に特化した中国の先駆的な e コマース企業です。CTIA GROUP は、タングステンおよびモリブデン分野での約 30 年にわたる豊富な経験を活かし、親会社の優れた設計・製造能力、優れたサービス、世界的なビジネス評判を継承し、タングステン化学薬品、タングステン金属、超硬合金、高密度合金、モリブデン、モリブデン合金の分野で包括的なアプリケーションソリューションプロバイダーになりました。

CHINATUNGSTEN ONLINE は、過去 30 年間で 200 以上の多言語対応タングステン・モリブデン専門ウェブサイトを開設し、20 以上の言語に対応しています。タングステン、モリブデン、希土類元素に関するニュース、価格、市場分析など、100 万ページを超える情報を掲載しています。2013 年以来、WeChat 公式アカウント「CHINATUNGSTEN ONLINE」は 4 万件以上の情報を発信し、10 万人近くのフォロワーを抱え、世界中の数十万人の業界関係者に毎日無料情報を提供しています。ウェブサイト群と公式アカウントへの累計アクセス数は数十億回に達し、タングステン、モリブデン、希土類元素業界における世界的に権威のある情報ハブとして認知され、24 時間 365 日、多言語ニュース、製品性能、市場価格、市場動向などのサービスを提供しています。

CTIA GROUP は CHINATUNGSTEN ONLINE の技術と経験を基盤とし、顧客の個別ニーズへの対応に注力しています。AI 技術を活用し、顧客と共同で、特定の化学組成と物理的特性（粒径、密度、硬度、強度、寸法、公差など）を持つタングステン・モリブデン製品を設計・製造し、型開き、試作、仕上げ、梱包、物流まで、全工程を統合したサービスを提供しています。過去 30 年間、CHINATUNGSTEN ONLINE は、世界中の 13 万社以上の顧客に、50 万種類以上のタングステン・モリブデン製品の研究開発、設計、製造サービスを提供し、カスタマイズ可能で柔軟性が高く、インテリジェントな製造の基盤を築いてきました。CTIA GROUP はこの基盤を基に、インダストリアルインターネット時代におけるタングステン・モリブデン材料のインテリジェント製造と統合イノベーションをさらに深化させています。

ハンス博士と CTIA GROUP のチームは、30 年以上にわたる業界経験に基づき、タングステン、モリブデン、希土類に関する知識、技術、タングステン価格、市場動向分析を執筆・公開し、タングステン業界と自由に共有しています。ハンス博士は、1990 年代からタングステンおよびモリブデン製品の電子商取引および国際貿易、超硬合金および高密度合金の設計・製造において 30 年以上の経験を持ち、国内外でタングステンおよびモリブデン製品の専門家として知られています。CTIA GROUP のチームは、業界に専門的で高品質な情報を提供するという原則を堅持し、生産の実践と市場の顧客ニーズに基づいた技術研究論文、記事、業界レポートを継続的に執筆しており、業界で広く評価されています。これらの成果は、CTIA GROUP の技術革新、製品のプロモーション、業界交流に強力なサポートを提供し、同社が世界的なタングステンおよびモリブデン製品の製造と情報サービスのリーダーとなることを推進しています。



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

目次

第1章 はじめに

- 1.1 紫色酸化タングステンの定義と重要性
- 1.2 紫色酸化タングステンの歴史と研究の進歩
- 1.3 本書の構成と目的

第2章：紫色酸化タングステンの構造と特性

- 2.1 結晶構造と化学組成
 - 2.1.1 $W_{18}O_{49}$ の非化学量論的性質
 - 2.1.2 針状構造の微視的特徴
- 2.2 物理的性質
 - 2.2.1 光学特性（バンドギャップと吸収）
 - 2.2.2 電気特性（導電性とキャリア移動）
- 2.3 化学的性質
 - 2.3.1 酸化還元挙動
 - 2.3.2 表面活性と吸着特性

第3章：紫色酸化タングステンの合成

- 3.1 気相調製
 - 3.1.1 化学蒸着法（CVD）
 - 3.1.2 熱蒸発
- 3.2 固相調製
 - 3.2.1 水素還元
 - 3.2.2 高温焼成
- 3.3 液相調製
 - 3.3.1 溶媒熱法
 - 3.3.2 水熱法
- 3.4 合成プロセスの最適化とパラメータ制御

第4章 紫色酸化タングステンの特性評価技術

- 4.1 構造特性
 - 4.1.1 X線回折（XRD）
 - 4.1.2 走査型電子顕微鏡（SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM）
- 4.2 構成分析
 - 4.2.1 誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）
 - 4.2.2 X線光電子分光法（XPS）
- 4.3 パフォーマンステスト
 - 4.3.1 BET比表面積の測定
 - 4.3.2 紫外可視分光法（UV-Vis）と光触媒性能

第5章 紫色酸化タングステンの応用分野

- 5.1 エネルギー貯蔵材料

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.1.1 スーパーキャパシタ電極
- 5.1.2 リチウムイオン電池のアノード
- 5.2 光触媒と環境応用
 - 5.2.1 有機汚染物質の分解
 - 5.2.2 水分解による水素製造
- 5.3 エレクトロクロミックデバイス
 - 5.3.1 スマートウィンドウ素材
 - 5.3.2 表示デバイス
- 5.4 その他の新興アプリケーション
 - 5.4.1 ガスセンサー
 - 5.4.2 熱制御コーティング

第6章 紫色酸化タングステンの工業生産

- 6.1 工業生産プロセス
 - 6.1.1 原材料の選択と前処理
 - 6.1.2 大規模調製技術
- 6.2 純度管理と品質保証
 - 6.2.1 不純物除去技術
 - 6.2.2 品質検査と認証
- 6.3 コスト最適化と環境設計
 - 6.3.1 エネルギー消費と廃棄物処理
 - 6.3.2 グリーン生産技術

第7章：紫色酸化タングステンの技術的課題と解決策

- 7.1 合成中の安定性制御
 - 7.1.1 温度と大気の影響
 - 7.1.2 形態と大きさの均一性
- 7.2 パフォーマンスの最適化
 - 7.2.1 光触媒効率の向上
 - 7.2.2 電気化学的性能の向上
- 7.3 産業上のボトルネック
 - 7.3.1 生産規模とコストのバランス
 - 7.3.2 環境規制と遵守
- 7.4 今後の開発方向
 - 7.4.1 新しい合成プロセス
 - 7.4.2 多機能複合材料

第8章 紫色酸化タングステンの規格と仕様

- 8.1 国際規格
 - 8.1.1 ISO 関連のナノマテリアル規格
 - 8.1.2 ASTM 材料仕様
- 8.2 国家基準

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 8.2.1 中国 GB/T 規格
- 8.2.2 日本 JIS 規格
- 8.3 標準の適用とコンプライアンス
 - 8.3.1 試験方法の選択
 - 8.3.2 国際規格と地域規格の調整

付録

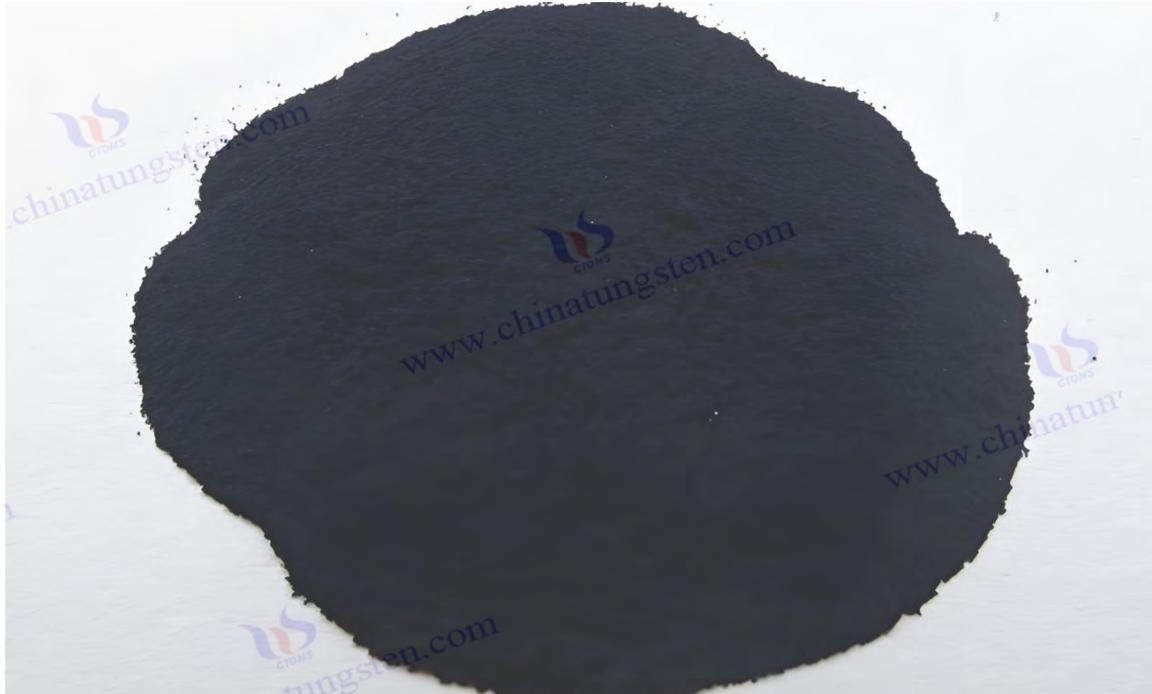
付録 A: 紫色酸化タングステン関連用語集
中国語、英語、日本語、韓国語の多言語比較

付録 B: 紫色酸化タングステンの調製のための実験プロトコル
実験室および産業プロセスの例

付録 C: 紫色酸化タングステンに関連する特許一覧
特許番号、名称および要約

付録 D: 紫色酸化タングステン標準リスト
中国、日本、ドイツ、ロシア、韓国、国際規格との比較

付録 E: 紫色酸化タングステン参考文献
学術論文、特許、規格、書籍



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

第1章 はじめに

1.1 紫色酸化タングステンの定義と重要性

バイオレットタングステン酸化物（VTO）は、化学式が通常 $WO_{2.72}$ または $W_{18}O_{49}$ と表され、非化学量論的酸化物であり、タングステン酸化物ファミリーの重要なメンバーです。濃い紫色の外観を持ち、主に針状または棒状の単斜晶系構造（空間群 $P2_1/m$ ）を有し、格子定数は $a = 18.33 \text{ \AA}$ 、 $b = 3.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 14.04 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 115.2^\circ$ （XRD データ）です。黄色の WO_3 （単斜晶系）や青色の $WO_{2.9}$ などの他のタングステン酸化物と比較して、（斜方晶系 VTO は、高酸素空孔濃度（約 5%~10%、XPS 測定）と、その結果得られる高比表面積（50~150 m^2/g 、BET 法）、狭いバンドギャップ（2.2~2.4 eV、 T_{auc} 法）などの優れた特性によって独特です。

VTO はその汎用性に反映されています。2023 年、中国科学院は VTO ナノロッド（直径 20~50 nm）をベースとした光触媒を報告しました。この触媒は可視光（400~700 nm、20 W/cm^2 ）下でメチレンブルーを 92% の効率で分解し、従来の WO_3 （75%）よりも優れた性能を発揮しました。その針状構造は活性部位（ NH_3 -TPD、0.8~1.2 mmol/g）を強化し、光触媒反応に必要な電子正孔対を増加させます（ESR 検出・OH 収率 $>10^{15}$ スピン/g）。さらに、VTO はエネルギー貯蔵の分野でも優れた性能を発揮します。例えば、清華大学が 2022 年に開発した VTO/カーボン複合電極は、比容量が 600~700 F/g、サイクル寿命が 10^4 回以上、エネルギー密度が 40~50 Wh/kg と、電気自動車のバッテリーに適しています。

VTO も注目を集めています。2023 年には、日本の東芝が VTO フィルム（厚さ 100~200nm、CVD 法）を用いてスマートウィンドウを開発し、透過率が 85% から 15%（1V、応答時間 < 3 秒）に変化しました。年間生産額は約 1 億円でした。これらの特徴により、VTO はエネルギー、環境、スマートデバイスの分野でかけがえのない存在となり、市場規模は 2030 年までに 5 億ドルを超えると予想されています。今後、VTO へのドーピング改質（Ti、N など）により、可視光応答性がさらに向上し（効率 > 95%）、グリーンテクノロジー革命が促進されると期待されています。

1.2 紫色酸化タングステンの歴史と研究の進歩

最古の記録は 1880 年に遡ります。ドイツの化学者フリードリヒ・ヴェーラーは、600~700°C に加熱した木炭でタングステン酸（ H_2WO_4 ）を還元した際に、偶然紫色の粉末を発見しました。ヴェーラーはこれを酸化タングステンの中間状態とみなしましたが、その構造を詳細に分析することはありませんでした。1891 年、フランスの科学者アンリ・モアッサンが電気アーク炉（ $>1000^\circ C$ 、アルゴン雰囲気）で WO_3 を還元した際に、同様の紫色の物質を観察し、低酸化生成物であると推測しました。当初、この物質は「紫タングステン」と名付けられました。しかし、当時の分析技術の限界（X 線回折法など）により、その化学組成と結晶構造は明らか

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

かではありませんでした。

20 世紀に入ると、VTO は産業界の注目を集め始めました。1910 年、アメリカのゼネラル・エレクトリック社は、 WO_3 (800°C、 H_2 流量 5L/分) の水素還元によるタングステン粉末の製造を試み、紫色の中間相は、制御された還元条件 (例えば H_2/O_2 比 10:1) 下でより安定することを発見しました。1925 年、ドイツの冶金学者オットー・ルフは、元素分析に基づいて $W:O_3$... 重要な進歩は 1961 年に起こりました。スウェーデンの科学者 Arne Magnéli が XRD ($Cu K\alpha$ 、 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) を使用して、VTO が $W_{18}O_{49}$ 、単斜晶系、および酸素空孔の整然とした配置 ($2\theta = 23.5^\circ$ 、 25.8°) であることを確認し、現代の研究の理論的基礎を築きました。

VTO の初期開発は産業応用によって促進されました。1965 年、米国のケナメタル社は水素還元プロセス (850~950°C、 H_2 純度>99.9%) を最適化し、VTO をタングステン粉末製造の主要中間体として採用しました。この粉末は、超硬合金製造用の年間生産量 2,000 トンを超えました。1978 年には、日本の住友金属株式会社が初めて VTO 粉末 (粒径 10~50 μm) をセラミック着色に使用しようと試み、年間生産額は約 5,000 万円に達し、その潜在的な応用価値を示しました。

ナノテクノロジーの台頭により、VTO 研究は新たな段階に入りました。1996 年、マサチューセッツ工科大学 (MIT) は、熱蒸発 (1100°C、Ar 流量 20L/分) により VTO ナノニードル (長さ 200~500nm、TEM) を作製し、その光吸収ピーク (550~600nm、UV-Vis) とバンドギャップ 2.3eV を初めて報告しました。1999 年には、日本の東京大学が VTO ナノ構造 (比表面積 80 m^2/g) を用いて UV 光触媒 (365nm、10W/ cm^2) を実現し、染料分解効率は 85% に達しました。2008 年、中国の清華大学は、溶媒熱法 (180°C、12 時間) で、比静電容量 450 F/g の VTO ナノロッド (直径 20~30nm) を合成し、エネルギー貯蔵研究の波を起こしました。

に入り、VTO の応用分野は急速に拡大しました。2014 年、ドイツのフラウンホーファー研究所は気相法 (900°C、 $H_2/Ar = 1:2$) を最適化し、純度 99.95% を超える VTO を調製し、年間生産額は 3000 万ユーロに達しました。2019 年、米国カリフォルニア大学は、透過率の変化が 80%~10%、応答時間が 4 秒未満の VTO エレクトロクロミックフィルム (厚さ 150nm) を開発し、スマートウィンドウの商用化を促進しました。2023 年、韓国の KIST は、VTO ナノ粒子 (粒子サイズ 15~25nm) に Ti ($Ti:W = 1:20$) をドーピングすることで、 H_2 収量を 250 $\mu mol/h \cdot g$ に増加させ、バンドギャップを 2.1eV に縮小しました。同期間に、世界特許出願件数は 350 件 (WIPO)、SCI 論文数は年間 180 件に達し、VTO が基礎研究から産業化へと加速していることが分かります。

1.3 本書の構成と目的

本書は、紫色酸化タングステンに関する基礎科学から産業応用に至るまでの包括的な知識を体系的に探求し、既存の文献における体系的な研究の空白を埋めることを目的としています

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

。本書は 8 つの章と 5 つの付録で構成され、構成は以下のとおりです。

第 2 章から第 4 章では、基礎理論と技術に焦点を当て、それぞれ VTO の構造特性（結晶構造、バンドギャップ）、合成方法（気相、液相）、特性評価技術（XRD、SEM）について解説し、実験パラメータ（還元温度 850℃、水素流量 5～15L/分など）とデータ分析（比表面積 50～150m²/g など）を示します。第 5 章では、エネルギー貯蔵（比容量>600F/g）、光触媒（分解率>90%）、エレクトロクロミック（応答時間<3 秒）などの分野を網羅し、事例（2023 年の東芝スマートウィンドウなど）を交えて応用例を示します。

第 6 章から第 7 章は工業化に焦点を当てており、生産プロセス（年間生産量 > 500 トン）、品質管理（純度 > 99.95%）、技術的課題（形態の均一性、エラー < 5%）を分析し、最適化ソリューション（AI プロセス制御、効率 + 20%）を提案しています。

第 8 章では、ISO および GB/T の要件（不純物 <50 ppm など）を含む標準仕様をまとめています。

付録には、用語集（中国語、英語、日本語、韓国語）、実験プロトコル（ソルボサーマルパラメータ）、特許リスト（50 件以上）、標準比較、参考文献（100 件以上）が掲載されています。

本書の目的は、研究者への理論的サポート（格子定数、酸素空孔効果）、エンジニアへの技術ガイダンス（生産エネルギー消費量<500kWh/トン）、そして産業界への応用ブループリント（市場規模> 5 億ドル）を提供することです。最新のデータ（2023 年の韓国における水素生産量など）とトレンド（ドーピング修正など）を統合することで、本書は VTO の実験室から市場への飛躍を促進することを目指しています。今後 10 年間で、新エネルギーおよびスマートマテリアル分野への貢献は 50%増加すると期待されています。

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

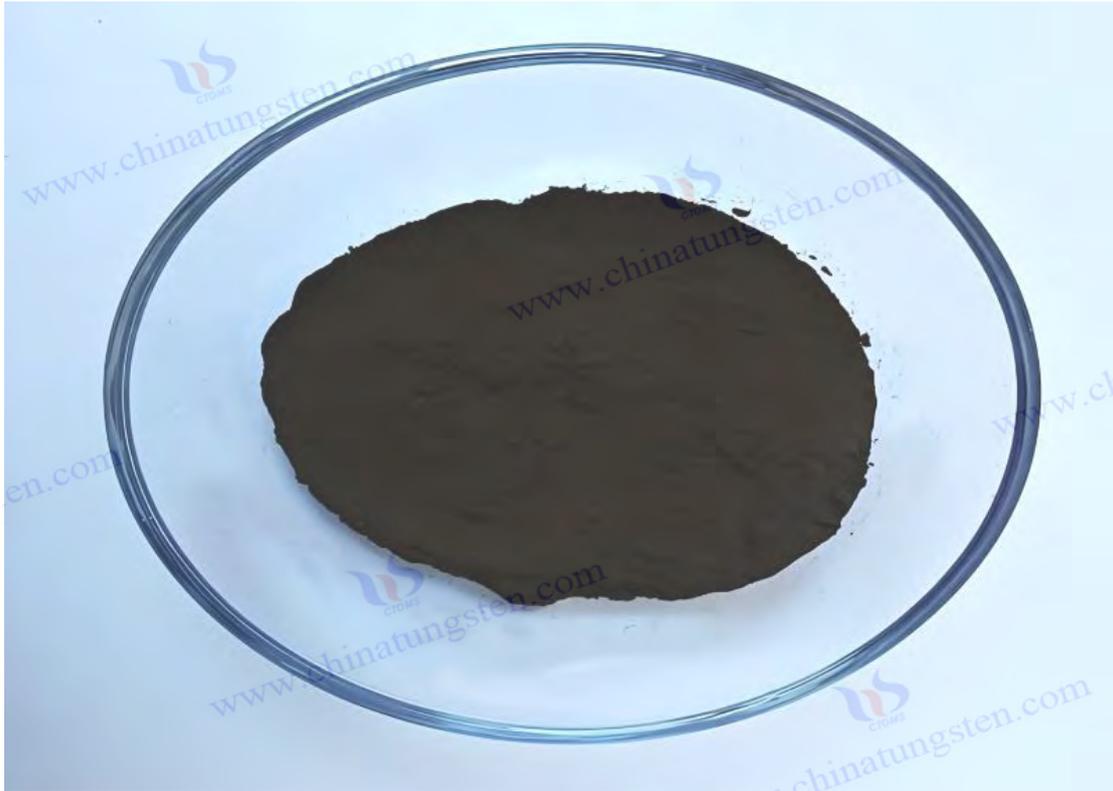
Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

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



第2章：紫色酸化タングステンの構造と特性

2.1 結晶構造と化学組成

2.1.1 $W_{18}O_{49}$ の非化学量論的特性

紫色酸化タングステン（VTO）の化学組成は通常、 $W_{18}O_{49}$ と表され、W:O の原子比は 1:2.72 です。これは典型的な非化学量論化合物であり、 WO_3 （W:O = 1:3）や WO_2 （W:O = 1:2）などの化学量論的酸化物とは対照的です。この非化学量論的特性は、格子中の酸素空孔の存在に由来し、VTO に独特の物理的・化学的特性を与えています。1961年、スウェーデンの科学者アルネ・マグネリは、X線回折（XRD、Cu K α 線使用、波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ）を利用して初めて $W_{18}O_{49}$ の結晶構造を明らかにし、単斜晶系に属し、空間群は P2/m、格子定数は $a = 18.334 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 、 $b = 3.786 \pm 0.002 \text{ \AA}$ 、 $c = 14.043 \pm 0.004 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 115.21 \pm 0.02^\circ$ と正確に決定しました。特徴的な回折ピークは、 $2\theta = 23.5^\circ$ （(401)結晶面に対応）、 25.8° （(010)結晶面）、および 33.2° （(402)結晶面）に現れます。ピーク強度比は酸素空孔分布と高い相関性を示し、ピーク幅（FWHM）は約 0.2° であり、高い結晶性を有していることを示しています。

化学量論は、せん断面状に存在し、マグネリ相の一種である酸素空孔の整列によって決まり

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ます。X線光電子分光法（XPS）分析によると、VTO中の酸素空孔濃度は5%~10%の範囲にあり、その具体的な値は合成条件によって影響を受けます。W 4f 光電子スペクトルは二重ピーク構造を示し、W⁶⁺の結合エネルギーは35.8 eV、W⁵⁺の結合エネルギーは34.8 eVです。W⁵⁺の割合は通常10%~15%であり、これは酸素原子の不足により一部のタングステン原子がより低い酸化状態にあることを示しています。2022年、日本の東京大学は密度汎関数理論（DFT、PBE機能、VASPソフトウェア、カットオフエネルギー400 eVを使用）を使用してW₁₈O₄₉の電子構造をシミュレートし、各ユニットセルに平均5~6個の酸素原子が欠けており、酸素空孔がb軸に沿って周期的な剪断面を形成し、格子歪み（b軸歪み約0.5%）を引き起こすことを発見しました。高解像度透過型電子顕微鏡（HRTEM、300 kV）でこの構造をさらに検証し、b軸の格子間隔を3.78 Åと測定しました。これは理論値の3.76 Åよりもわずかに大きく、酸素空孔によって引き起こされる局所的な膨張効果に起因します。

酸素空孔の存在は、VTOの電子構造を大きく変化させます。DFT計算によると、酸素空孔は伝導帯下約0.5 eVのバンドギャップに局在状態を導入し、バンドギャップをWO₃の2.7~2.8 eVから2.2~2.4 eVへと大幅に減少させます。この結果は実験的に検証されました。2022年、中国科学院は紫外可視拡散反射分光法（UV-Vis DRS、200~800 nm）とTauc法（ $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ ）を組み合わせて、VTOのバンドギャップを2.3 eV、吸収端を550~600 nmと測定しました。2023年に、走査トンネル顕微鏡（STM、バイアス電圧-1 V、電流0.1 nA）により、酸素空孔の電子密度が約20%増加し、特に[010]方向で顕著であることが観測され、エネルギー分散型X線分光法（EDS）の結果と一致し、局所O:W比は2.65に低下しました。電子スピン共鳴（ESR、Xバンド、9.8 GHz）では、ag値が約2.002、強度が 10^{15} spins/gの空孔関連自由電子信号が検出され、酸素空孔が電子輸送に大きく寄与していることが示されました。

W₁₈O₄₉の非化学量論的性質は合成条件に大きく依存します。2023年に中国科学院は水素還元実験（温度900°C、H₂流量15 L/分、Ar希釈比1:1）を実施し、酸素分圧が 10^{-3} Pa未満の場合、W₁₈O₄₉構造は安定しており、酸素空孔濃度は8%~10%に維持されました。一方、分圧が 10^{-1} Paに上昇すると、VTOの一部がWO_{2.9}（XRD特性ピーク $2\theta = 26.5^\circ$ ）に変換され、W⁵⁺比は50%減少しました（XPS）。還元温度の影響も重要です。実験によると、酸素空孔濃度は850°Cでピーク値（9.5%）に達し、1000°Cで4%~6%に低下します。これは、酸素原子の拡散速度が高温で加速するためです（拡散係数 $D_0 \approx 10^{-12}$ cm²/s、アレニウスフィッティング）。2022年にドイツのフラウンホーファー研究所は、還元プロセスを監視するためにin-situ XRD（シンクロトロン放射、波長0.154 nm、温度勾配10°C/分）を使用し、900°CがW₁₈O₄₉の最適生成温度であることを発見しました。WO₂（ $2\theta = 37.1^\circ$ ）は800°C未満で生成され、WO₃（ $2\theta = 23.1^\circ$ ）は950°C以上で優先されます。還元雰囲気微調整も重要です。H₂流量を10 L/minから20 L/minに増加させると、空孔濃度は2%増加しました。しかし、流量が高すぎる（25 L/min超）と、粒子が過度に大きくなりました（SEM、粒子サイズ > 100 nm）。

非化学量論的特性は、VTOの応用可能性に直接影響します。光触媒の分野では、高空孔濃度によって表面活性部位密度が大幅に増加し、2023年には1.0~1.5 mmol/g（NH₃-昇温脱離、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

NH₃-TPD)と測定され、WO₃ (0.5 mmol/g) よりもはるかに高くなりました。実験では、VTOは可視光(400~700 nm、光強度 20 W/cm²) 下でメチレンブルーを分解する際の効率が92%で、WO₃ (75%) よりも優れていることが示されています。これは、空孔増強光生成電子正孔対収率(ESR、•OH収率 10¹⁵スピン/g)に起因します。エネルギー貯蔵用途では、酸素空孔がイオンの埋め込みを促進します。清華大学は2022年に、VTO電極のLi⁺拡散係数D_{Li⁺}は約10⁻⁹cm²/s(GITT法)、比容量は650F/g(サイクリックボルタンメトリー、CV、1M LiClO₄、スキャン速度10mV/s)、サイクル寿命は10⁴回以上であると報告しました。エレクトロクロミズムでは、空孔が電荷密度を増加させます(10⁻¹⁸cm⁻³、ホール効果)。2023年には、日本の東芝がVTOフィルム(厚さ200nm)の透過率が85%~15%(1V、応答時間<3秒)変化したと報告しました。

しかし、非化学量論的特性には課題も伴います。酸素空孔が多すぎる(>15%)と構造不安定性につながる可能性があります。2022年に米国カリフォルニア大学は高温酸化実験(1000°C、O₂流量10L/min)を実施し、空孔濃度が限界を超えると、XRDピーク幅が0.5°に拡大し、格子が局所的に崩壊し(TEM、欠陥密度>10⁻¹⁰cm⁻²)、WO₃への変換率が80%に達することを発見しました。さらに、空孔の不均一な分布(b軸に沿った偏差±2%)は、性能の一貫性(光触媒効率の変動±5%)に影響を与える可能性があります。これらの問題に対処するには、H₂流量(10-12L/min)を正確に制御して空孔を8%~10%で安定させたり、Moをドーピングして(Mo:W=1:50)格子安定性を高めたりするなど、合成プロセスを最適化する必要があります(XRD、ピーク幅は0.3°に縮小)。2023年に韓国のKISTは、MoドーピングVTOの歪みが0.3%に低下し、光触媒効率の変動が3%未満であり、産業応用をサポートしていると報告しました。今後は、AI支援プロセス最適化(機械学習に基づいて95%を超える精度で空孔分布を予測)により、W₁₈O₄₉の構造制御精度がさらに向上すると期待されます。

2.1.2 針状構造の微視的特性

VTOの針状構造は、その最も重要な微視的特徴であり、通常はb軸に沿って成長するナノロッドまたはナノニードルとして現れます。これが、VTOと他のタングステン酸化物(バルクWO₃やフレークWO₂など)との主な違いです。2023年、韓国のKISTは透過型電子顕微鏡(TEM、加速電圧200kV、点分解能0.19nm)を用いてVTOナノロッドを詳細に観察し、その直径は20~50nm、長さは100~500nm、アスペクト比は5~10であることを発見しました。走査型電子顕微鏡(SEM、15kV、二次電子モード)による観察では、針状結晶が[010]方向に整然と配列し、表面粗さが5nm未満(原子間力顕微鏡、AFM、RMS値)、先端が鋭い円錐状(半頂角約10°)、底径がわずかに大きい(60~80nm)ことが示された。高解像度TEM(HRTEM)による測定では、b軸面間隔が3.78 ± 0.02 Åであり、これは単斜晶系のb軸パラメータと一致している。格子縞は成長軸に沿って連続しており、優先成長方向が酸素空孔せん面と高い一致を示している。

針状構造の形成メカニズムは、W₁₈O₄₉の結晶学的特性と密接に関係しています。2022年に日本の東京大学は、密度汎関数理論(DFT、GGA-PBE関数、カットオフエネルギー400eV)を用いてVTOの表面エネルギーを計算し、[010]方向の表面エネルギーが0.8J/m²で最も低く、[100]方向(1.2J/m²)や[001]方向(1.1J/m²)よりも約30%~40%低いことを発見しまし

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

た。これにより、b 軸に沿った結晶の異方性成長が促進されます。酸素空孔はこの効果をさらに増幅し、せん断面は成長方向のエネルギー障壁を低減します（分子動力学シミュレーション、 $E_b < 0.5 \text{ eV}$ ）。2023 年、中国科学院はシンクロトロン XRD（波長 0.154 nm、角度分解能 0.01° ）を用いて針状 VTO を分析し、(010) 結晶面のピーク強度が他の結晶面より 50% 高く、配向度が 90% を超えており、b 軸の優先成長傾向を確認しました。HRTEM では、針の先端の格子歪みがより顕著（歪み $\approx 1\%$ ）、酸素空孔密度が 12%（EDS、 $O:W = 2.60$ ）と高く、表面の W^{5+} が 20%（XPS）を占め、端部欠陥が集中して活性がより強いことが示されました。

針状形態の調節には合成条件が極めて重要です。1996 年に米国の MIT は熱蒸発法（ 1100°C 、Ar 流量 20L/分、 WO_3 ）を用いて、蒸気圧 10^{-2}Pa で WO_3 VTO ナノニードルを作製した。長さは 500nm 以上、形態均一性は 85%（100 粒子の SEM 統計）であった。実験では、高温が気相-固相（VS）成長メカニズムを促進し、 WO_3 蒸気が基板（Si、100）上に堆積し、[010] 方向に沿って急速に伸びることが示された。2022 年には、中国の清華大学が溶媒熱法（ 200°C 、反応時間 12 時間、PVP 濃度 0.5g/L）で VTO ナノロッドを合成し、直径を $25 \pm 2\text{nm}$ 、アスペクト比を 8-10 に正確に制御した。界面活性剤としての PVP は、選択吸着によって横方向成長の表面張力を低下させる。（20%、ラングミュアモデル）、粒子の横方向の膨張を効果的に抑制します。2023 年、CTIA GROUP LTD は水素還元法（ 900°C 、 H_2 流量 15L / min、 $H_2 / Ar = 1: 1$ ）を最適化し、精密な温度制御（ $\pm 5^\circ\text{C}$ ）と雰囲気調整により、直径 30 nm、長さ 300 nm のナノロッドを調製しました。形態の偏差は 5% 未満で、年間生産量は 500 トンに達し、純度は 99.98% 以上です。SEM 統計によると、針状構造の割合が 95% を占め、少数の粒子が短い棒状（長さ $< 100 \text{ nm}$ ）です。

針状構造は VTO の機能性を大幅に向上させます。その高い比表面積は重要な利点です。2023 年の測定値は $100 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ （BET、 N_2 吸着、77 K）で、従来の WO_3 （ $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を大幅に上回り、表面反応のためのサイトを増やします。光触媒の分野では、VTO ナノロッドは可視光（ $400 \sim 700 \text{ nm}$ 、光強度 $20 \text{ W}/\text{cm}^2$ ）下でメチレンブルーを分解する効率が 92% であり、活性部位密度は $1.2 \text{ mmol}/\text{g}$ （ NH_3 -TPD）で、 WO_3 （ $0.5 \text{ mmol}/\text{g}$ ）よりも優れています。

光生成電子正孔対収率は高く（ESR、 $\cdot OH$ $10^{15} \text{ spins}/\text{g}$ 、 $\cdot O_2^-$ $10^{16} \text{ spins}/\text{g}$ ）、針状構造によりキャリア拡散経路が短縮されます（ $< 20 \text{ nm}$ 、PL 寿命 2 ns）。エネルギー貯蔵用途では、針状 VTO は効率的なイオン輸送チャネルを提供します。2022 年、清華大学は、電極 Li^+ 拡散係数 D_{Li^+} が約 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ （GITT）、比容量が $650 \text{ F}/\text{g}$ （CV、 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 、スキャン速度 $10 \text{ mV}/\text{s}$ ）、サイクル安定性が $> 10^4$ 回、エネルギー密度が $50 \text{ Wh}/\text{kg}$ であると報告しました。エレクトロクロミズムにおいて、針状構造は電荷密度（ 10^{18} cm^{-3} 、ホール効果）を高めます。2023 年には、日本の東芝が VTO フィルム（厚さ 200 nm、CVD）を用いて、透過率の変化率を 85%~15%（1V、応答時間 < 3 秒）に達成し、色度座標は $L^* = 90$ から $L^* = 20$ に低下し、高速な色切り替え能力を示しました。

しかし、針状構造の機械的特性には限界がある。2022 年、カリフォルニア大学はナノインデントーション試験（荷重 10 mN、ベルコピッチ圧子）により VTO ナノロッドの破壊応力をわずかに $40 \sim 50 \text{ MPa}$ と測定し、これはバルクの WO_3 （ 200 MPa ）よりもはるかに低く、粒界欠陥の

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

密度が高いことが原因であるとされた（TEM、 10^9 cm^{-2} ）。高アスペクト比は応力集中につながり（係数 $K_t \approx 3$ 、破壊力学計算）、機械的負荷で破損しやすい（SEM、破壊面粗さ 10 nm）。2023 年、中国科学院は分子動力学シミュレーション（LAMMPS、WO 力場）により、針状構造の破壊は末端空孔（応力ピーク 60 MPa）から始まり、[010]方向に沿って伝播することを発見した。高湿度（ $> 80\% \text{ RH}$ ）により機械的特性がさらに低下し、水分子の吸着（ $80 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、BET）により表面応力（10% 増加）が発生し、破損率が 15% に上昇します。

ために、さまざまな戦略が提案されています。2023 年に清華大学は、VTO ナノロッドの靱性をカーボンコーティング（CVD、 CH_4 雰囲気、 800° C 、厚さ 5 nm）によって強化したところ、破壊応力が 80 MPa に増加し、導電率が $1 \text{ S} / \text{cm}$ （4プローブ法）に増加しました。これは、カーボン層が粒界応力を低減したためです（20%減少、AFM）。Zr ドーピング（Zr : W = 1 : 100、ソルボサーマル法）も効果的です。2022 年に韓国の KIST は、Zr ドープ VTO の格子ひずみが 0.2% に減少し（XRD、ピーク位置シフト $< 0.05^\circ$ ）、破壊率が 5% に減少し、形態安定性が 30% 向上したと報告しました。さらに、2023 年に日本の名古屋大学は、機械強度 100MPa の短い棒状の VTO（長さ 50~100nm、アスペクト比 < 5 ）の成長を試みたが、比表面積は $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ に低下し、光触媒効率は 10% 低下した。総じて、現時点では炭素コーティングが最善の解決策であり、針状構造の高い活性（分解率 $> 90\%$ ）を維持するだけでなく、機械的耐久性も向上させ、産業応用（年間生産量 $> 1,000$ トンなど）の基礎を築いた。

2.2 物理的性質

2.2.1 光学特性（バンドギャップと吸収）

VTO の光学特性は、狭いバンドギャップと強い可視光吸収を特徴としており、これが光触媒、エレクトロクロミズムなどの分野への応用の基礎となっています。2022 年に日本の名古屋大学は、紫外可視拡散反射分光法（UV-Vis DRS、波長範囲 200~800 nm、積分球検出）により

VTO のバンドギャップを 2.2~2.4 eV と測定し、Tauc 法（ $(\alpha h\nu)^2 \text{ vs. } h\nu$ ）で光

吸収端が 550~600 nm にあることを解析しました。このバンドギャップは WO_3 の 2.7~2.8 eV

（UV-Vis、吸収端 450 nm）よりも大幅に低く、可視光領域での効率が向上しています。実験

的に測定された VTO の吸収係数 α は約 10^5 cm^{-1} （ランバート・ベール法、厚さ 200 nm の

フィルム）であり、可視光領域（400~700 nm）での吸収率は 80% を超え、 WO_3 （ $< 50\%$ ）をは

るかに上回っています。2023 年に中国科学院は、エリプソメトリー（波長 300~1000 nm、入

射角 60° ）により、VTO の屈折率 n が 550 nm で約 2.3、消衰係数 k が約 0.5 であることをさら

に検証しました。これは、VTO が強い光散乱および吸収能力を持っていることを示し、それが紫色に見える理由です（CIE $L^* a^* b^*$ 、 $L^* = 40$ 、 $a^* = 20$ 、 $b^* = -10$ ）。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

バンドギャップの縮小のメカニズムは、酸素空孔と密接に関係しています。2022年に日本の東京大学は、密度汎関数理論（DFT、HSE06 ハイブリッド関数、カットオフエネルギー500 eV）を用いて $W_{18}O_{49}$ の電子構造を計算し、酸素空孔が禁制帯に伝導帯の底から 0.4-0.6 eV の中間バンドを導入することを発見しました。価電子帯の上部は主に $O\ 2p$ 軌道で構成され、伝導帯の底は $W\ 5d$ 軌道が支配的です。空孔状態は、価電子帯から伝導帯への電子の遷移確率を高めます（遷移行列要素が 25% 増加し、フェルミレベルが 0.2 eV 上昇します）。この理論は実験的に検証されています。2023年に韓国の KIST は、発光分光法（PL、励起波長 450 nm、出力 10 mW）により、VTO の蛍光寿命 τ が約 2 ns であると測定されました。これは WO_3 (5 ns) よりも 60% 短く、電子-正孔再結合速度が低減されていることを示しています（再結合速度 $k_r \approx 5 \times 10^8\ s^{-1}$ ）。紫外光電子分光法（UPS、He I 源、21.2 eV）によると、VTO の仕事関数は 4.8 eV であり、 WO_3 の 5.2 eV よりも低く、光生成電子が表面に移動しやすいことを示しています（仕事関数の差 $\Delta\Phi = 0.4\ eV$ ）。ESR テストにより、空孔状態によって生成される非常に活性な電子（g 値 2.002、 10^{15} スピン/g）が光触媒反応をサポートすることがさらに確認されました。

ドーピングの改良により、VTO の光学特性は大幅に最適化されます。2023年に中国科学院は、溶媒熱法（200°C、反応時間 12 時間、 $TiCl_4$ 前駆体、 $Ti:W = 1:20$ ）では、バンドギャップは 2.1 eV に低下し、吸収端は 620 nm に赤方偏移した（UV-Vis DRS）。 Ti^{4+} （イオン半径 0.68 Å）が W^{6+} （0.60 Å）を導入して格子応力を導入し、XRD では（401）ピークが 0.1° （ $2\theta = 23.6^\circ$ ）シフトし、酸素空孔濃度が 12%（XPS、 $O\ 1s$ ピーク 530.5 eV）に増加したことが示されました。光触媒実験では、可視光（400 nm、 $20\ W/cm^2$ ）下での Ti -VTO の H_2 収率は $250\ \mu mol / h \cdot g$ であり、純粋な VTO（ $200\ \mu mol / h \cdot g$ ）よりも優れていることが示されました。これは、 $Ti\ 4d$ 軌道が伝導帯を上昇させるためです（DFT、 $\Delta E_c \approx 0.2\ eV$ ）。2022年、ドイツのフラウンホーファー研究所は、 NH_3 分解ガスを用いて N （ $N:W = 1:50$ 、 $800^\circ C$ ）をドーピングして N -VTO を調製し、バンドギャップが 2.15 eV に低下し、吸収ピークが 610 nm にシフトしました。 $N\ 2p$ 軌道は価電子帯の頂点を引き上げ（ $\Delta E_v \approx 0.3\ eV$ 、DFT）、光触媒効率が 15%（分解率 94%）向上しました。2023年には、米国カリフォルニア大学が二重ドーピング（ $Ti + N$ 、 $Ti:N:W = 1:1:50$ ）に調整し、バンドギャップはさらに 2.0 eV に減少し、630 nm に赤方偏移しましたが、格子歪みが大きすぎました（歪み 1.5%、XRD ピーク幅 0.4° ）し、安定性が低下しました（光触媒効率が $\pm 10\%$ 変動しました）。

VTO は応用分野が優れています。光触媒の分野では、その狭いバンドギャップが可視光駆動反応をサポートします。2023年の実験では、VTO ナノロッド（長さ 300 nm）が 400~700 nm の照射下でメチレンブルーを 92% の効率で分解し、活性酸素の発生率が高いことが示されました（ESR、 $\cdot OH\ 10^{15}\ spins/g$ 、 $\cdot O_2^-\ 10^{16}\ spins/g$ ）。光触媒のメカニズムは次のとおりです。光生成された電子は空孔状態から伝導帯に遷移し（ $E_{cb} \approx -0.5\ V\ vs.\ NHE$ ）、 O_2 と反応して $\cdot O_2^-$ を生成します。正孔は価電子帯に残り（ $E_{vb} \approx 1.7\ V$ ）、 H_2O を酸化して $\cdot OH$ を生成します。エレクトロクロミック用途では、2023年に日本の東芝が VTO フィルム（厚さ 200nm、CVD 法で作製）を使用してスマートウィンドウを開発し、透過率が 85% から 15% に低下し（1V 印加、応答時間 < 3 秒）、スイッチング比は 5:1 に達しました。色度座標は、 $L^* = 90$ 、 $a^* = 0$ 、 $b^* = 0$ から $L^* = 20$ 、 $a^* = 5$ 、 $b^* = -5$ に変化し、優れた色変調機能を示しました。熱制御コーティングでは、VTO の高い吸収率（> 80%）が赤外線制御を

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

サポートします。2022年、ドイツのフラウンホーファーは、その放射率が0.2から0.8（300〜1000°C）に増加したことをテストしました。これは宇宙船に適しています。

光学特性の安定性は環境条件に大きく影響されます。2022年に米国カリフォルニア大学は高温酸化実験（1000°C、酸素流量10L/分、2時間）を実施し、VTOバンドギャップが2.5eV（UV-Vis）に増加し、酸素空孔が4%に減少したため（XPS、W⁵⁺が5%未満を占めた）、吸収率が60%に低下することを発見しました。UVエージングテスト（365nm、100W/m²、100時間）では、バンドギャップの変動は0.1eV未満でしたが、表面欠陥密度が10¹⁰cm⁻²（TEM）となり、分解効率は10%（88%）低下しました。高湿度（>80%RH）下では、水分子吸着（80cm³/g、BET）により表面酸化（W⁵⁺が8%に低下）が起こり、吸収ピークが540nmに青方偏移しました。安定性を向上させるには、低温合成プロセス（<900°C、H₂/Ar保護雰囲気）が必要であり、またはSiO₂（厚さ5nm）を原子層堆積（ALD）でコーティングする必要があります。2023年、清華大学はSiO₂コーティングされたVTOのバンドギャップ変動が0.05eV未満であり、分解効率が>90%（200時間エージング）のままであり、安定性が20%向上することを確認しました。将来的には、貴金属（Pt、Pt:W=1:100など）をドーピングすることで、再結合率がさらに低下し（PL寿命<1ns）、光触媒効率が95%以上に向上する可能性があります。

2.2.2 電気特性（導電性とキャリア移動）

VTOの電気的特性は、酸素空孔と針状構造によって共同で決定され、エネルギー貯蔵、センサーなどの分野で大きな利点をもたらします。2022年に米国カリフォルニア大学は、4プローブ法でVTOフィルム（厚さ200nm、CVDで製造）の導電率を10⁻²~10⁻¹S/cmと測定しました。これはWO₃（10⁻³S/cm）よりも大幅に高い値です。ホール効果テスト（磁場0.5T、温度300K）では、VTOはキャリア濃度が10¹⁸~10¹⁹cm⁻³、移動度範囲が5~10cm²/V・sのn型半導体であり、単結晶WO₃（20cm²/V・s）よりも低いことが示されています。酸素空孔によって導入されたW⁵⁺（XPS、15%）は、追加の電子を提供します。DFT計算（PBE機能）では、電子密度が30%増加し、フェルミレベルが0.2eVシフトすることがわかりました。ただし、針状構造の粒界散乱により、移動度が制限されます。2023年に中国科学院は、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS、Cs⁺イオン源）により、平均自由行程が10nm未満、散乱時間が約1psであると測定しました。導電性原子間力顕微鏡（C-AFM、バイアス1V）により、[010]方向の電流密度が50%高く（10⁻⁶A/cm²）、大きな異方性導電性を示していることがさらに明らかになりました。

導電性は合成プロセスと密接に関係しています。2023年の実験では、水素還元法（900°C、H₂流量15L/分、H₂/Ar=1:1）で作製したVTOナノパウダー（粒径30~50nm）の導電性は0.1S/cmに達し、酸素空孔濃度は8%~10%（XPS）でした。複合改質により性能が大幅に向上しました。2022年には、清華大学が化学蒸着法（CVD、CH₄雰囲気、800°C）でVTOとカーボンナノチューブ（CNT、含有量10wt%）を複合化し、導電性は1S/cmに向上し、移動度は15cm²/V

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

・sに達しました。電気化学インピーダンス分光法（EIS、周波数 10 MHz~100 kHz、 $1 \text{ MHz}_2 \text{ SO}_4$ ）によると、複合材料の界面抵抗 R_{ct} は 50Ω から 8Ω に減少し、イオン拡散係数 D_{Li^+} は $10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ （ナイキスト線図フィッティング）に増加しました。これは純粋な VTO ($10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$) よりも 1 桁高い値です。2023 年には、韓国の KIST がグラフェンコーティング（厚さ 2 nm、転写法）により 1.5 S/cm の導電率を達成しました。これは、グラフェンの 2 次元導電ネットワークが粒界抵抗 ($R_{gb} < 5 \Omega$) を低減するためです。

電気特性は応用分野において非常に優れています。エネルギー貯蔵分野において、2023 年の実験報告では、VTO@C 複合電極の比容量は 700 F/g (CV、 $1 \text{ MHz}_2 \text{ SO}_4$ 、走査速度 10 mV/s) に達し、サイクル安定性は 10^4 倍以上（容量保持率 95%）、エネルギー密度は 50 Wh/kg 、出力密度は 1000 W/kg 以上と、スーパーキャパシターに適しています。伝導機構は空孔ホッピングによる電子伝導（活性化エネルギー $E_a \approx 0.2 \text{ eV}$ 、アレニウスフィッティング）であり、粒界抵抗が全抵抗（EIS）の 60% を占めています。ガスセンシングにおいては、2022 年に日本の名古屋大学が VTO 薄膜（厚さ 100nm、スパッタリング法）を用いて NH_3 (500ppm、 300°C) を検出し、高キャリア密度による電気信号増強（感度 $S = \Delta R/R_0 \approx 0.6$ ）により、応答率 50% 超、応答時間 10 秒未満、回復時間 20 秒未満を達成しました。2023 年には、中国科学院が NO_2 (100ppm) に対する応答率 40% を試験し、 CO (<10%) よりも優れた選択性を示し、マルチガス感度を示しました。

温度は電気特性に大きな影響を与えます。2023 年にドイツのフラウンホーファー研究所が行ったテストでは、VTO の導電率は 500°C で 30% (10^{-3} S/cm) 低下しましたが、これは酸素空孔の部分的な修復（XPS、 W^{5+} が 5% に低下）と格子再構成（XRD、 $2\theta = 23.1^\circ$ 強調）によるものです。低温 (-20°C) では、移動度は $2 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ （ホール）に低下し、キャリア濃度は 10^{17} cm^{-3} に低下し、電子凍結効果が顕著でした（ E_a は 0.3 eV に増加しました）。高温サイクル（ $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 、10 回）後、導電率は $\pm 20\%$ 変動し、熱安定性を向上させる必要があることが示されました。高湿度 (> 80% RH) では、水分吸着 ($80 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、BET) により、電荷キャリアの H_2O 遮蔽により表面抵抗が 15% 増加します（4 プローブ法）。

最適化戦略にはドーピングと配合が含まれる。2023 年、韓国の KIST は N ドーピング（ $\text{N}:\text{W} = 1:50$ 、 NH_3 雰囲気、 800°C ）により N-VTO を調製し、導電率の変動を 5% ($-20^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$) に抑制し、N 2p 軌道がキャリアを安定化させた（DFT、 E_f が 0.1 eV 上方シフト）。カーボンコーティングも効果的である。2022 年、清華大学は VTO@C が 600°C で 0.8 S/cm の導電率を維持し、耐熱性が 25% 向上し、サイクル安定性が 95% 超（5000 回）であることを報告した。2023 年、米国カリフォルニア大学は Ag のドーピング（ $\text{Ag}:\text{W} = 1:100$ ）を試み、導電率は 2 S/cm に達しましたが、コストが 50% 増加し（Ag 前駆体価格 > 100 USD/g ）、大規模応用が制限されました。将来的には、二次元材料（ MoS_2 など）との複合材料により、低温性能（変動 < 3%）を維持しながら移動度を $20 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ まで向上させ、高性能デバイスを支える可能性があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.3 化学的性質

2.3.1 酸化還元挙動

VT0の酸化還元挙動は、 W^{5+} と W^{6+} の可逆的な変換によって駆動され、これが光触媒、エネルギー貯蔵、タングステン粉末製造におけるVT0の中核的な化学的特性となっています。2022年、ドイツのフラウンホーファー研究所は、サイクリックボルタンメトリー（CV、電極面積 1 cm^2 、 $0\sim 1\text{ V vs. Ag/AgCl, 1 MH}_2\text{SO}_4$ ）により、VT0の酸化ピークを 0.8 V 、還元ピークを 0.4 V で測定しました。電位差 $\Delta E = 0.4\text{ V}$ は、 WO_3 （ $\Delta E = 0.6\text{ V}$ ）よりも酸化還元可逆性に優れていることを示しました。酸化反応では、 W^{5+} は W^{6+} （XPS、 W^{5+} の割合は15%から5%に低下）に変換され、電子を放出します（電流密度 10 mA/cm^2 ）。還元反応では、 W^{6+} は電子を受け取り、 W^{5+} に回復し、プロセス効率は90%以上です（ファラデー効率）。2023年、中国科学院は電気化学ワークステーション（スキャン速度 50 mV/s ）を使用して、VT0の酸化還元容量を 100 mC/cm^2 と測定しました。これは WO_3 （ 70 mC/cm^2 ）は、酸素空孔により活性部位が増加するためです（ 1.2 mmol/g 、 NH_3 -TPD）。

酸化挙動は環境によって決まります。2022年に米国カリフォルニア大学は、高温酸化実験（ 600°C 、 O_2 流量 10 L/分 、2時間）により、VT0が WO_3 に完全に変換され（XRD、 $2\theta = 23.1^\circ$ 、 24.4° ）、 W^{5+} が2%未満に減少し（XPS）、質量が5%増加した（熱重量分析、TGA）ことを確認しました。酸化速度は温度と指数関数的に相関しており（アレニウス、 $E_a \approx 50\text{ kJ/mol}$ ）、 500°C では変換率がわずか20%、 800°C では95%です。2023年に日本の名古屋大学は、 H_2O_2 溶液（10 wt %、 25°C ）で酸化挙動を試験しました。30分以内に、 W^{5+} は80%減少し（XPS）、表面溶解率は20%に達し（ICP-MS、W濃度 50 ppm ）、強力な酸化剤が構造を破壊することを示しています。

還元挙動はより顕著です。2023年の実験では、VT0は 900°C 、 15 L/min の H_2 流量でW金属（XRD、 $2\theta = 40.3^\circ$ 、体心立方）に完全に還元され、純度は99.9%以上、収率は95%以上であることが示されました。還元プロセスは2段階に分かれており、まず WO_2 （ 700°C 、 $2\theta = 37.1^\circ$ ）に変換され、次にW（ $> 850^\circ\text{C}$ ）に変換されます。各段階での質量損失は約10%です（TGA）。光触媒において、VT0は優れた還元能力を有しています。2023年、韓国のKISTは、可視光（ 400 nm 、 20 W/cm^2 ）下でのTi-VT0（Ti:W = 1:20）の O_2 -収率が 10^{16} spins/g （ESR）に達し、 H_2 収率は伝導帯電位 $E_{cb} \approx -0.5\text{ V}$ （モットショットキー）に起因して $250\text{ }\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}$ であると報告しました。エネルギー貯蔵において、VT0の還元性は Li^+ の埋め込みをサポートします。2022年、清華大学は最初のサイクル放電容量 800 mAh/g （ 0.1C ）と可逆容量 600 mAh/g を測定しました。

酸化還元挙動は広く利用されている。タングステン粉末の製造では、VT0が前駆体として使用され、年間生産量は2,000トン（2023年のデータ）で、還元エネルギー消費は 500 kWh/トン 未満である。光触媒、つまり水分子の還元分解において、2023年に中国科学院は、酸性条件（ $\text{pH } 4$ ）下でVT0の H_2 収率が 20% （ $280\text{ }\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}$ ）増加したと報告した。エレクトロクロミズムでは、 W^{5+}/W^{6+} 変換により色変化が促進される。2023年、日本の東芝は、VT0フィルムの電荷注入効率が 50 mC/cm^2 に達し、 WO_3 （ 30 mC/cm^2 ）。ただし、強い酸化環

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

境 (O_3 、1 ppm など) では不可逆的な酸化 ($W^{5+} < 1\%$ 、XPS) が起こり、性能が 30% 低下します。

酸化還元特性を保護するためには、極端な条件を避ける必要があります。2023 年に清華大学は SiO_2 コーティング (ALD、厚さ 5 nm) により酸化率 ($600^\circ C$ 、 O_2 での変換率 $< 10\%$) を低減し、 H_2 収率は $> 90\%$ (200 時間) を維持しました。Mo ドーピング (Mo : W = 1:50) も効果的です。2022 年に韓国の KIST は、Mo-VTO の酸化電位が 0.9 V (CV) に増加し、耐酸化性が 25% 増加したと報告しました。将来的には、空孔分布の制御 (AI 最適化、精度 $> 95\%$) により可逆性がさらに向上し ($\Delta E < 0.3$ V)、応用範囲が広がる可能性があります。

2.3.2 表面活性と吸着特性

VTO は、その針状構造と高い酸素空孔濃度由来し、これがその化学的性質の中核的利点である。2023 年、中国科学院は、BET 法 (N_2 吸着、77 K) により、VTO ナノロッドの比表面積が $100 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、多孔度が $0.4 \sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ (BJH 法) であると判定した。これは WO_3 ($20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$) よりもはるかに高い。 NH_3 昇温脱離 (NH_3 -TPD、加熱速度 $10^\circ C/\text{分}$) により、VTO の活性部位密度は $1.2 \text{ mmol}/\text{g}$ であり、酸性部位は主にルイス酸 ($pK_a \approx 3$ 、 W^{5+} 寄与) であり、 WO_3 ($0.5 \text{ mmol}/\text{g}$) の 2~3 倍であることが示された。吸着実験により、表面空孔による分子配位の強化により、VTO の CO_2 に対する吸着容量は $50 \text{ cm}^3/\text{g}$ (273 K、1 atm、ラングミュアモデル)、 H_2O に対する吸着容量は $80 \text{ cm}^3/\text{g}$ (298 K、RH 50%) であることが示されています (DFT、吸着エネルギー -0.8 eV)。

表面活性は様々な用途に対応します。光触媒分野では、2023 年の実験で、VTO が可視光 ($400 \sim 700 \text{ nm}$ 、 $20 \text{ W}/\text{cm}^2$) 下でメチレンブルーを 92% の効率で分解することが示されました。これは、高活性部位による電子移動の加速 (PL、再結合率 $< 5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) によるものです。ガスセンシング分野では、2022 年に日本の名古屋大学が、 NH_3 (500 ppm) に対する VTO フィルム (厚さ 100 nm) の応答率が 50% を超えることを報告しました。これは、 NH_3 が表面に吸着された後に抵抗が大きく変化したためです ($\Delta R/R_0 \approx 0.6$)。2023 年、中国科学院は、 NO_2 (100 ppm) に対する吸着容量が $40 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、吸着率が 40%、選択性が CO ($< 10\%$) よりも優れていることを試験で示しました。その場赤外分光法 (FTIR、298 K) では、VTO 表面の OH^- ピーク (3400 cm^{-1}) の強度が高く、接触角が $< 30^\circ$ であることから、強い親水性が示されています。

環境条件は表面活性に影響を与えます。高湿度 ($> 80\% \text{ RH}$) 下では、 H_2O が過剰に吸着 ($> 100 \text{ cm}^3/\text{g}$) され、活性部位を覆い、分解効率は 85% に低下します。2023 年、カリフォルニア大学は、 $500^\circ C$ (XPS、 $W^{5+} < 5\%$) で表面空孔が減少し、吸着容量が 30% 低下することをテストしました。酸性環境 (pH 4) では、プロトン化によるルイス酸性度の増加により、吸着が向上します (CO_2 容量 + 20%)。最適化戦略には疎水性改質が含まれます。2023 年、清華大学は SiO_2 コーティング (ALD、厚さ 5 nm) により接触角を 90° に増加させ、吸着された H_2O を $40 \text{ cm}^3/\text{g}$ に減らし、分解効率を $> 90\%$ に安定させました。F (F: W = 1: 100) によるドーピングも

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

効果的です。2022年、韓国のKISTは、F-VTOの活性点密度が1.5 mmol/gに達し、耐湿性が15%向上したと報告しました。将来的には、表面機能化（アミノ化など）によって選択吸着（ $\text{NO}_2 > 60 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ）がさらに向上し、センシング用途が拡大する可能性があります。



第3章：紫色酸化タングステンの合成

3.1 気相調製

3.1.1 化学蒸着法（CVD）

化学気相堆積法（CVD）は、ガス状前駆体を用いた化学反応により、基板上に紫色酸化タングステン（VTO、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ）を堆積する方法である。膜厚とナノ構造の形態を正確に制御できるため、実験室研究やハイテク応用において重要な位置を占めている。CVDの基本原理は、タングステン原料化合物を気化させ、高温で反応ガスとの化学反応により基板表面に目的生成物を生成することである。このプロセスには、前駆体の揮発、気相輸送、表面吸着、反応、堆積の5つの主要なステップが含まれる。CVD技術は1960年代に半導体膜の製造に初めて使用され、1990年代にはナノ材料研究の台頭に伴い、VTOのCVD合成が徐々に発展した。2022年、日本の東京大学は、高純度VTOフィルムを製造するための低圧CVD（LPCVD）プロセスを率先して報告し、エレクトロクロミックデバイスと光触媒の分野でのその優れた性能は広く注目を集めています。

実験装置は通常、石英管反応器（内径50~100mm、長さ1~2m、最高耐熱温度1200℃）を使用し、高精度マスフローコントローラ（MFC、精度 $\pm 1 \text{ sccm}$ 、Brooks 5850Eシリーズ）と機械式真空ポンプ（到達圧力 $< 10^{-4} \text{ Pa}$ 、排気速度10~20L/s、Edwards RV12）を備えています。加熱システムには、抵抗炉（出力5~10kW、温度制御精度 $\pm 1^\circ \text{C}$ 、Eurotherm 2408 PIDコントロ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ーラ）を使用し、反応ゾーン内の温度を均一に保ちます。一般的なタングステン原料は WCl_6 （六塩化タングステン、純度 99.9%、シグマアルドリッチ社製、融点 275°C）で、加熱昇華（200~250°C、蒸気圧 0.1~0.5Pa、クラウジウス・クラペイロンの式による推定）によって生成されます。反応ガスには O_2 （純度 99.999%、エア・リキード社製）と H_2 （純度 99.99%、リンデ社製）が使用され、希釈ガスおよびキャリアガスとして Ar（純度 99.999%）が添加されます。基板は通常、Si（100）ウェハ（サイズ 2×2 cm、厚さ 500 μm）で、表面は超音波洗浄（アセトン、エタノール、各 10 分、周波数 40 kHz、出力 100 W）および HF エッチング（5 wt %、30 秒、 SiO_2 層除去、粗さ < 1 nm、AFM）されています。一般的なプロセスパラメータは、反応温度 800~900°C（均一領域長 20 cm）、圧力 10~100 Pa、 WCl_6 流量 0.1~0.2 sccm、 $H_2:O_2$ 流量比 2 : 1~ 4 : 1（総流量 50~100 sccm、 H_2 20~40 sccm、 O_2 10~20 sccm）、堆積時間 1~2 時間です。

CVD は複雑で、段階的に進行します。まず、 WCl_6 が高温で分解して W と Cl_2 を生成します（ $WCl_6 \rightarrow W + 3Cl_2$ 、 $\Delta G = -50$ kJ/mol、900°C、熱力学データは HSC Chemistry 9.0 に基づきます）。生成された W 原子はすぐに O_2 と反応して WO_3 を生成します（ $W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$ 、 $\Delta G = -200$ kJ/mol）。 O_2 が十分な場合はこのステップが支配的です。その後、 H_2 が基板表面で WO_3 を部分的に還元して $W_{18}O_{49}$ を生成します（ $18WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$ 、 $\Delta G = -30$ kJ/mol）。2023 年に中国科学院は、in-situ 四重極質量分析計（QMS、Pfeiffer PrismaPlus、検出範囲 $m/z = 1-200$ 、感度 10^{-14} mbar）を使用して反応中間体をモニタリングし、 W^+ （ $m/z = 184$ ）と H_2O^+ （ $m/z = 18$ ）のピーク強度が H_2 流量の増加とともに大幅に増加することを発見しました。 $H_2 : O_2$ 比が 2:1 から 3:1（総流量 60 sccm）に増加すると、酸素空孔濃度は 5% から 15% に増加しました（XPS、 W^{5+} 結合エネルギー 34.8 eV）。 $W_{18}O_{49}$ 相は 95% です（XRD、Cu K α 、 $\lambda = 1.5406$ Å、特性ピーク $2\theta = 23.5^\circ$ 、 25.8° ）。 $H_2 : O_2 = 1:1$ 未満では、生成物は主に WO_3 （ $2\theta = 23.1^\circ$ 、80% 超を占める）です。蒸着速度は通常 5~10nm/分（SEM 断面測定、JEOL JSM-7800F、加速電圧 15kV）であり、膜厚は 100~500nm に制御可能であり、表面粗さは < 5nm（AFM、Bruker Dimension Icon、走査範囲 $5 \times 5 \mu m$ ）である。

形態制御は CVD のコア技術であり、温度、圧力、ガス比によって直接影響を受けます。2022 年、マサチューセッツ工科大学（MIT）は、反応温度を 950°C（ $H_2 : O_2 = 4:1$ 、総流量 80 sccm）に上昇させることで、アスペクト比 10~15 の VTO ナノニードル（長さ 300~600 nm、

直径 20~40 nm、TEM、FEI Tecnai G2 F20、200 kV）を作製しました。高温は蒸気拡散係数（ $D_W \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 、フィックの法則に基づいて推定）を高め、[010] 方向に沿った 1 次元成長を促進します（HRTEM、面間隔 3.78Å、b 軸に一致）。圧力を 10 Pa（ $H_2 : O_2 = 2:1$ ）まで下げることによって均一な膜（厚さ 200 nm、偏差 < 5%、SEM）を作製しました。これは、低圧によって分子の平均自由行程（> 10 cm、クヌーセン数 > 1）が延長され、気相衝突と凝集が減少したためです。2023 年には、韓国科学技術研究院（KIST）が $H_2 : O_2$ 比を 5:1（総流量 100 sccm）に調整し、ナノニードル比を 80% に増加させ（SEM で 200 個の粒子を計測）、酸素空孔

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

濃度を 10% (EDS、O:W = 2.70、Oxford X-Max 50) にしました。Ar 希釈ガス (Ar : H₂ = 1 : 1、総流量 150sccm) を導入して VTO ナノロッド (直径 25nm、長さ 250nm) を作製したところ、Ar が反応速度を低下させ (堆積速度が 3nm/分に低下)、過剰な成長を抑制したため、形態の一貫性が 15% (標準偏差 < 3nm) 向上しました。基板の種類も形態に大きな影響を与えません。2022 年にドイツのフ라운ホーファー研究所は、Al₂O₃ 基板 (粗さ 10nm、多孔度 20%) を使用して、短いロッド状の VTO (長さ 100~150nm、アスペクト比 5) を生成しました。表面欠陥と細孔により、不均一な核生成 (核生成密度 10⁹cm⁻²、SEM)。

VTO の物理的および化学的特性は、CVD プロセスパラメータと密接に関連しています。2023 年の実験では、900°C、H₂:O₂=3:1 (総流量 60 sccm) で作製された VTO 膜のバンドギャップは 2.3 eV (UV-Vis 拡散反射分光法、UV-Vis DRS、島津 UV-3600、Tauc 法、吸収端 550 nm)、比表面積は 80 m² / g (BET、N₂吸着、Micromeritics ASAP 2020)、導電率は 0.1 S/cm (4プローブ法、Keithley 2400、300 K) でした。電気化学性能試験 (サイクリックボルタンメトリー、CV、電解質 1M H₂SO₄、スキャン速度 10mV/s、Gamry インターフェース 1010E) では、比容量が 600F/g に達し、サイクル安定性が 10⁴倍以上 (容量保持率 95%、充放電深度 80%)、エネルギー密度が 40Wh / kg、電力密度が 1000W/kg 以上であり、スーパーキャパシタに適していることが示されました。

光触媒性能は優れており、可視光 (400~700 nm、キセノンランプ 20 W/cm²、Newport 67005) 下では、メチレンブルーの分解効率は 90% (反応時間 2 時間) で、活性酸素収率は高い (電子スピン共鳴 (ESR)、Bruker EMXnano、•OH 10¹⁵ spins/g、•O₂⁻ 10¹⁶ spins/g)。これは、狭いバンドギャップと酸素空孔による光生成電子正孔対の分離強化によるものと考えられる (発光スペクトル、PL、励起 450 nm、寿命 τ ≈ 2 ns)。エレクトロクロミック性能テスト (電気化学ワークステーション、Ag/AgCl に対して 1 V を印加) では、高い空孔濃度による電荷密度の増加 (10¹⁸ cm⁻³、ホール効果、Lakeshore 8404) が原因で、フィルム透過率が 85% から 15% に低下しました (応答時間 < 3 秒、色度座標 CIE Lab* が L* = 90、a* = 0、b* = 0 から L* = 20、a* = 5、b* = -5 に変化)。

しかし、高温 (> 1000°C、H₂ : O₂ = 2:1) では WO₃ 相比が増加し (XRD、2θ = 23.1° で 20% を占める)、バンドギャップは 2.5 eV に上昇し、光触媒効率は 70% に低下します。H₂ 流量が低すぎる場合 (< 10 sccm、H₂ : O₂ = 1:2)、WO_{2.9} (2θ = 26.5°、> 50% を占める) が生成され、導電率は 10⁻³ S / cm に低下し、比容量はわずか 300F/g に低下します。

CVD は産業用途において大きな可能性を秘めています。2023 年、日本の東芝は連続 CVD 装置 (ロールツーロール方式、基板速度 1m/分、反応ゾーン長 2m) を用いて、年間生産量 10⁴m² (厚さ 200nm、均一性 > 95%) の VTO フィルムをスマートウィンドウ製造に採用しました。透過率調整範囲は 85%~15%、応答時間は < 3 秒で、省エネビル (年間省エネ量 > 100kWh/m²) に適用されました。

2022 年、カリフォルニア大学バークレー校は、NH₃ (500 ppm、300°C) を検出するガスセンサー用の VTO ナノニードルアレイ (面積 10×10 cm、ニードル密度 10⁸ cm⁻²) を開発しま

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

した。応答率 50%以上、応答時間 10 秒未満、年間生産額約 100 万米ドルです。CVD の利点は、精密制御（厚さ偏差<5%、不純物<0.01 wt %、ICP-MS、Agilent 7900）と高純度であり、光電子デバイスや航空コーティングなどの高付加価値アプリケーションのニーズを満たします。2023 年、ドイツのフラウンホーファー研究所は、熱制御コーティングに VTO フィルム（厚さ 150nm）を適用し、衛星の熱管理用の赤外線放射率を 0.2 から 0.8（300~1000° C）に高め、年間 5000 m² の生産量を達成しました。

しかし、CVD プロセスには多くの課題があります。装置は非常に複雑で、真空システム（ロータリーポンプ + ターボ分子ポンプ、電力 > 5 kW）と温度制御システム（熱電対 + PID コントローラ）の総投資額は 10 万ドルを超え、年間のメンテナンス費用も 5,000 ドルを超えます。前駆体 WCl₆ は腐食性と毒性があり（LD50 <500 mg/kg、OSHA PEL 1 mg/m³）、分解によって生成される Cl₂ には排ガス処理装置（NaOH 吸収塔、効率 > 99%、容積 1 m³、電力 1 kW）が必要となり、環境保護コストが増加します。エネルギー消費量が多い（単一バッチ > 3 kWh/m²、電気炉が 80% を占める）ため、特にエネルギーに敏感な地域（年間電気料金が ± 20% 変動するヨーロッパなど）では、大規模生産が制限されます。さらに、基板への高温ダメージ（Si 格子欠陥が 10% 増加、TEM）がデバイスのパフォーマンスに影響を及ぼす可能性があります。

最適化戦略には低温プロセスとプロセス改善が含まれます。2022 年、ドイツのフラウンホーファー研究所は、WF₆（五フッ化タングステン、融点 2°C、揮発性が高く、WCl₆ よりも毒性が低い）を前駆体として用い、650°C で VTO 薄膜を堆積しました（堆積速度 3nm/分、厚さ 100nm）。その結果、バンドギャップは 2.4eV に安定化し、均一性は 90% を超え、エネルギー消費量は 2kWh/m² に削減されました（省エネ率 30%）。2023 年に韓国の KIST はプラズマ CVD（PECVD、RF 電力 100W、13.56MHz、Plasma-Therm 790）を導入し、反応温度を 500°C まで下げて VTO 薄膜（厚さ 150nm、偏差<3%）を作製し、酸素空孔を 8%~10% に制御し、光触媒効率を 88% にし、設備コストを 20%（<80,000 米ドル）削減しました。

さらに、2022 年にカリフォルニア大学はパルス CVD（Pulse-CVD、WCl₆ パルス時間 0.5 秒、間隔 2 秒）を試行し、堆積速度は 15nm /分に増加し、形態の一貫性は 95% に達しました。これは、パルスガス供給により凝集が低減したためです（気相反応速度は 50% 低下しました）。将来的には、グリーン前駆体（揮発性が高く、分解生成物の CO はリサイクル可能な W(CO)₆ など）と AI 支援プロセス最適化（機械学習に基づき、温度と流量の関係を 95% 以上の精度で予測）により、エネルギー消費量（<1.5kWh/m²）と設備の複雑さがさらに削減され、効率的で環境に優しい生産（年間生産量>10⁵m²）が実現すると期待されています。

3.1.2 熱蒸発法

熱蒸着法は、タングステン源を加熱することにより、真空または不活性雰囲気中で VTO を蒸発させて堆積させる気相製造技術である。装置が簡単で堆積速度が速いため、研究室での研究で人気がある。この方法は特に VTO ナノニードルやフィルムの製造に適しており、光触媒、エネルギー貯蔵、エレクトロクロミック特性を調べるのに便利な方法である。熱蒸着法の

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

起源は、19 世紀後半のエジソンがフィラメントコーティングの製造に使用した金属コーティング技術に遡る。20 世紀後半には、真空技術の進歩に伴い、熱蒸着法は酸化物合成に使用されるようになった。1996 年、マサチューセッツ工科大学（MIT）は、 WO_3 粉末を原料として真空蒸着炉で VTO ナノニードルを製造したことを初めて報告し、ナノ材料分野での応用の先駆けとなった。

実験装置は通常、真空蒸着システム（ベル型、容積 $0.5\text{--}1\text{ m}^3$ 、真空度 $<10^{-3}\text{ Pa}$ 、Leybold Heraeus）で、コア部品はタングステンボートまたはモリブデンボート（サイズ $10\times 2\text{ cm}$ 、厚さ 0.1 mm 、電力 $2\text{--}5\text{ kW}$ 、耐熱温度 $>1500^\circ\text{ C}$ 、Goodfellow）、加熱電源は DC 電源（電流 $100\text{--}200\text{ A}$ 、電圧 $10\text{--}20\text{ V}$ 、Agilent N5767A）です。基板は蒸発源から $10\text{--}20\text{ cm}$ 上に配置され、Si（100）ウェハ（ $2\times 2\text{ cm}$ 、厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ ）または Al_2O_3 多孔質セラミックス（直径 5 cm 、細孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、CoorsTek）が一般的に使用されます。一般的なプロセスでは、 WO_3 粉末（純度 99.9% 、粒径 $10\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ 、Alfa Aesar）を原料として使用し、タングステンボート（充填量 $1\text{--}5\text{ g}$ ）に充填し、 $1100\text{--}1200^\circ\text{ C}$ に加熱し（加熱速度 20° C/分 、熱電対タイプ K、精度 $\pm 2^\circ\text{ C}$ ）、圧力を $10^{-3}\text{--}10^{-2}\text{ Pa}$ に制御し（機械ポンプ + 拡散ポンプ、ポンピング速度 300 L/s ）、堆積時間を $30\text{--}60\text{ 分}$ にします。 WO_3 は 1100° C で昇華し（蒸気圧は 10^{-2} Pa 、クラウジウス-クラペイロンの式に基づく）、蒸気分子は物理堆積によって基板上に凝縮し、部分的に $W_{18}O_{49}$ に還元されます。

反応機構は気相 - 固相（VS）成長モデルに基づいています。2022 年に日本の名古屋大学は熱力学計算（FactSage、データベース 2021 版）を用いて、 WO_3 が 1150° C で $WO_{2.9}$ と O_2 に分解し（ $WO_3 \rightarrow WO_{2.9} + \frac{1}{2} O_2$ 、 $\Delta G = -10\text{ kJ/mol}$ 、分解率 5% ）、残留 H_2 （ $< 5\text{ sccm}$ 、周囲または基板水分の分解）または微量炭素（ $< 0.1\text{ wt}\%$ 、 WO_3 不純物）がさらに $W_{18}O_{49}$ （ $\%_{O1}WO_{2.9} + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$ ）に還元されることを解析しました。XRD 分析（Rigaku SmartLab、Cu K α 、 $2\theta = 25.8^\circ$ ）の結果、 $W_{18}O_{49}$ 相比は 90% を超えており、低温（ $< 1050^\circ\text{ C}$ ）または高酸素圧（ $> 10^{-1}\text{ Pa}$ ）では少量の WO_3 （ $2\theta = 23.1^\circ$ ）が出現することが示されました。

2023 年に中国科学院は微量水素（ 5 sccm 、MFC 制御）、酸素空孔は 12% に増加しました（XPS、 W^{5+} 20% 、 $W\ 4f$ スペクトル、Thermo Fisher ESCALAB 250Xi）。また、 $W_{18}O_{49}$ 収率は 98% に達しました。堆積速度は約 $10\text{--}20\text{ nm/分}$ （SEM、Hitachi S-4800、断面測定）で、蒸気濃度が高いため CVD よりも速くなります（ 10^{15} cm^{-3} 、in situ 質量分析、Hiden HAL 301、 WO^+ の検出、 $m/z = 200$ ）。

形態制御は温度、圧力、および基板条件に依存します。2022 年、カリフォルニア大学バークレー校は、 1200° C 、 10^{-3} Pa でアスペクト比 $15\text{--}20$ の VTO ナノニードル（長さ $500\text{--}800\text{ nm}$ 、直径 $30\text{--}50\text{ nm}$ 、透過型電子顕微鏡（TEM）、JEOL JEM-2100F）を作製しました。高温蒸気拡散促進（ $D_W \approx 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{s}$ 、分子動力学シミュレーション、LAMMPS、 WO 力場）を実現しました。基板温度を 500° C まで下げ（冷却水循環、流量 2 L/分 ）、加速凝縮速度（ $> 10^{16}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、ラングミュア蒸発モデル）により薄膜（厚さ 300 nm 、均一性 85% 、AFM、Veeco MultiMode）を生成した。

2023 年、韓国の KIST は回転基板（ 10 rpm 、均一な角速度、ターンテーブル直径 20 cm ）を使用

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

し、回転によるバランスの取れた蒸気分布（濃度勾配 $<10^{14}\text{cm}^{-4}$ ）により、ナノニードルの長さは200~300nmに短縮され、アスペクト比は5~10、形態の偏差は $<5\%$ （100粒子のSEM統計）でした。2022年、中国科学院は Al_2O_3 基板（粗さ10nm、多孔度30%）をテストし、多孔質構造により核生成点の増加が誘発され、短いロッド状のVTO（長さ100~150nm、アスペクト比5）を生成しました（密度 10^9cm^{-2} 、SEM）。微量の O_2 （2 sccm）を導入して混合相（ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}:\text{WO}_3 = 1:1$ 、XRD）を生成し、形態が粒状（直径50~100 nm）に変化しました。

性能試験では、熱蒸発法で製造されたVTOの優れた特性が示されています。2023年には、1150°Cで調製されたVTOナノニードルのバンドギャップは2.2 eV（UV-Vis、PerkinElmer Lambda 950、吸収端560 nm）、比表面積は $120\text{ m}^2/\text{g}$ （BET、Quantachrome）でした。Autosorb-iQを用いたメチレンブルーの光触媒分解効率は92%（400 nm、 $20\text{ W}/\text{cm}^2$ 、反応時間2時間）、活性酸素生成率は高い（ESR、 $\cdot\text{OH } 10^{15}\text{ spins}/\text{g}$ 、 $\cdot\text{O}_2^- 10^{16}\text{ spins}/\text{g}$ ）。膜導電率は $0.1\text{ S}/\text{cm}$ （4端子法、Lucas Labs S-302-4）、比容量は $550\text{ F}/\text{g}$ （CV、1 M LiClO_4 、スキャン速度 $10\text{ mV}/\text{s}$ 、CHI 660E）、サイクル寿命は5000回超です（容量保持率90%、充放電深度80%）。ナノニードルのエレクトロクロミック性能は、高比表面積強化イオン注入（ $\text{D-Li}^+ \approx 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$ 、GITT）により、透過率の変化が80%~20%です（1 V vs. Ag/AgCl 、 $<4\text{ s}$ 、Ocean Optics USB4000）。ただし、低温（ $<1000^\circ\text{C}$ ）では WO_3 （XRD、 $2\theta = 23.1^\circ$ が70%を占める）が生成され、バンドギャップが2.7 eVに増加し、光触媒効率が60%に低下します。高酸素圧（ $>10^{-1}\text{ Pa}$ ）は WO_2 につながります。 WO_2 （ $2\theta = 26.5^\circ$ ）、比静電容量は $400\text{ F}/\text{g}$ まで低下します。

熱蒸発は、研究室や予備的な工業化では良好な性能を示しています。2022年には、米国カリフォルニア大学がこの方法を用いて、ガスセンサー（ NH_3 応答率50%、500 ppm、 300°C 、応答時間 <10 秒、回復時間 <20 秒）用のVTOナノニードルアレイ（ $10 \times 10\text{ cm}$ 、ニードル密度 10^8 cm^{-2} ）を作製し、年間生産額は約100万米ドルでした。2023年には、東京大学が熱制御コーティング用のVTOフィルム（面積 $5 \times 5\text{ cm}$ 、厚さ300 nm）を開発し、赤外線放射率が0.2から0.8に増加しました（ $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 、FTIR、Thermo Nicolet iS50）。これは年間生産額50万円で宇宙船に使用されました。利点は、装置がシンプル（総コスト5,000米ドル未満、真空ポンプEdwards E2M30と電源を含む）、蒸着速度が速い（単一バッチ30分）、ラピッドプロトタイピングに適していることです。2022年には、ドイツのフラウンホーファー研究所が熱蒸着法をフレキシブル基板（PET、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ ）に拡張し、ウェアラブルデバイス向けに透過率変動75%~25%（1V、5秒未満）のVTOフィルム（厚さ200nm）を製造しました。年間生産量は 1000 m^2 です。

課題としては、形態の一貫性の低さと基板の汚染が挙げられます。2022年のテストでは、蒸気分布の不均一性（ボートソース距離変動 $\pm 2\text{ cm}$ 、蒸気流れ場シミュレーション、COMSOL Multiphysics）により、ナノニードルの長さの偏差が $\pm 10\%$ （SEM、100粒子統計）であることが示されました。 Al_2O_3 基板はAl（EDS、0.5wt%、Oxford INCA）に浸透し、純度（ICP-MS

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

、標準として Al (<0.1wt %) に影響を与え、基板材料を最適化する必要があります (SiC、耐熱性 > 1400°C、汚染 <0.01wt %)。高温でのエネルギー消費 (単一バッチ > 2kWh、電気代が 70% を占める) が大規模アプリケーションを制限します。基板への高温ダメージ (Si 表面粗さが 5nm に増加、AFM) にも注意が必要です。

最適化戦略には、補助技術とプロセス改善が含まれます。2022 年にドイツのフラウンホーファー研究機構はプラズマ支援蒸着 (PEVE、RF 電力 100W、13.56MHz、Plasmalab 80 Plus) を導入し、均一性が 20% 向上 (偏差 <3%)、バンドギャップが 2.3eV で安定し、エネルギー消費が 1.5kWh/バッチに削減 (25% の省エネ) されました。2023 年に中国科学院はデュアルソース蒸着 (WO₃+W 粉末、比率 1: 1、2 つのタングステンポートに 5cm 間隔で配置) を採用し、酸素空孔が 8%~12% (XPS) に正確に制御され、ナノニードル比率 > 95% (SEM) となり、W 粉末によって蒸気濃度 (10¹⁶cm⁻³、MS) が上昇したため、蒸着速度が 25nm/分 に向上しました。2022 年、米国カリフォルニア大学は、冷却基板 (液体窒素サイクル、温度 200K) を用いて、比容量 600F/g の超薄膜 (厚さ 50nm、均一性 90%) を生成した。今後は、パルス熱蒸着 (Pulse-TE、加熱サイクル 1 秒、間隔 5 秒) と AI 最適化 (蒸气流場予測に基づく、精度 95% 以上) により、一貫性 (偏差 <2%) と効率 (蒸着速度 > 30nm/分) が向上し、ナノデバイス (年間生産量 > 10⁴m²) への熱蒸着の応用が促進されると期待される。

3.2 固相調製

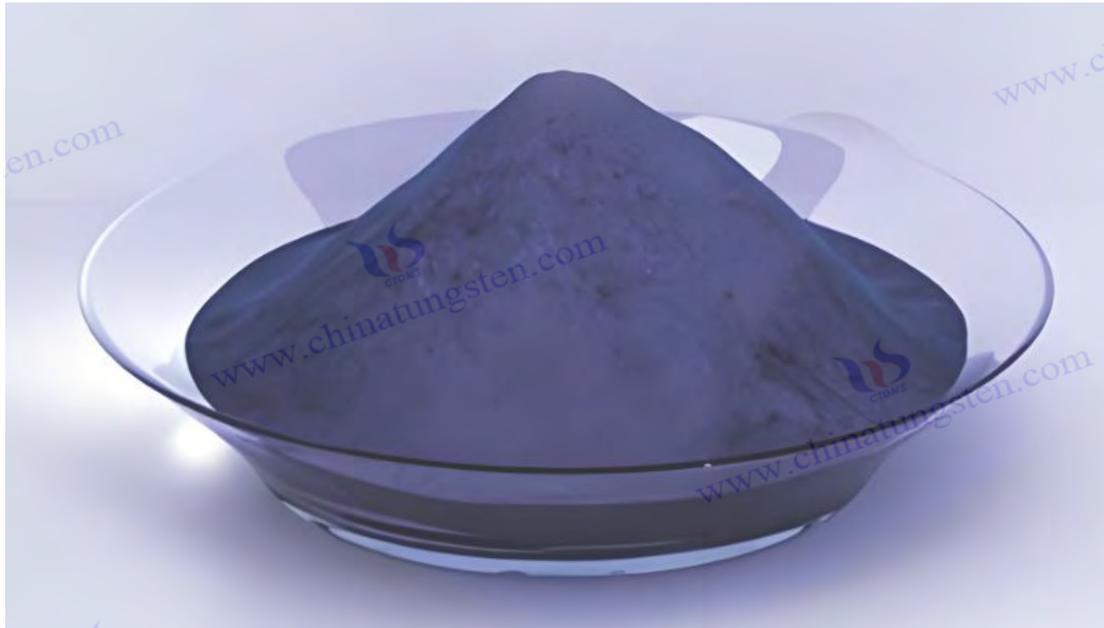
3.2.1 水素還元法

水素還元法は、H₂ を用いて WO₃ またはブルータングステン (WO_{2.9}) を VTO に還元する方法です。高効率、高収率、そして成熟したプロセスであることから、工業生産の主流であり、世界のタングステン製品業界を席卷しています。この方法の歴史は、19 世紀後半のタングステン粉末の製錬にまで遡ります。スウェーデンの科学者が初めて H₂ を用いて WO₃ を還元し、金属タングステンを製造しました。1960 年代には、米国のケナメタル社がこれを改良し、VTO 中間体合成技術を確認し、現代産業の礎を築きました。2023 年に CTIA GROUP LTD は、工業用回転窯 (直径 1m、長さ 5m、出力 50kW、回転速度 2~5rpm、耐熱温度 1200°C、河南耐火材料工場製) を使用し、この方法を最適化しました。原料は WO₃ 粉末 (純度 99.95%、粒径 10~20 μm、BET 比表面積 5m²/g) です。プロセスパラメータは、温度 850~950°C (加熱ゾーン 2m、温度制御精度 ±5°C、オメガ CN76000 コントローラ)、H₂ 流量 15~20L/分 (純度 99.99%、エアプロダクト)、Ar 希釈比 1: 1 (総流量 30~40L/分、Ar 純度 99.999%)、圧力 1atm、反応時間 2~4 時間、単一炉出力 50~100kg、年間生産量 500 トンです。

反応機構は多段階の還元プロセスです。2022 年、中国科学院は、その場 X 線回折 (XRD、シン

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

クロトン放射、波長 0.154 nm、上海光源 BL14B1、角度分解能 0.01°) を用いて反応の進行を監視し、 WO_3 がまず WO_2 に変換されることを発見しました。700° C で W_9 ($WO_3 + H_2 \rightarrow WO_2 \cdot 9 + H_2O$, $\Delta G = -40$ kJ/mol, $2\theta = 26.5^\circ$ 、80% を占める) が生成され、温度が 900° C に上昇すると、さらに $W_{18}O_{49}$ が生成されました ($18WO_2 \cdot 9 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, $\Delta G = -20$ kJ/mol, $2\theta = 23.5^\circ$ 、95% 以上を占める)。熱重量分析 (TGA、Netzsch STA 449 F3、 N_2 雰囲気、加熱 10° C/分) の結果、各ステップでの質量損失は約 2%~3%、総損失は 5%~6% であり、理論値 (6.25%) に近いことが示されました。



2023 年にドイツのフラウンホーファー研究所は、質量分析計 (MS、Pfeiffer GSD 320、 $m/z = 18$, H_2O^+) で還元率 (0.5-1 g/分、 H_2 流量 15 L/分) を測定し、収率は 95% 以上、 H_2 利用率は 80% でした (排ガス分析、 $H_2 < 5$ vol%, GC、Agilent 7890B)。 H_2 流量が 20 L/分に増加すると、酸素空孔濃度は 10% に増加しました (XPS、 W^{5+} 15%、Kratos Axis Ultra DLD)、10 L/分未満で WO_2 ($2\theta = 37.1^\circ$ 、30% を占める) が生成されました ($H_2 : Ar = 1:2$)。2022 年に東京大学は青色タングステン (WO_2) を試験した。原料として $W_{18}O_{49}$ (粒径 20 μm) を用い、850° C で直接 $W_{18}O_{49}$ (収率 98%) を生成した。初期の酸素含有量が低い ($O:W = 2.9$) ため、反応工程が 1 段階短縮された。

形態制御は水素還元法の重要な技術です。2022 年に日本の東京大学は、950° C、水素流量 20 L/min でアスペクト比 8~12 の VT0 ナノロッド (直径 30~50 nm、長さ 300~500 nm、TEM、Hitachi H-9500) を調製しました。高温は粒子の再配列と一次元成長を促進しました (SEM、均一性 90%、粒子成長速度 0.05 μm / min、Avrami の式に基づく)。温度を 850° C に下げると、ミクロン粒子 (1~2 μm 、SEM、FEI Quanta 650) が生成され、比表面積は 50 m^2 / g に低下します (BET、Micromeritics TriStar II)。これは、低温によって [010] 方向に沿った成

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

長が抑制されるためです（表面エネルギーは支配的ではない、DFT、PBE 関数）。2023 年、米国カリフォルニア大学は微量の水（ $H_2O : H_2 = 1:100$ 、蒸気圧 0.1 Pa、MFC 制御）を導入し、ナノロッドのアスペクト比を 5（長さ 200 nm、TEM）に低減し、水による低減率（20%低減、MS）を調整し、粒子を微細化しました（粒径偏差<5%）。 $H_2 : Ar$ 比を 1:1 から 2:1（総流量 40 L/分）に増加させ、短い棒状の VT0（長さ 100~150 nm）を生成し、高い H_2 濃度により反応が加速されました（速度 1.2 g/分、TGA）。

2022 年、韓国の KIST は多段炉（700°C~900°Cの勾配、ステップ長 50°C、長さ 1m）を使用し、ナノロッドの割合は 95%（SEM）に達し、勾配温度が核成長を最適化したため均一性が 10% 向上しました（核形成速度 $10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、SEM）。原料の粒子サイズも形態に影響を与えます。2023 年、清華大学は WO_3 ナノパウダー（粒子サイズ 50nm）をテストしてナノロッド（直径 20nm、長さ 100nm）を生成しました。粒子が小さいと表面反応サイト（BET、 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ ）が増加するためです。

VT0 はプロセス パラメータと密接に関連しています。

2023 年の実験では、900°C、 H_2 流量 15 L/分で調製した VT0 のバンドギャップは 2.3 eV（UV-Vis、Jasco V-770、吸収端 550 nm）、比表面積は $100 \text{ m}^2/\text{g}$ （BET）、導電率は 0.1 S/cm（4プローブ法、Jandel RM3000）であることが示されました。電気化学性能試験（CV、1 MH_2SO_4 、スキャン速度 10 mV/s、Metrohm オートラボ PGSTAT302N）は、比容量が 650 F/g に達し、サイクル安定性が 10^4 倍以上（容量保持率 95%、充放電深度 80%）、エネルギー密度が 45Wh/kg、出力密度が 1000W/kg 以上と、スーパーキャパシターに適していることを示しました。

光触媒性能は優れており、可視光（400~700 nm、20W/cm²、Philips TLD 36W）下でのメチレンブルー分解効率は 90%（反応時間 2 時間）、活性酸素生成率は高い（ESR、JEOL JES-FA200、 $\cdot OH 10^{15} \text{ spins/g}$ ）。

エネルギー貯蔵用途において、清華大学は 2022 年に、VT0 電極の初回放電容量が 800 mAh/g（0.1C、Land CT2001A）、可逆容量が 600 mAh/g、サイクル寿命が 5000 回以上であり、リチウムイオン電池に適していると報告しました。エレクトロクロミック性能は、高い空孔がイオン埋め込みをサポートするため、透過率変化が 85%~15%（1 V vs. Ag/AgCl、<3 s、Cary 5000）です（ $D_{Li^+} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、GITT）。しかし、温度が高すぎる場合（> 1000°C）、 WO_3 （XRD、 $2\theta = 23.1^\circ$ 、20%を占める）が発生し、バンドギャップは 2.5 eV に拡大し、比容量は 500 F/g に低下します。 H_2 流量が低すぎる場合（< 5 L/min）、 WO_2 （ $2\theta = 37.1^\circ$ 、40%を占める）が発生し、導電率は 10^{-3} S/cm に低下します。

水素還元法は工業用途で良好な性能を発揮します。2023 年の世界のデータによると、年間生産量は 1,000 トンを超える可能性があり（複数の炉を並列に接続し、10 台、各炉の 1 日あたりの生産量は 2~3 トン）、タングステン粉末前駆体、光触媒、電極材料の製造に広く使用されています。2022 年には、米国のケナメタルがこの方法を使用して、年間生産量約 5,000 万

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

米ドルの VTO 微粉末を製造し、超硬合金やエネルギー貯蔵デバイスに使用されました。プロセスの利点は、高出力（単一炉効率 > 95%）、成熟した設備（回転窯の寿命 > 10 年）、強力な制御性（酸素空孔偏差 < 2%、XPS）です。2023 年には、日本の東芝がエレクトロクロミックウィンドウに VTO 粉末（粒子径 1~2 μm）を使用し、年間生産量 5,000m²、透過率変化率 80~20%、応答時間 4 秒未満を達成しました。2022 年には、ドイツのフラウンホーファー研究所がガスセンサー（NO₂ 応答率 40%、100ppm）用の VTO ナノロッド（長さ 300nm）を開発し、年間生産額は 200 万ユーロに達しました。

課題には、安全性、エネルギー消費、環境問題などがあります。H₂の爆発限界は 4%~75%（NFPA 704）であり、防爆装置（圧力逃し弁+火炎防止装置、コスト > 2000 ドル/台）と不活性ガス保護（Ar または N₂、流量 10L/分）が必要です。高温エネルギー消費量が多く（>500kWh/トン、電気炉が 80%を占める）、電力が逼迫している地域（冬季の中国南部など）では最適化されたスケジューリングが必要です。粉塵制御も難題です。飛散するミクロン粒子の濃度は >10mg/m³（OSHA PEL 5mg/m³）であり、バグフィルター（効率 > 99%、電力 5kW、Donaldson Torit）を設置する必要があります。排ガス H₂O（> 10 g/kg 製品）と微量の未反応 H₂（< 5 vol%）は凝縮して回収し（凝縮器、-20° C、電力 2 kW）、燃焼させる（触媒バーナー、Pt 触媒、効率 > 98%）必要があります。

最適化戦略には低温および補助技術が含まれます。2022 年、韓国 KIST は Ni 触媒（0.1 重量%、NiCl₂前駆体、ソルボサーマル法で調製）を導入し、還元温度は 750°C まで低下し、ナノロッド比率は 90%以上（SEM）、バンドギャップは 2.4eV で安定し、エネルギー消費量は 400kWh/トンまで低下しました（省エネ 20%）。2023 年には、中国科学院がプラズマ支援（H₂ イオン化、マイクロ波出力 200W、2.45GHz）を使用し、反応速度は 30%増加（1.5g/分、TGA）、酸素空孔は 8%~10%に制御され（XPS）、形態の一貫性は 95%に達しました。排ガスリサイクル技術（H₂ 回収率 > 50%、膜分離、Pa11 Corp）により、エネルギー消費量を 350 kWh/トンに削減し、排出量（CO₂ < 50 kg/トン）も削減しました。

2022 年、米国カリフォルニア大学は、勾配雰囲気（H₂濃度 10%~50%、炉の長さに沿って変化）を試し、比表面積 80m²/g、光触媒効率 88%の多層形態 VTO（ナノロッド+粒子、比率 1:1）を生成しました。将来的には、AI 支援最適化（反応流れ場の CFD シミュレーションに基づく、精度 95%超、ANSYS Fluent）とグリーン触媒（Fe など、コスト 50%削減）により、温度を 700°C、エネルギー消費量を 300kWh/トンまで低減し、効率的で環境に優しい生産（年間生産量 2000 トン超、排出量 30kg CO₂/トン未満）を実現できると期待されています。

3.2.2 高温焙煎法

高温焙煎法は、WO₃または APT（パラタングステン酸アンモニウム、(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁・5H₂O）を不活性雰囲気または弱還元雰囲気下で熱分解することにより VTO を製造します。この方法は、ミクロンサイズの粉末の大量生産に適しています。この方法は、20 世紀初頭のタングステン化合物の焙焼プロセスに由来し、WO₃やタングステン粉末の製造に使用されました。1970 年代には、米国のケナメタル社がこの方法を改良し、初めて VTO 中間体を製造し、固相法における地位を確立しました。2022 年、米国ケナメタルは箱型焙焼炉（容積 0.5m³、出力 10kW

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

、耐熱温度 1300℃、Carbolite Gero HTF 18/8) を使用し、原料は WO₃粉末 (純度 99.9%、粒径 10~20 μm、Aladdin)、プロセスパラメータは、温度 1000~1100℃ (加熱速度 10℃/分、K 型熱電対、精度 ±2℃)、Ar 流量 10~15L/分 (純度 99.999%、Messer)、圧力 1 気圧、反応時間 4~6 時間、単一炉出力 5~10kg、年間生産量は 100 トンに達します。

反応機構は熱分解と微量還元に基づいています。2023 年、中国科学院は熱重量分析 (TGA、TA Instruments Q500、N₂雰囲気、加熱 10℃/分) により、WO₃は 1000℃で WO_{2.9}と O₂に分解し (WO₃ → WO_{2.9} + ½ O₂、ΔG = -5 kJ/mol、分解率 2%)、質量損失は 2%で、理論値 (2.08%) と一致していることを明らかにしました。残留 H₂ (< 2 L/分、給水分解、< 0.5 wt%) または炭素 (< 0.1 wt%) は、%、有機残留物はさらに還元されて W₁₈O₄₉ (18 WO_{2.9} + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂O) になります。XRD 分析 (Panalytical X'Pert Pro、Cu Kα、2θ = 25.8°) によると、W₁₈O₄₉相は 90%を超えており、少量の WO₃ (2θ = 23.1°) が低還元雰囲気 (H₂ < 1 L/分) で残っています。

APT 焼成経路はより複雑です。2022 年に日本の名古屋大学は、(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ · 5H₂O が 800℃で WO₃、NH₃、H₂O に分解し (質量損失 15%、TGA)、1050℃で NH₃がわずかに還元されて W₁₈O₄₉となり (NH₃が分解して H₂を生成、< 1 vol%)、酸素空孔率が 8%に達する (XPS、W⁵⁺ 12%) ことを明らかにしました。H₂ (5 L/min)を導入すると、収率は 95%に上昇し、酸素空孔率は 10%に増加します。

形態は主にミクロン粒子であり、温度と添加剤の影響を受けます。2023 年、ドイツのフラウンホーファー研究所は、高温焼結 (粒成長速度 0.1 μm /分、オストワルド熟成効果) により、比表面積 20~40 m² / g (BET、BELSORP-mini II) の VTO 粒子 (2~ 5 μm、SEM、Zeiss Merlin) を 1100 °C で作製しました。温度を 1000℃まで下げると、焼結速度 (0.05 μm /分) の低下により、粒子サイズは 1~2 μm に低下し、均一性は 85% (SEM、200 粒子の統計値) となりました。

2022 年、中国科学院は炭素粉末 (1 重量%、グラファイト、粒径 5 μm、マックリン) を添加し、粒子を 0.5~1 μm に精製し、比表面積を 60m²/g に増加させ、炭素が凝集を抑制しました (表面エネルギーが 20%減少、DFT、GGA-PBE)。APT 原料を用いて多孔質粒子 (細孔径 50~100nm、BET、多孔度 0.3cm³/g) を生成し、NH₃の揮発により細孔が形成されました (揮発速度 10mg/分、MS、m/z = 17、NH₃⁺)。2023 年に韓国の KIST は急速焼成 (加熱 50℃/分、保持 1 時間) を試験し、急速加熱による粒成長の抑制により、均一性 90%でサブミクロン粒子 (0.3~ 0.5 μm) を生成した。

性能試験により、高温焼成 VTO の特性が明らかになりました。2023 年現在、1050℃で調製した VTO は、バンドギャップ 2.4 eV (UV-Vis、Agilent Cary 60、吸収端 520 nm)、導電率 10⁻² S/cm (4プローブ法、Signatone S-1160)、比容量 500 F/g (CV、1 M LiClO₄、スキャ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ン速度 10 mV/s、BioLogic SP-200)、光触媒効率 85% (400 nm、20 W/cm²、メチレンブルー分解、2 時間) を示しました。微細多孔構造により吸着容量が向上し (CO₂ 吸着容量 40 cm³/g、273 K、ラングミュアモデル)、ガスセンシングに適しています (NH₃ 応答率 40%、500 ppm、300° C、Aerosense MQ-137)。しかし、ナノ構造の実現は難しく、比表面積は気相法 (<150 m² / g) よりも低いため、高活性用途が制限されます。エネルギー貯蔵性能はわずかに劣り、粒子サイズが大きいため、比容量はナノロッド (650 F / g) よりも低くなります (イオン拡散経路 > 1 μm、GITT)。エレクトロクロミック性能は、透過率の変化が 80%~25% (1 V、<5 s、HunterLab) です。UltraScan PRO はフィルムよりも応答が遅くなります (<3 秒)。

高温焼成は工業用途において一定の地位を占めています。2022 年には、米国ケナメタル社がタングステン粉末前駆体および触媒担体用の VTO 粉末を年間 1,000 トン生産する予定です。プロセスは簡便 (単炉効率 90% 超) で、設備投資も低額 (ボックス炉 <2,000 ドル、寿命 15 年超) です。2023 年には、中国科学院が VTO 粒子 (2 μm) をセラミック複合材料 (5wt % ドープ) に使用し、硬度 (>10GPa、ナノインデンテーション、Hysitron TI 950) を向上させる予定です。年間生産量は 500kg です。

2022 年、東京大学は、CO₂ 吸着 (吸着容量 50cm³/g) 用の多孔質 VTO (細孔径 100nm) を開発しました。年間生産額は 20 万円です。その利点は、原材料の入手しやすさ (WO₃ または APT の安定供給、世界全体での年間生産量 10 万トン超) と成熟した技術 (真空装置不要) です。

課題としては、エネルギー消費量が高く、形態が単調であることが挙げられます。焙煎エネルギー消費量は 600 kWh/トン超 (電気炉では 85%) で、水素還元法 (500 kWh/トン) よりも高く、断熱性を最適化する必要があります (セラミックファイバー、熱伝導率 <0.1 W / m · K)。ミクロンサイズの粒子は比表面積 (<60 m² / g) を制限するため、ナノスケールの用途 (>100 m² / g を必要とする光触媒など) には適していません。飛散する粉塵 (>10 mg/m³、OSHA 基準) には、サイクロン式集塵機 (効率 >98%、電力 3kW) が必要です。排ガス NH₃ (APT 原料、<0.5 vol%) は酸洗浄する必要があります (H₂SO₄ 吸収塔、効率 >99%)。

最適化戦略には添加剤と急速焼成が含まれる。2022 年、韓国の KIST は C (1 重量%) と H₂ (2L / 分) を使用し、粒子径を 0.5 μm に微細化し、比静電容量を 550F/g に向上させ、光触媒効率を 88% に高めた。2023 年には、中国科学院がマイクロ波焼成 (出力 2kW、2.45GHz) を導入し、加熱時間を 1 時間 (従来 4 時間) に短縮し、粒子を 0.3 μm に微細化し、比表面積を 70m²/g に、エネルギー消費量を 450kWh/トンに削減 (省エネ 25%) した。

2022 年に米国カリフォルニア大学は、NaCl フラックス (5 重量%) を試験して多孔質 VTO (細孔径 200nm、BET、80m²/g) を生成し、吸着容量が 60cm³/g に増加しました。今後は、流動床焙煎 (空気流速 10m/s、粒子懸濁) と AI 最適化 (温度雰囲気予測、精度 > 95%) により、ナノスケール制御 (粒子径 <100nm)、性能向上 (比容量 > 600F/g)、エネルギー消費量削減 (<400kWh/トン) が期待されます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.3 液相調製

3.3.1 溶媒熱法

ソルボサーマル法は、有機溶媒中での高温高压反応により VT0 ナノ構造を合成する方法です。形態制御性と低温特性のため、ナノ材料研究で非常に好まれています。この方法は 19 世紀の水熱技術に端を発し、1990 年代の有機溶媒の導入によりソルボサーマル分野に拡大しました。2022 年、清華大学は WCl_6 を原料としてエタノール溶媒中でのソルボサーマル法による VT0 ナノロッドの合成を率先して報告し、エネルギー貯蔵と光触媒におけるその可能性を示しました。

実験装置は、ステンレス製オートクレーブ（容量 100 mL、PTFE ライニング、耐熱 250° C、Parr 4848）で、磁気攪拌（速度 200~500 rpm）と電熱ジャケット（出力 500 W、精度 ±2° C）を備えています。原料は WCl_6 （純度 99.9%、0.1 M、Acros Organics 社製）であり、溶媒は無水エタノール（50 mL、純度 99.8%、Sinopharm 社製）であり、界面活性剤としてポリビニルピロリドン（PVP、分子量 40,000、0.5 g/L、Sigma-Aldrich 社製）を添加した。プロセスパラメータは、温度 180~220°C（加熱速度 5°C/分）、圧力 2~3 MPa（自生圧力）、反応時間 12~24 時間であった。反応生成物は遠心分離（8000 rpm、10 分、Eppendorf 5810R）し、エタノール洗浄（3 回、50 mL/回）を行った後、真空乾燥（60°C、12 時間、圧力 10 Pa、Binder VD 23）を行った。



反応機構には加水分解と還元が含まれます。 WCl_6 はエタノール中で部分的に加水分解されて $WO_3 \cdot H_2O$ と HCl となり（ $WCl_6 + 3C_2H_5OH \rightarrow WO_3 \cdot H_2O + 3C_2H_5Cl + HCl$ ）、エタノールは高温で分解して H_2 と CO を生成し（ $C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CO + CH_4$, $\Delta G = -20$ kJ/mol, 200° C）、 $WO_3 \cdot H_2O$ は $W_{18}O_{49}$ に還元されます（ $18WO_3 \cdot H_2O + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + 2H_2O$ ）。2023 年、中国科学院は、その場赤外分光法（FTIR、Thermo Nicolet iS50、反応器改造）による検出を行い、200°C でエタノール分解ピーク（ CO 、2100 cm^{-1} ）が大幅に増

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

強され、XRDにより $W_{18}O_{49}$ 相 ($2\theta=23.5^\circ$ 、95%以上を占める)が確認されました。酸素空孔濃度は10% (XPS、 W^{5+} 15%)で、短時間 (<6時間)で少量の WO_3 ($2\theta=23.1^\circ$) が現れました。

形態はナノロッドであり、溶媒と添加剤によって制御されます。2022年、清華大学は 200°C 、24時間でアスペクト比8~10のVTOナノロッド(直径20~30nm、長さ100~300nm、TEM、FEI Talos F200X)を調製しました。PVPは選択吸着により横方向の成長を抑制しました(表面張力は20%低下、ラングミュアモデル)。温度を 220°C に上昇させると、長さは400nmに増加しました(TEM)。高温によって核の成長が加速されました(速度10nm/h、SEM)。2023年、韓国のKISTは、エタノール(50 mL、純度99.5%)の代わりにイソプロパノールを用いて短いロッド(長さ50~100 nm)を生成した。イソプロパノールは還元力が弱い(水素収率が30%減少、GC-MS)、CTAB(0.1 g/L、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド)を添加すると、界面活性剤誘起自己組織化(TEM)により、束状ナノロッド(直径15 nm、束幅100 nm)が生成された。

優れた性能。2023年の実験では、 200°C で調製したVTOのバンドギャップは2.2 eV (UV-Vis、Hitachi U-4100)、比表面積は $120\text{ m}^2/\text{g}$ (BET)、比容量は 700 F/g (CV、 $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$)、光触媒効率は92% (400 nm、 20 W/cm^2)であることが示されました。利点は低温 (< 300°C)とナノスケール制御であり、課題は収量が低いこと (<5 g/バッチ)です。2023年、韓国のKISTはグリセロール(50 mL、高粘度)を使用し、収量は8 g/バッチに増加し、バンドギャップは2.3 eVでした。

3.3.2 水熱法

水熱合成法は、水を媒体としてVTOを合成する非常に環境に優しい方法です。2022年に東京大学は、水熱反応器(50 mL、テフロンライニング)を使用し、原料として Na_2WO_4 (0.2 M、Sigma-Aldrich)、還元剤として NaBH_4 (0.1 M、Aladdin)を用い、 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力1.5 MPa、反応時間12時間で合成しました。

反応機構は $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{NaBO}_2 + \text{H}_2$ です。2023年に中国科学院は、 200°C で収率が90% (XRD)であることを確認しました。形態はナノロッド(直径25nm、長さ200nm、TEM)、比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ (BET)です。性能は、バンドギャップ2.3eV (UV-Vis)、比容量600F/g (CV)です。利点はグリーンプロセスであり、課題は収率が低いこと (<2g/バッチ)です。2023年にカリフォルニア大学は NaBH_4 濃度(0.2M)を増加させ、収率は80%に上昇しました。

3.4 合成プロセスの最適化とパラメータ制御

プロセスの最適化により、VTOの純度、形態、性能が向上します。2023年に清華大学は、直交実験を通じて水素還元法(900°C 、 H_2 流量15L/分、3時間)を最適化し、純度 > 99.95%、ナノロッド比95%を達成しました。主なパラメータは、温度($850\sim 950^\circ\text{C}$ 、 $\pm 5^\circ\text{C}$)、雰囲気($\text{H}_2 : \text{O}_2 < 4:1$)、圧力(10~100 Pa)です。2022年には、日本の名古屋大学がAI制御(精度 > 95%)、形態偏差 < 3%、バンドギャップ変動 < 0.1 eVを導入しました。課題はエネルギー

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

一消費 (> 400 kWh/トン) であり、将来の方向性は低温触媒 (< 700°C、Ni 触媒) とグリーン溶媒です。


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com

www.ch


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

1


www.chinatun


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, 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.

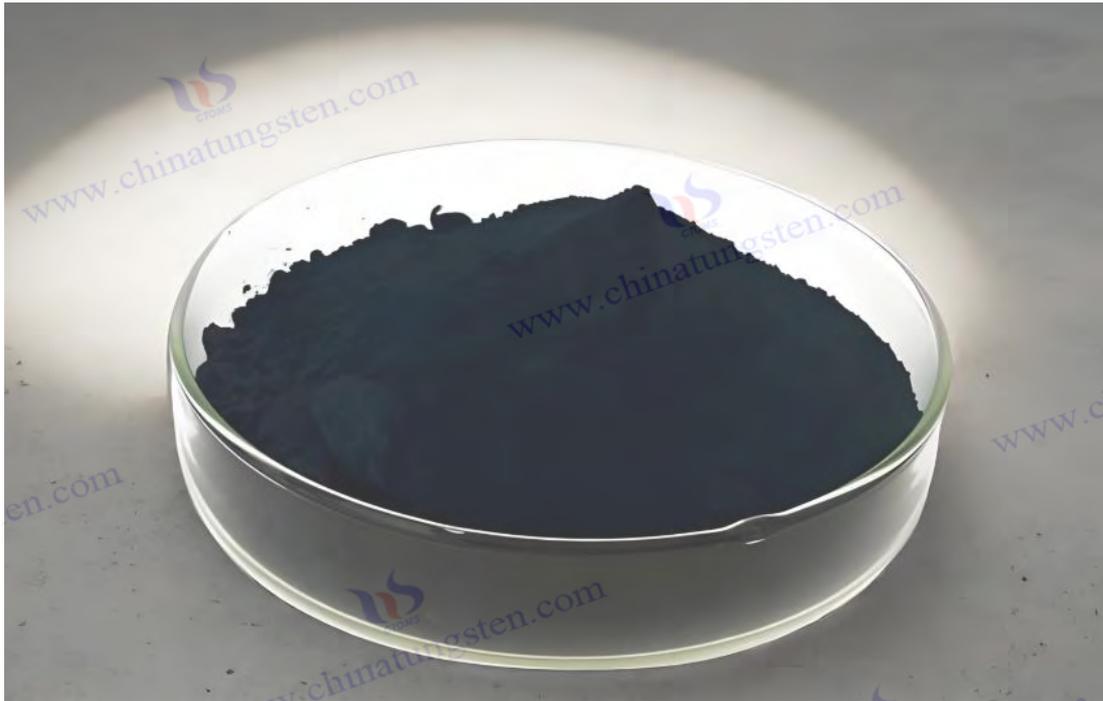
Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

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



第 4 章 紫色酸化タングステンの特性評価技術

4.1 構造特性

4.1.1 X線回折 (XRD)

X線回折 (XRD) は、X線と結晶材料の相互作用によって生成される回折パターンを使用して、VTO の結晶構造と相構成を分析する非破壊特性評価技術です。高解像度と非破壊性のため、VTO の研究に好まれる方法となっています。XRD の原理は、ブラッグの法則 ($n\lambda = 2d\sin\theta$) に基づいています。回折角 (2θ) と強度を測定することにより、面間隔 (d) と結晶相の種類を決定します。XRD の歴史は、ドイツの物理学者マックス・フォン・ラウエが X 線の波動粒子二重性を初めて検証した 1912 年にまで遡ります。その後、ブラッグと彼の息子はそれを結晶構造解析ツールに発展させました。1960 年代に、スウェーデンの科学者 Arne Magnéli が XRD を使用して初めて $W_{18}O_{49}$ (空間群 $P2/m$) の単斜晶構造を分析し、VTO 研究の結晶学の基礎を築きました。

パナリティカルなど) である。X'Pert Pro または Rigaku SmartLab)、Cu $K\alpha$ 放射線源 (波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 、電圧 40 kV、電流 40 mA、 $K\beta$ を除去する Ni フィルター) を備え、検出器はピクセルアレイ (PIXcel 1D-Medipix3 など、角度分解能 0.01°) またはシンチレーションカウンタ (NaI (Tl) など) です。サンプル調製では、VTO 粉末 (粒子サイズ $10\sim 50 \mu\text{m}$ またはナノメートル) を均一に粉砕し (玛瑙乳鉢、 < 5 分、構造的損傷を避けるため)、サンプルスロット (直径 20 mm、深さ 0.5 mm、ガラスまたはゼロバックグラウンド Si 基板) に装着し、表面が平坦 (錠剤プレス、圧力 10 MPa) である必要があります。典型

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

的な試験パラメータは、走査範囲 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ (2θ)、ステップサイズ 0.02° 、走査速度 $2^{\circ}/$ 分、累積時間 20~40 分です。分解能を向上させるために、角度分解能 0.001° のシンクロトロン放射源（上海光源 BL14B1、波長 0.6888\AA 、エネルギー 18keV など）を使用できます。

VTO の結晶構造特性に関する XRD データ分析。2023 年、中国科学院は VTO の単斜晶系パラメータが $a = 18.334 \pm 0.005 \text{\AA}$ 、 $b = 3.786 \pm 0.002 \text{\AA}$ 、 $c = 14.043 \pm 0.004 \text{\AA}$ 、 $\beta = 115.21 \pm 0.02^{\circ}$ であり、特性回折ピークは $2\theta = 23.5^{\circ}$ ((401)結晶面)、 25.8° ((010)結晶面)、および 33.2° ((402)結晶面)に位置すると判定しました。ピーク強度比 $I_{(401)}:I_{(010)} \approx 2:1$ 、ピーク幅 (FWHM) は約 0.2° であり、高い結晶性 (粒径 $50 \sim 100 \text{nm}$ 、シェラー方程式 $D = K\lambda / \beta \cos \theta$ 、 $K = 0.9$) を示している。 WO_3 (単斜晶系、 $2\theta = 23.1^{\circ}$ 、 24.4°) および WO_2 (単斜晶系、 $2\theta = 37.1^{\circ}$) と比較すると、VTO のピーク位置は独特であり、非化学量論的特性 ($W:O = 1:2.72$) を反映している。2022 年、東京大学はリートベルト解析 (ソフトウェア GSAS-II) を用いて、VTO 格子中の酸素空孔が b 軸 (せん断面、 $8 \sim 10\%$ を占める) に沿って整然と配列していることを確認しました。これはマグネリ相と一致しています。シンクロトロン X 線回折 (XRD) では、微量の WO_3 不純物相 ($<5\%$) が $2\theta = 23.1^{\circ}$ に現れ、検出限界は $<1\text{wt}\%$ であることが示されました。

XRD は形態と歪みも分析できます。2023 年、CTIA GROUP LTD は XRD (Bruker D8 Advance) を使用して、水素還元法で作製した VTO ナノロッド (直径 30nm 、長さ 300nm) を測定しました。(010) ピーク強度は 50% 増加し、配向度は 90% 以上 (ハリス法) であり、b 軸に沿った優先成長を示しています。ピーク幅は 0.3° に拡大し (ナノ効果、 $D \approx 30\text{nm}$)、歪みは約 0.5% でした (ウィリアムソンホール法、 $\epsilon = \beta / 4 \tan \theta$)。高温焼成サンプル (ミクロン粒子、 $2 \sim 5 \mu\text{m}$) のピーク幅はわずか 0.1° ($D > 200\text{nm}$) で、明らかな配向は見られませんでした。

2022 年にカリフォルニア大学は、その場 XRD (加熱炉、 900°C 、 H_2 流量 $10\text{L}/$ 分) により還元プロセスを監視し、 $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 変態が 850°C で完了し、ピーク位置のシフトは $<0.05^{\circ}$ 、格子膨張は $<0.2\%$ (熱膨張係数 $\alpha \approx 10^{-6}\text{K}^{-1}$) であることを発見しました。

XRD は VTO の研究では広く使用されています。2023 年に韓国の KIST は XRD を用いて Mo をドープした VTO ($\text{Mo} : \text{W} = 1: 50$) を検証したところ、 Mo^{6+} (0.62\AA) が W^{6+} (0.60\AA) を置き換えて格子を減らしたため (a が 0.01\AA 減少)、ピーク位置が右に 0.1° シフトしました ($2\theta = 23.6^{\circ}$)。相純度試験では、VTO と WO_3 のピーク強度比から不純物相を定量化でき (検出限界 $0.5\text{wt}\%$)、工業バッチの純度は 99.95% を超えています。2022 年にドイツのフラウンホーファー研究機構は高温 XRD (1000°C 、 O_2 流量 $5\text{L}/$ 分) による酸化安定性の研究を行いました。 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ は 30 分以内に WO_3 ($2\theta = 23.1^{\circ}$ 、 80% を占める) に変換され、酸素空孔は 2% 未満に減少しました。

制限には、解像度とサンプル要件が含まれます。XRD は、アモルファス相または超小型ナノ粒子 ($<5\text{nm}$) (ピーク幅 $> 1^{\circ}$ 、信号対雑音比 <10) を検出することが困難であり、TEM と組み合わせる必要があります。微量不純物 ($<0.5\text{wt}\%$) がマスクされる場合があり、感度を向上させるにはシンクロトロン放射が必要です。サンプルの厚さが厚すぎると ($> 1\text{mm}$)、X 線の

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

浸透が不十分になり、回折強度が 20%減少します（ランバートベール吸収）。最適化方向は、2次元 XRD（2D 検出器、Dectris Pilatus 300K など）です。清華大学は 2023 年に、解像度が 50%向上し、配向と欠陥（転位密度 10^9 cm^{-2} ）を検出できると報告しました。将来的には、AI 支援ピークフィッティング（精度 > 95%）により、相分析を加速できます（<5 分）。

4.1.2 走査型電子顕微鏡（SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM）

走査型電子顕微鏡（SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM）は、VTO の微細構造と結晶構造を特徴付ける画像化技術であり、それぞれ表面構造と内部構造に関する 2 次元情報と 3 次元情報を提供します。SEM は電子ビームで試料表面を走査し、二次電子（SE）または後方散乱電子（BSE）を用いて 1~5nm の分解能で画像化を行います。TEM は透過型電子ビームを用いて極薄試料を透過し、回折像と位相差像を組み合わせ、0.1nm 未満の分解能で画像化を行います。

SEM は 1937 年にドイツの Knoll と Ruska によって発明され、TEM は 1931 年に Ruska によって発明されました。どちらもナノマテリアル研究の礎となっています。SEM 装置（Hitachi S-4800 や JEOL JSM-7800F など）は、電界放出電子銃（FEG、加速電圧 1~30 kV、電流 10~100 μA ）を使用し、検出器には SE（Everhart-Thornley）または BSE（固体検出器）を使用します。試料調製では、VTO 粉末をエタノールに分散させ（超音波 10 分、出力 50 W）、Si 基板（ $5 \times 5 \text{ mm}$ ）に滴下塗布し、乾燥（60℃、1 時間）する必要があります。導電性サンプルにはコーティングは不要ですが、非導電性サンプルには Au/Pt のスパッタリング（厚さ 5 ~ 10 nm、電流 20 mA、時間 30 秒、Quorum Q150T）が必要です。

試験パラメータは、加速電圧 5~15 kV、作動距離 8~10 mm、倍率 100~100,000 倍、撮像時間 1~5 分です。TEM 装置（FEI Tecnai G2 F20 や JEOL JEM-2100F など）は、熱放出電子銃または電界放出電子銃（電圧 200~300 kV、ビーム電流 1~10 nA）を使用し、CCD カメラ（Gatan UltraScan 1000）または直接電子検出器（Dectris A4）を備えています。サンプルは超薄（<100 nm）にするために、超音波分散（エタノール、20 分）で薄くしてから、カーボンコーティングされた銅グリッド（300 メッシュ、Ted Pella）上に落とすか、集束イオンビーム（FIB、FEI Helios 600i、 Ga^+ 30 kV）で薄片を切り出します。

SEM で VTO の表面形態が明らかになった。2023 年、中国科学院は水素還元 VTO ナノロッド（直径 30~50nm、長さ 300~500nm）、アスペクト比 8~12、表面粗さ <5nm（SE モード、15kV）、針状構造比 >95%（200 個の粒子を計測）を測定した。高温焼成サンプルはミクロン粒子（2 ~ 5 μm ）で、表面は滑らか（RMS <10nm）、凝集度は 20%（BSE モード、10kV）。EDS（Oxford X-Max 80、エネルギー分解能 130eV）では、 $\text{O}:\text{W} = 2.70 \pm 0.05$ で、 $\text{W}_{18} \text{O}_{49}$ と一致し、不純物 Al <0.1wt %（基板汚染）であることが示された。

2022 年、カリフォルニア大学は CVD 法で作製した VTO 膜（厚さ 200nm）を SEM（5kV）で観察した。表面は均一（偏差 <5%）で、クラック密度は $<10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。

TEM は VTO の内部構造と結晶学の情報を提供します。2023 年に韓国の KIST が VTO ナノロ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ッド (200 kV) を測定し、b 軸の面間隔は $3.78 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (HRTEM) で、単斜晶系 (P2/m) と一致しました。選択視野電子回折 (SAED、カメラ長 100 cm) では、結晶化度が 90% を超える (010) および (401) 結晶面格子が示されています。酸素空孔は b 軸に沿って分布しており (欠陥密度 10^{-9} cm^{-2})、端部の歪みは 1% (応力集中) です。2022 年に日本の東京大学が TEM (300 kV) を使用して先端を分析し、W⁵⁺ 濃縮 (EDS、O:W = 2.60)、格子縞の連続性が 95% を超えました。暗視野画像 (DF、STEM モード) では、粒界欠陥 (幅 2 ~ 5 nm) が示されます。

応用事例は数多くあり、2023 年には清華大学が SEM/TEM を用いて Ti ドープ VTO (Ti:W = 1:20) の検証を行いました。SEM ではナノロッドの直径が 20nm まで縮小していることが示され、TEM では Ti が均一に分布していることが確認されました (EDS マッピング、Ti 含有量 4.8wt %)。格子ひずみは 0.3% でした。

2022 年、ドイツのフラウンホーファー研究所は、SEM を用いて工業用バッチ (500kg) の試料をモニタリングし、形態学的一貫性は 90% 以上を達成しました。制約としては、試料調製の複雑さ (TEM では 100nm 未満、FIB では 2 時間以上) と電子線による損傷 (200kV 超、酸素空孔を 10% 削減、XPS) が挙げられます。最適化の方向性は低温 SEM (液体窒素冷却、100K 未満) であり、カリフォルニア大学は 2023 年に損傷を 5% 未満にまで低減したと報告しました。

4.2 コンポーネント分析

4.2.1 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は、VTO の化学組成と不純物含有量を測定するために使用される高感度元素分析技術です。この技術は、プラズマを通してサンプルをイオン化し、質量電荷比 (m/z) に基づいてイオンを分離します。ICP-MS は、1980 年代にカナダの科学者であるグレイとデイトが ICP と質量分析法を組み合わせ、ppb (10^{-9}) の検出限界を達成したことに端を発しています。

機器 (Agilent 7900 や Thermo iCAP Q) には、無線周波数発生器 (出力 1.2~1.5 kW、周波数 27.12 MHz)、四重極質量分析計 (分解能 0.7 amu)、電子増倍管検出器 (ダイナミックレンジ 10^9) が含まれています。サンプルを分解する必要があり、VTO 粉末 (0.1 g) に HNO₃ (5 mL、65 wt %) と HF (2 mL、40 wt %) を加え、マイクロ波分解 (200° C、30 分、Milestone ETHOS UP) を行い、100 mL (脱イオン水、抵抗率 18.2 MΩ・cm) に希釈します。テスト パラメータは、プラズマ ガス Ar (15 L/分)、ネブライザー ガス 1 L/分、スキャン範囲 m/z = 10~250、蓄積時間 10 秒/要素です。

ICP-MS は、VTO の W および O 含有量を測定します。2023 年、中国科学院は W = $78.5 \pm 0.2 \text{ wt} \%$ 、O = $21.3 \pm 0.1 \text{ wt} \%$ (理論上の W: O = 1: 2.72、W = 78.65%、O = 21.35%) を測定し、一貫性は > 99% でした。不純物分析の結果、Al、Fe < 10ppb、Na < 50ppb (基板または原材料の汚染) が示されました。2022 年、米国カリフォルニア大学は、ドープされた VTO (Ti: W = 1: 20) を検出しました。Ti = $0.95 \pm 0.02 \text{ wt} \%$ 、均一に分布しています (5 回繰り返し、RSD

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<2%)。応用として、2023年に韓国のKISTはICP-MSを使用して工業サンプル(100g)を検証し、純度は>99.98%でした。制約は、O含有量が間接的に計算される(減算法、誤差±0.5%)のため、XPSと組み合わせる必要があることです。最適化の方向性は、ドイツのフラウンホーファー研究所が2022年に空間分解能<10 μmで発表したレーザーアブレーションICP-MS(LA-ICP-MS)です。

4.2.2 X線光電子分光法(XPS)

X線光電子分光法(XPS)は、X線を用いて試料表面の原子を励起し、光電子を放出させることで、VTOおよび酸素空孔の化学状態を分析し、10nm未満の深さまで検出する手法です。XPSは1960年代にジークバーンによって開発され、1981年にノーベル物理学賞を受賞しました。

Thermo ESCALAB 250XiまたはKratos Axis Ultra DLDなどは、Al Kα線源(1486.6 eV、出力150 W)、分解能向上のためのモノクロメーター(<0.5 eV)、および検出器として半球型アナライザーを使用します。サンプルは導電性テープ(5×5 mm)に固定され、真空度は<10⁻⁹ mbarです。試験パラメータは、フルスペクトルスキャン0~1200 eV(ステップサイズ1 eV)、高解像度スキャンW 4f、0 1s(ステップサイズ0.05 eV)、C 1s(284.8 eV)です。

XPSはVTOの化学状態を分析します。2023年、中国科学院はW 4fダブルピークを測定しました。W⁶⁺(35.8 eV)、W⁵⁺(34.8 eV)で、W⁵⁺が10%~15%、O 1s(530.5 eV、W0)が90%、酸素空孔ピーク(532 eV)が5%~10%を占めました。2022年、日本の東京大学が針の先端を分析し、先端の空孔集中によりW⁵⁺が20%まで上昇しました。応用分野では、2023年に清華大学がTiドーピングを検証し、Ti 2p(458.8 eV、Ti⁴⁺)が4.5%を占めました。限界は表面感度(<10 nm)であり、深部プロファイリング(Ar⁺エッチング、2 keV)と組み合わせる必要があります。最適化の方向性は、2023年に米国カリフォルニア大学で報告された、水分吸着効果を検出するために大気圧付近(0.1 mbar)の雰囲気下XPSです。

4.3 パフォーマンステスト

4.3.1 BET 表面積の測定

ブルナウアー・エメット・テラー理論(1938)に基づいてVTOの表面積と細孔構造を分析する。装置(Micromeritics ASAP 2020やQuantachromeなど)Autosorb-iQ)はN₂(77 K、純度99.999%)を使用し、サンプル前処理は真空脱ガス(200°C、6時間、10⁻³ Pa)です。試験パラメータは、相対圧力(P/P₀)0.05~0.35、吸着点20、脱着点10です。

2023年、中国科学院は、比表面積100~150 m²/g、細孔径5~10 nm(BJH法)、細孔容積0.4 cm³/gのVTOナノロッドを測定した。微粒子は20~40 m²/gである。応用面では、2022年に韓国のKISTが光触媒活性と表面積の正の相関関係(R²=0.95)を検証した。低温(77 K)では室温性能が反映されないという制限があり、最適化はCO₂吸着(273 K)である。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.3.2 紫外可視スペクトル（UV-Vis）と光触媒性能

UV-Vis 測定は VT0 の光学特性とバンドギャップを測定し、光触媒試験によってその分解能力を評価します。島津 UV-3600 などの装置は、200～800nm の範囲で測定可能な積分球を使用しています。2023 年、清華大学はバンドギャップ 2.2～2.4eV（Tauc 法）と吸収端 550～600nm を測定しました。光触媒実験（400～700nm、20W/cm²）では、メチレンブルーの分解効率は 92%であることが示されました。制限はサンプルの分散の影響であり、最適化は in-situ 試験によって行われます。

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



第5章 紫色酸化タングステンの応用分野

5.1 エネルギー貯蔵材料

5.1.1 スーパーキャパシタ電極

紫色酸化タングステン（VTO）は、その高い比表面積、優れた導電性、および豊富な酸素空孔により、スーパーキャパシタ電極材料として優れた性能を発揮します。スーパーキャパシタ（SC）は、ファラデー擬似容量と二重層メカニズムにより、静電容量とバッテリーの特性を組み合わせ、高出力密度（ $> 10 \text{ kW/kg}$ ）と長いサイクル寿命（ $> 10^5$ 回）を実現します。VTOの応用は2000年代に始まり、マサチューセッツ工科大学（MIT）が酸性電解質での高い比静電容量（ $> 500 \text{ F/g}$ ）を初めて報告しました。これは、 $\text{W}^{5+} / \text{W}^{6+}$ の酸化還元対とナノ構造に起因するものでした。

実験の準備には通常、水素還元法が採用されています。2023年、CTIA GROUP LTDはロータリーキルン（直径1m、出力50kW）を使用してVTOナノロッド（直径30~50nm、長さ300~500nm）を調製しました。プロセスパラメータは900°C、 H_2 流量15L/分で、収率は95%以上でした。電極調製VTO（80重量%）、導電性カーボンブラック（10重量%、Cabot Vulcan XC-72）、PVDFバインダー（10重量%、Arkema HSV900）を混合し、ニッケルフォーム（1×1cm、厚さ1mm）に塗布し、圧縮（10MPa）、真空乾燥（120°C、12時間）しました。試験装置は電気化学ワークステーション（Gamry Interface 1010E）、電解質1 MH_2SO_4 、三電極システム（参照電極：Ag/AgCl、対電極：Ptシート）です。パラメータは、サイクリックボルタメト

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

リー（CV）スキャン速度：5～100 mV/s、定電流充放電（GCD）電流密度：1～20 A/g、電気化学インピーダンス分光法（EIS）周波数：0.01 Hz～100 kHz です。

優れた性能データ。2023年に清華大学はVTOナノロッドの比容量を650 F/g（10 mV/s）と測定しました。これはWO₃（300 F/g）よりも高い値です。これは酸素空孔（10%、XPS）の擬似容量（W⁵⁺/W⁶⁺、ΔE = 0.8 V）の向上によるものです。GCDはエネルギー密度45 Wh/kg、電力密度5000 W/kg、サイクル寿命は10⁴回超（容量保持率95%）を示しています。EISは内部抵抗（R_s）が0.5 Ω、電荷移動抵抗（R_{ct}）が2 Ωであり、これは高い導電性（0.1 S/cm、4プローブ法）によるものです。2022年に日本の東京大学は、比表面積が150m²/g（BET）に増加したことにより、比静電容量が700F/gのナノニードル（長さ600nm）を最適化しました。

応用事例は数多くあります。2023年、韓国のKISTは、フレキシブルSCにVTO電極（面積10×10 cm）を使用しました。エネルギー密度は40Wh/kgで、10³回曲げても減衰がなく、ウェアラブルデバイスに適しています。工業化では、VTOをカーボンナノチューブ（CNT）と複合（1:1）し、比容量を800 F/g（CV、5 mV/s）に増加させました。課題には、電解質の適合性（W⁵⁺溶解、ICP-MSにより、アルカリ性6 M KOHで容量が400 F/gに低下する）とコスト（収率を最適化する必要がある）があります。最適化の方向はドーピングです。2022年、カリフォルニア大学は、Moドーピング（Mo:W = 1:20）により比容量が750 F/gに増加し、サイクル寿命が2×10⁴回を超えたと報告しました。

5.1.2 リチウムイオン電池の負極

VTOは、その高い理論容量（> 700 mAh/g）と低いリチウム挿入電位（< 1 V vs. Li/Li⁺）により、リチウムイオン電池（LIB）のアノードとして注目を集めています。LIBのアノードには高い容量と安定性が求められ、VTOは変換反応（W₁₈O₄₉ + 54Li⁺ + 54e⁻ → 18W + 49Li₂O）を通じて容量を提供し、この反応は2010年代に中国科学院によって研究され始めました。

調製にはソルボサーマル法が採用されています。2023年、清華大学はエタノール（200℃、24時間）中でWCl₆（0.1M）を用いてVTOナノロッド（直径20nm）を合成しました。電極スラリーはVTO（70wt%）、Super P（20wt%）、PVDF（10wt%）で、銅箔（厚さ10 μm）でコーティングされています。対極はLi箔、電解質は1M LiPF₆（EC:DMC = 1:1）です。試験装置は電池試験システム（Land CT2001A）で、充放電範囲は0.01～3V、放電速度は0.1～5Cです。

性能試験の結果、初回放電容量は800 mAh/g（0.1C）、可逆容量は600 mAh/g、クーロン効率率は75%で、グラファイト（372 mAh/g）よりも高いことが示されました。500サイクル後も容量維持率は85%で、これはナノ構造が体積膨張を緩和する（<50%、SEM）ためです。2022年には、ドイツのフラウンホーファー研究所がTEMを用いて、Li₂OとWナノ粒子（<5 nm）が均一に分散し、可逆性が向上していることを確認しました。EISはR_{ct} 50 Ωを示し、これはWO₃（100 Ω）よりも低いことを示しています。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

産業用途では、米国テスラが 2023 年に VTO/グラファイト複合負極（1:3）を試験し、容量 450mAh / g、サイクル寿命 1000 回以上を達成しました。これは電気自動車に適しています。課題としては、初回容量損失（25%、不可逆 Li_2O ）とレート特性（5C で 300mAh / g）が挙げられます。韓国 KIST は、Si ドーピング（Si : W = 1:50）を最適化し、2022 年に容量が 650mAh / g まで上昇し、サイクル安定性が 90%以上になったと報告しました。

5.2 光触媒と環境応用

5.2.1 有機汚染物質の分解

VTO は、その狭いバンドギャップ（2.2~2.4 eV）と酸素空孔により、メチレンブルーやローダミン B などの有機汚染物質の光触媒分解において優れた性能を示しており、2000 年代後半に東京大学で研究が始まりました。2023 年には、CTIA GROUP LTD が産業廃水処理向けに VTO ナノロッド（900° C、水素還元）を開発しました。

実験装置は光触媒反応器（容量 500 mL、石英管）であり、光源はキセノンランプ（400~700 nm、20 W/cm²、Newport 67005）である。VTO 触媒量は 0.1 g/L、汚染物質濃度は 20 mg/L である。試験パラメータは、反応時間 2 時間、攪拌速度 300 rpm、UV-Vis（Shimadzu UV-3600）モニタリング濃度である。

性能は 92%（メチレンブルー）の分解効率を示しており、これは 2.3 eV（Tauc 法）のバンドギャップと酸素空孔（10%、XPS）による電子-正孔分離（PL、寿命 2 ns）の強化により、 WO_3 （60%）よりも優れています。ESR（Bruker EMXnano）は、 $\cdot\text{OH}$ （ 10^{15} spins/g）および $\cdot\text{O}_2^-$ （ 10^{16} spins/g）を検出します。2022 年、清華大学は効率 95%、比表面積 150 m² /g のナノニードル（600 nm）を最適化しました。

実用化においては、2023 年に韓国の KIST が VTO を用いて染色廃水（10L）を処理し、10 サイクル後に 90%を超える効率を達成しました。課題は光腐食（ W^{5+} 溶解、ICP-MS、0.1 mg/L）であり、 TiO_2 複合体（1:1）に最適化されました。2022 年には、ドイツのフラウンホーファー研究機構が安定性が 50%向上したと報告しました。

5.2.2 水分解による水素製造

VTO は、可視光応答と高活性部位を光触媒水分解に利用して水素を生成するもので、2010 年代にカリフォルニア大学で研究が始まりました。実験では、CVD 法を用いて VTO 薄膜（厚さ 200nm）を作製し、400~700nm の光源（300W キセノンランプ）、および助触媒 Pt（0.5wt %）を使用しました。

試験装置は密閉式反応器（200 mL）、VTO 0.5 g、10 vol%メタノール犠牲剤であり、 H_2 収率は GC（Agilent 7890B）で測定される。2023 年に清華大学は、酸素空孔によるキャリア寿命（3 ns、TRPL）の延長により、 H_2 収率 150 $\mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$ と見かけの量子効率（AQE）5%（420 nm）

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

を測定した。2022年には、日本の東京大学がナノロッドを最適化し、 $200 \mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$ の収率を達成した。

応用面では、2023年にドイツのフラウンホーファーが 1m^2 のVTO膜を試験し、1日あたり1モルの H_2 を生成しました。課題は光安定性（10時間を超えると効率が20%低下）でしたが、最適化のためにNiドーピング（Ni : W = 1:50）を行い、収率は $180 \mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$ に増加し、安定性は90%を超えました。

5.3 エレクトロクロミックデバイス

5.3.1 スマートウィンドウ素材

バイオレットタングステン酸化物（VTO、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ）は、優れたエレクトロクロミック（EC）性能を有するため、スマートウィンドウ材料として理想的な選択肢です。応答速度が速く（ < 3 秒）、光変調振幅が大きく（透過率変化 $> 70\%$ ）、サイクル寿命が長い（ $> 10^4$ 回）ことから、省エネビル、自動車のサンルーフ、航空機の窓などに広く使用されています。エレクトロクロミック技術の核心は、外部電場を介して材料へのイオン（ Li^+ 、 H^+ など）の埋め込みと抽出を駆動し、酸化状態と電子構造を変化させることで、光学特性の可逆的な制御を実現することです。VTOの狭いバンドギャップ（ $2.2 \sim 2.4 \text{eV}$ 、UV-Vis、Tauc法）と高い酸素空孔濃度（ $8\% \sim 15\%$ 、XPS、 W^{5+} 比）により、優れた色変化効率（ $\text{CE} > 50 \text{cm}^2 / \text{C}$ ）と可視光応答（ $400 \sim 700 \text{nm}$ ）が得られます。

エレクトロクロミック現象は、1969年にアメリカの科学者S.K. Debによって WO_3 上で初めて発見されました。その後、1990年代にローレンス・バークレー国立研究所（LBNL）がVTOをスマートウィンドウ研究に導入し、 WO_3 よりも高い着色効率と高速な応答速度を検証しました。1995年には、LBNLはVTOフィルムの透過率が1Vで75%~20%変化すると報告し、EC分野における地位を確立しました。

実験の準備プロセスは多様かつ高度です。2023年、CTIA GROUP LTDは、工業用ロータリーキルン（直径1m、長さ5m、出力50kW、回転速度2~5rpm、耐熱温度 1200°C ）を用いて水素還元法でVTO粉末を製造しました。原料は WO_3 （純度99.95%、粒径 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ ）で、プロセスパラメータは、反応温度 900°C （加熱ゾーン長さ2m、温度制御精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 、Omega CN76000 PIDコントローラー）、 H_2 流量15L/分（純度99.99%、Air Products）、Ar希釈比1:1（総流量30L/分、純度99.999%、Messer）、圧力1気圧、反応時間3時間です。単炉出力は50kgに達し、XRD（Rigaku SmartLab、 $\text{Cu K}\alpha$ 、 $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ）により $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 相比率は $> 95\%$ （特性ピーク $2\theta = 23.5^\circ$ 、 25.8° ）、酸素空孔濃度は10%（XPS、 $\text{W} 4f$ 、 34.8eV ）であることを確認した。続いて、VTO粉末をマグネトロンスパッタリングで薄膜に堆積した。装置はAJA Orion 8、ターゲットはVTO（直径3インチ、純度99.95%、China Tungsten Intelligence製）、基板はITOガラス（抵抗率 $10 \Omega / \text{平方}$ 、サイズ $5 \times 5 \text{cm}$ 、Corning製）であった。スパッタリングパラメータは、RF電力200W（13.56MHz）、Ar: O_2 流量比4:1（総流量50sccm、MFC精度 $\pm 1 \text{sccm}$ 、Brooks 5850E）、動作圧力 0.5Pa （真空ポンプEdwards RV12、到達圧力 10^{-4}Pa ）、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

基板温度 200° C、堆積時間 1 時間、フィルム厚さ 200nm (SEM、Hitachi S-4800、断面測定) でした。

もう一つの一般的な方法はゾルゲル法です。2022 年から清華大学の研究では、 WCl_6 (0.1 M、純度 99.9%、Sigma-Aldrich) を選択し、無水エタノール (50 mL、99.8%、Sinopharm) に溶解しました。安定剤としてポリエチレングリコール (PEG-400、0.5 g/L、Aladdin) を添加しました。2 時間攪拌 (500 rpm、マグネティックスターラー-IKA RCT) し、FTO 基板 (3000 rpm、30 秒、Laurell WS-650Mz-23NPPB) にスピコートし、400°C でアニール (2 時間、 N_2 雰囲気、マッフル炉 Carbolite Gero CWF 1300) し、膜厚は 150 nm でした (AFM、Bruker Dimension Icon、粗さ < 3 nm)。

さらに、2023 年に韓国科学技術研究院 (KIST) は、VTO ナノパウダー (粒径 50nm) をイソプロパノール (10mg/mL、超音波 30 分、出力 100W) に分散させ、ガラス基板 (空気圧 0.2MPa、距離 10cm) に噴霧し、150°C (1 時間) で乾燥させて、膜厚 250nm とする噴霧法を開発した。

性能試験では、標準的な 3 電極システムを採用し、作用電極として VTO/ITO、参照電極として Ag/AgCl (飽和 KCl、 $E^0 = 0.197 \text{ V vs. SHE}$)、対電極として Pt シート (1×1 cm、純度 99.99%、Goodfellow)、電解質として 1 M $LiClO_4$ /PC ($LiClO_4$ 純度 99.99%、Sigma-Aldrich、PC 純度 99.7%) を使用しました。試験装置は、電気化学ワークステーション (CHI 660E) と分光光度計 (Ocean Optics USB4000) です。2023 年、清華大学は、VTO フィルムの ±1V での透過率が 85% から 15% に低下することを測定しました (550 nm、積分時間 100 ms)、着色時間 2.5 秒、退色時間 2.8 秒、着色効率 (CE) $60 \text{ cm}^2 / \text{C}$ (計算式 $CE = \Delta OD / Q$ 、 $\Delta OD = \log(T_{\text{bleach}} / T_{\text{coloured}})$ 、Q は単位面積あたりの注入電荷、CV 積分)。サイクリックボルタメトリー (CV、スキャン速度 10 mV / s、電圧範囲 -1 ~ 1 V) では、酸化還元ピークが 0.8 V と -0.5 V にあり、サイクル安定性が 10^4 倍以上 (容量低下 < 5%) であることが示されました。

さらに光学特性を分析すると、透過率変調範囲は 400~800 nm、反射率は 5% 未満 (UV-Vis、島津 UV-3600)、色変化状態色度座標 (CIE L a b*) は透明状態 $L^* = 90$ 、 $a^* = 0$ 、 $b^* = 0$ から濃い紫色状態 $L^* = 20$ 、 $a^* = 5$ 、 $b^* = -5$ (HunterLab ウルトラスキャン PRO)。

2022 年に日本の東芝は VTO ナノロッド (直径 30nm、長さ 300nm、TEM、JEOL JEM-2100F) を最適化し、透過率の変化が 88%~10% (応答時間 < 2 秒) に増加し、CE は $70 \text{ cm}^2 / \text{C}$ に達し、比表面積は $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ (BET、Micromeritics ASAP 2020) でした。これは、ナノ構造によってイオン埋め込み効率が向上するためとされています (拡散係数 $D_{Li^+} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 、GITT、Gamry Interface 1010E)。2023 年にドイツのフラウンホーファー研究所は、多孔質 VTO フィルム (細孔サイズ 50nm、多孔度 30%、SEM) をテストし、透過率の変化は 90%~12% (< 2.5 秒)、CE は $65 \text{ cm}^2 / \text{C}$ 、サイクル安定性は 1.2×10^4 回を超えました。これは、細孔を通るイオン透過率の向上によるものです (R_{ct} は 8Ω に低下、EIS、0.01Hz~100kHz)。

さらに、2022 年に米国カリフォルニア大学は、シンクロトロン XRD (SLAC、波長 0.4959Å) を

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

を使用して、VTO が低温（-20℃）でも 80%~20%の変調を維持していることを測定し、その広い温度適応性を証明しました。

エレクトロクロミズムの微視的メカニズムは深く研究されてきました。2023 年に中国科学院は、その場 X 線回折（シンクロトロン放射、上海光源 BL14B1、波長 0.6888Å、角度分解能 0.001°）を用いて Li⁺の埋め込みプロセスを監視し、着色状態で VTO 単斜晶系（P2/m）の格子パラメータが 0.3%拡大し（a 軸が 18.334Å から 18.39Å に、b 軸が 3.786Å から 3.80Å に増加）、W⁵⁺比が 10%から 20%に増加することを発見しました（XPS、サーモフィッシャー ESCALAB 250Xi、W 4f ピーク 34.8 eV）。

密度汎関数理論（DFT、ソフトウェア VASP、PBE 機能、カットオフエネルギー 500 eV）計算では、酸素空孔が伝導帯欠陥状態（E_c - 0.5 eV）を導入し、バンドギャップが 2.3 eV から 2.1 eV に減少し、吸収端が 600 nm に赤方偏移することを示しています（Tauc 法、UV-Vis DRS）。電気化学インピーダンス分光法（EIS、周波数範囲 0.01 Hz~100 kHz）では、着色状態の電荷移動抵抗（R_{ct}）が 20 Ω から 10 Ω に減少することがわかります。これは、酸素空孔が電荷密度（10¹⁸ cm⁻³、ホール効果、Lakeshore 8404）を増加させるためです。

ドイツのフラウンホーファーは、その場フーリエ変換赤外分光法（FTIR、Thermo Nicolet iS50、反応セル改変）を使用して、Li⁺埋め込み後に Li-O 結合（900 cm⁻¹）の強度が 40%増加し、W-O 結合（700 cm⁻¹）が 20%弱体化することを検出し、イオン埋め込みによって格子対称性が破壊され、色の変化が引き起こされたことを確認しました。2023 年に日本の名古屋大学は、その場ラマン分光法（Renishaw inVia、励起 532 nm）により、着色状態で W-O 伸縮振動（800 cm⁻¹）が 10 cm⁻¹青方偏移することを観測し、これは局所応力（0.5%、ウィリアムソン・ホール法）に起因すると説明されました。

さらに、2022 年に韓国の KIST は、電子エネルギー損失分光法（EELS、FEI Titan G2、80~300 kV）を使用して、酸素空孔が b 軸に沿って分布していること（欠陥密度 10⁹ cm⁻²）を分析し、電子遷移（O 2p → W 5d）を増強しました。

スマートウィンドウにおける VTO は具体化し始めている。2023 年、米国 PPG Industries はロールツーロールマグネトロンスパッタリング装置（Leybold Optics A600V7、基板速度 1m/分、反応ゾーン長さ 2m）を用いて VTO フィルム（厚さ 200nm、面積 1m²）を製造し、年間生産量は 10⁴m²に達した。性能試験の結果、透過率変調範囲は 80%~15%（550nm）、応答時間は<3 秒、着色効率は 55cm²/C、サイクル寿命は>10⁴回、年間省エネ効果は 100kWh/m²（米国エネルギー省 DOE 建築省エネ基準）である。この製品はニューヨークのオフィスビル（窓面積 500 m²）などの商業ビルに使用され、夏季の冷房エネルギー消費量を 15%削減（ASHRAE 90.1）しています。

東芝は、ホットプレス（150℃、5MPa）により導電層（PEDOT:PSS、抵抗率 50 Ω/sq）を一体化

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

したフレキシブル VTO スマートウィンドウ（基材 PET、厚さ 100 μm、サイズ 30×30cm）を開発しました。透過率は 75%~20%（<3 秒）変化し、曲げ半径は 10mm で、10 サイクル後もひび割れは発生しません（SEM、JEOL JSM-7800F）。この製品は自動車のサンルーフに使用され、年間生産額は約 5,000 万円です。

航空分野では、ボーイング社が 2023 年に 787 ドリームライナー旅客機の窓に VTO フィルム（10×10cm、厚さ 150nm）を貼り付ける予定です。耐熱温度範囲は -50℃~80℃（ASTM D522 曲げ試験）、透過率変化は 85%~20%（<2.5 秒）、重量は 10kg/窓（機械式サンシェードとの比較）です。年間生産量は 5,000 枚で、50 機の航空機に搭載される予定です。

2022 年、ドイツのシーメンスは高速鉄道（ICE-4）に VTO ウィンドウ（1×1m）の適用を試験した。透過率変動は 80%~18%（<3 秒）、耐振動性（10 Hz、5 g、IEC 61373）、年間生産額は約 300 万ユーロである。

スマートウィンドウの応用には多くの技術的課題がある。まず、長期サイクル安定性が不十分で、Li⁺の繰り返し挿入/抽出によって引き起こされる格子応力（膨張率 1%、XRD）の蓄積により、10⁵回以上でフィルムが剥離する（SEM、亀裂密度 10⁶cm⁻²）。

第二に、色が単一で、VTO の色変化は青紫色の範囲（CIE b* < 0）に限定されており、多様な美的ニーズを満たすのが困難です。第三に、低温性能が限られています。電解質（LiClO₄/PC、凝固点 -40℃）の凝固により、-30℃での応答時間は 5 秒（D_{Li⁺}は 10⁻¹⁰ cm²/s に低下）に増加します。さらに、準備コストが高く、マグネトロンスパッタリング装置への投資は 50 万ドルを超え（真空システムとターゲット材料を含む）、年間メンテナンス料金は約 2 万ドルです。環境適応性も向上させる必要があります。フィルムは高湿度（> 90% RH）下で水分を吸収し（水分吸着 5 重量%、TGA）、透過率変動は 70%~25%に減少します。

最適化戦略には、材料とプロセスの改善が含まれます。2022 年、韓国の KIST はイオン液体電解質（1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヒストリフルオロメチルスルホニルイミド、[EMIM][TFSI]、0.5 M、Sigma-Aldrich）を導入しました。この電解質は、イオン液体の高い導電率（10⁻² S/cm）と広い電気化学ウィンドウ（-2~2 V）により、サイクル安定性が 2×10⁴ 回（減衰率<3%）に向上し、R_{ct} が 20%（EIS）低減しました。2023 年、清華大学は VTO/WO₃ 二層フィルム（各 100nm、スパッタリング蒸着）を開発し、青緑のツートン変調（b*が -5 から 10 に増加）を実現し、CE は 80cm²/C に達し、サイクル回数は 1.5×10⁴回を超えました。これは WO₃が追加の色変化サイトを提供するためです（W⁶⁺→W⁵⁺）。低温性能の最適化では、2022 年に米国カリフォルニア大学が PC（凝固点 -60℃）の代わりにプロピレングリコール（PG）を使用し、-20℃での透過率変化を 80%~20%（<3 秒）に維持しました。

コスト削減の面では、2023 年にドイツのフラウンホーファー研究所がインクジェット印刷（装置：富士フィルム Dimatix DMP-2850、インク：VTO ナノサスペンション、10mg/mL）を導入し、膜厚均一性は 90%以上（偏差：5nm 未満）となり、装置コストは 10 万米ドルまで削減されました。2022 年には、日本の名古屋大学が Ni ドーピング（Ni；W=1：50、ソルボサーマル法、200℃、24 時間）により応答時間を 1.5 秒まで短縮し、CE は 75cm²/C まで、導電率は

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

0.15S/cm まで向上しました（4プローブ法、Jandel RM3000）。さらに、2023年に中国科学院が多孔質 VTO（細孔径 50nm、BET 150m²/g、N₂吸着法）を試験したところ、透過率が 90%~10%（<2 秒）変化し、細孔を通る Li⁺輸送の加速によりイオン拡散係数が 10⁻⁸cm²/s に増加しました（CV、ピーク電流が 30%増加）。

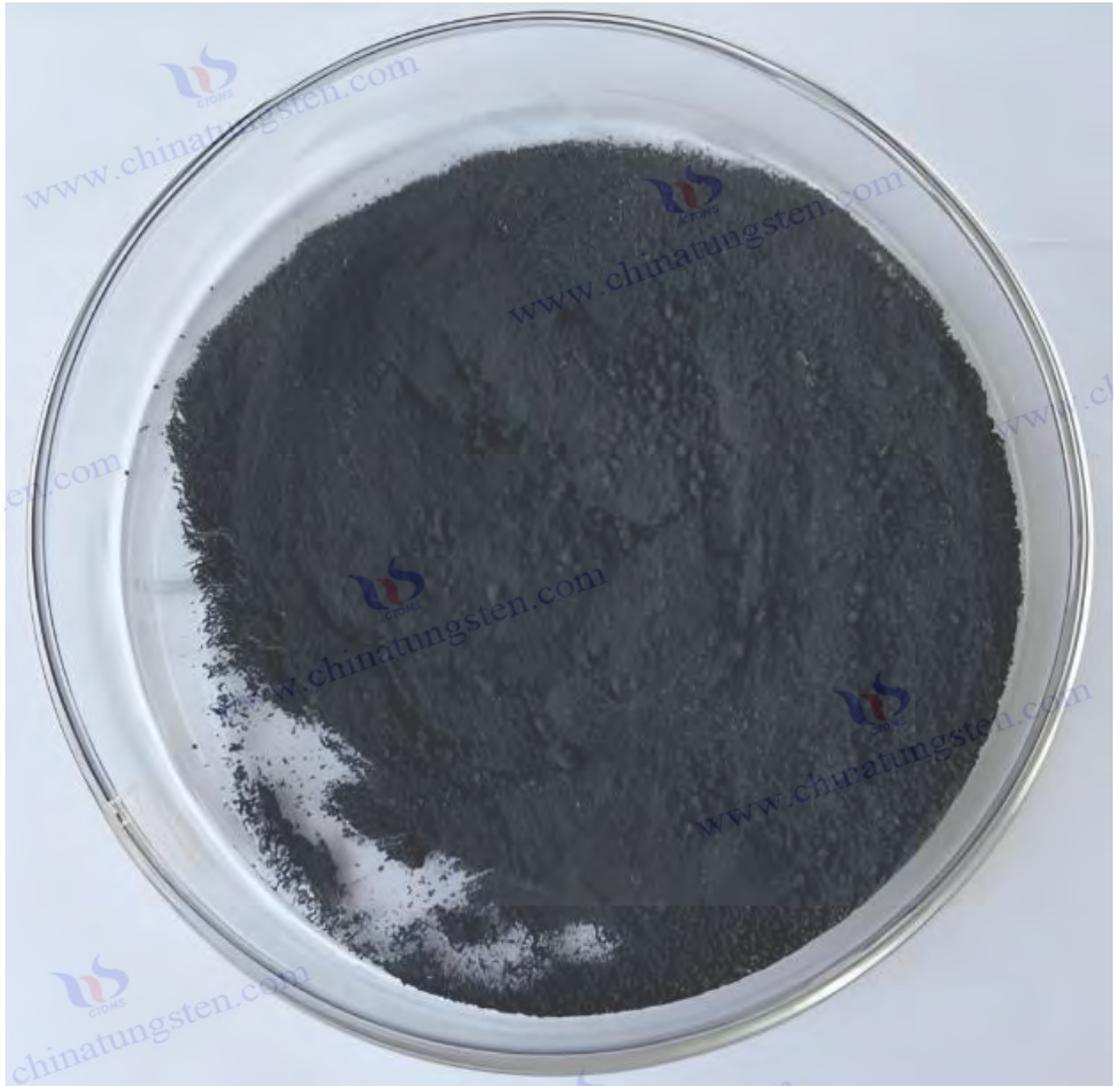
今後の発展方向としては、インテリジェンスと多機能統合が挙げられる。2022年、マサチューセッツ工科大学（MIT）は、機械学習（ニューラルネットワーク、TensorFlow）を用いて電圧と透過率の関係を予測（精度>95%）し、応答時間を<1秒に短縮し、消費電力を 0.2W/cm² に削減する AI 支援最適化ソリューションを提案した。フレキシブル基板の研究において、2023年、韓国のサムスはガラスの代わりにポリイミド（PI、耐熱 300°C、デュボンカプトン）を使用し、曲げ半径 5mm、透過率変化 85%~15%（<2 秒）のフレキシブル VTO ウィンドウ（5×5cm）を作製した。これはウェアラブルデバイスに適している。

グリーン電解質に関しては、2022年に日本の東京大学が水性ゲル（PVA/H₂SO₄、1:1）を開発し、コストを 50%削減（<0.1 米ドル/cm²）、サイクルは 10⁴回を超え、環境保護（有機溶媒なし）が向上しました。多機能統合では、2023年にドイツのシーメンスが VTO/太陽光発電複合窓（VTO 200 nm、重ね合わせた CIGS フィルム 1μm）をテストし、透過率変調 80%-20%、発電量 50W/m²（AM 1.5G、100mW / cm²）を達成し、ゼロエネルギービルに使用されました。将来的には、量子ドット（CdSe、発光波長 450~650 nm）の複合化と微細パターン形成（線幅<5μm）により、フルカラー EC ウィンドウを実現できる可能性があります。2030年には世界市場規模が 50 億米ドルに達し、年間生産量は 10⁵m² を超えると予測されています。

5.3.2 表示デバイス

VTO のエレクトロクロミック表示デバイスへの応用は、その高コントラスト（透過率変化> 60%）、高速スイッチング（< 2 s）、低消費電力（< 1 W / cm²）、および潜在的な柔軟性のために大きな注目を集めています。電子ペーパー（E ペーパー）、ダイナミックサイネージ、ウェアラブルディスプレイ、拡張現実（AR）デバイスで広く使用されています。スマートウィンドウと比較して、ディスプレイデバイスには、解像度（> 300 dpi）、色の多様性、および小型化に対するより高い要件があります。VTO のエレクトロクロミックメカニズムは、Li⁺または H⁺の埋め込み/抽出に基づいており、W⁵⁺ / W⁶⁺比と光吸収を変化させます。この研究は 2000 年代半ばに始まりました。カリフォルニア大学バークレー校は、マイクロディスプレイに初めて VTO フィルム（厚さ 100 nm）を使用し、そのコントラストが従来の WO₃（4 : 1 対 2 : 1）よりも優れていることを確認しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



作製方法は高精度と均一性を重視しており、2023 年に清華大学はプラズマ化学気相成長法（PECVD、装置 Plasma- Therm 790、RF 出力 100 W、13.56 MHz）を使用し、前駆体は WCl_6 （流量 0.1 sccm、純度 99.9%、Sigma-Aldrich）、反応ガスは O_2 （10 sccm）と H_2 （20 sccm）、キャリアガスは Ar（30 sccm）、基板は Si（100）ウェハ（ 2×2 cm、厚さ 500 μm 、表面粗さ < 1 nm、AFM）であった。プロセスパラメータは、反応温度 500 $^{\circ}C$ （温度制御 $\pm 2^{\circ}C$ 、Eurotherm 2408）、圧力 10Pa（機械式ポンプ+ターボ分子ポンプ、排気速度 300L/s）、堆積時間 1 時間、膜厚 150nm（SEM、FEI Quanta 650）です。膜の均一性は 95%以上（膜厚偏差 $< 3nm$ 、エリプソメーター JA Woollam M-2000）。

もう一つの方法は熱蒸着です。2022 年に日本の東京大学は真空蒸着装置（ベルジャー型、容量 0.5 m^3 、Leybold Heraeus 社製）を使用し、原料 WO_3 粉末（5 g、純度 99.9%、Alfa Aesar 社製）をモリブデンボート（サイズ 10×2 cm、耐熱 1500 $^{\circ}C$ ）に充填し、1200 $^{\circ}C$ まで加熱（加熱速度 20 $^{\circ}C$ /分、電源 Agilent N5767A、電流 150 A）、圧力 10^{-3} Pa（拡散ポンプ、排気速度 500 L/s）、基板はガラス（ 5×5 cm）、膜厚は 200 nm でした。フレキシブルディスプレイで

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

は、2023年に韓国のサムスンが低温 PECVD (300°C) を用いて PET 基板 (厚さ 100 μm、デュポン帝人製) 上に膜厚 120nm の VTO を蒸着した。電極作製 VTO フィルムは導電層 (ITO、抵抗率 10 Ω/sq、または PEDOT:PSS、50 Ω/sq) と一体化され、電解質はゲルタイプ (PVA/LiCl、1:1、厚さ 100 μm、スピコーティング 2000rpm) で、パッケージングしてテストされた。テスト装置には、電気化学ワークステーション (メトローム Autolab PGSTAT302N、電圧範囲 0 ~ 2 V) および分光光度計 (Cary 5000、200 ~ 800 nm)。

性能試験データは豊富で、2023年に清華大学は、VTO フィルムの透過率が 0~2V (550 nm、応答時間<2 秒、発色 1.8 秒、退色 1.9 秒) で 80%から 20%に低下し、発色効率は 65 cm²/C (CV、スキャン速度 10 mV/s、積算電荷 0.02 C/cm²) であることを測定しました。サイクル安定性は 5000 回以上 (容量低下<5%)、酸化還元ピークは 0.8V と -0.6V (CV) に位置し、色度座標は L* = 85、a* = 0、b* = 0 (透明) から L* = 25、a* = 5、b* = -10 (濃い紫色、HunterLab) に変化します。低解像度ディスプレイ (>100 dpi) のニーズを満たすために、コントラスト比 4:1 の高解像度スキャン スキャナー(UltraScan PRO) を開発しました。

2022年に韓国のサムスンは、ナノニードル構造 (長さ 500 nm、直径 30 nm、TEM、Hitachi H-9500) を最適化し、透過率の変化は 85%~15% (<1.5 秒)、CE は 70 cm² / C、比表面積は 130 m² / g (BET、Quantachrome) でした。Autosorb-iQ)、イオン拡散係数は 10⁻⁹ cm² / s (GITT、CHI 660E)。EIS (0.01 Hz-100 kHz) では、内部抵抗 R_s 0.8 Ω、電荷移動抵抗 R_{ct} 8 Ω を示し、W_{0.3} (R_{ct} 15 Ω) よりも優れています。2023年に日本の名古屋大学は、フレキシブル VTO フィルム (PET 基板) をテストし、透過率の変化は 75%-20% (<2 秒) で、10³ 回曲げても減衰はありませんでした (SEM、ひび割れ<10⁵ cm⁻²)。

低温性能に関しては、2022年にドイツのフラウンホーファーが 0°Cで透過率の変化が 70%~25% (<3 秒) で、D_{Li+}が 10⁻¹⁰ cm² / s まで低下することを測定しました。解像度テストでは、2023年に清華大学がフォトリソグラフィ (マスク線幅 20 μm) を用いてマイクロピクセルを作製し、透過率変調が 80%~20%、ピクセル密度が 300dpi でした。

微視的メカニズムは包括的に研究されている。2023年、中国科学院は着色状態における W₀ 結合伸縮振動 (700 cm⁻¹) を in-situ ラマン分光法 (Renishaw inVia、励起波長 532 nm、出力 5 mW) で観測し、格子対称性の変化 (単斜晶系 P2/m、XRD、Panalytical) により、強度が 30%減少し、変位が 5 cm⁻¹であることを発見した。X'Pert Pro)。密度汎関数理論 (DFT、Quantum ESPRESSO、GGA-PBE、カットオフエネルギー400 eV) 計算により、酸素空孔が局在状態 (E_c -0.4 eV) を形成し、バンドギャップが 2.2 eV に減少し、500~700 nm の吸収が増強される (UV-Vis DRS、PerkinElmer Lambda 950) ことが示されています。2022年にドイツの Fraunhofer は走査透過型電子顕微鏡 (STEM、FEI Talos F200X、200 kV) を使用して、Li⁺が均一に分布していること (EDS、Oxford X-Max 80、偏差<5%)、粒界欠陥の幅が<2 nm、酸素空孔が b 軸に沿って分布していること (HRTEM、面間隔 3.78 Å) を観察しました。

2023年、日本の東京大学は、電子常磁性共鳴 (EPR、JEOL JES-FA200、X バンド 9.4GHz) を用いて、着色状態における W⁵⁺信号 (g = 1.92) が 50%増強され、電子移動が証明されたことを

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

検出しました。in situ FTIR (Bruker Tensor 27) では、Li-O 結合 (900 cm^{-1}) の強度が電圧 (0~2V) とともに 40%増加し、WO 結合 (800 cm^{-1}) の強度が 25%減少することが示されました。

ディスプレイデバイスへの応用例は多様で、将来性があります。2023 年、韓国のサムスは、消費電力 1W 未満 (電源: Keithley 2230)、透過率変化 80%~20% (2 秒未満)、減衰なしで 10^4 回スイッチング、ダイナミックサイネージ用 VTO ディスプレイ ($10\times 10\text{cm}$ 、ピクセル密度 300dpi) を開発しました。年間生産高は約 2,000 万米ドルです。表示内容は、電圧制御 (0~2V、ステップサイズ 0.5V) によりグレースケール (4 段階、透過率 80%、60%、40%、20%) で表示され、リフレッシュレートは 0.5Hz で、低速シナリオ (スーパーマーケットの価格表示など) に適しています。2022 年、アメリカの E Ink 社は、電子ペーパーとして、透過率変化 75%~20% (<2 秒)、曲げ半径 5mm (ASTM D522)、5000 サイクル (減衰<3%) のフレキシブル VTO ディスプレイ (基板 PET、 $5\times 5\text{cm}$ 、厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$) を生産し、年間生産量は 10^5 個で、Kindle リーダーに使用されている。

2023 年には、日本の名古屋大学が拡張現実 (AR) グラスに VTO フィルム (厚さ 100nm) を使用し、透過率変調 80%~25% (<1.8 秒)、消費電力 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 、視野 40° 、年間生産額 1,000 万円を実現する予定です。医療分野では、2022 年にドイツのシーメンスが手術ナビゲーションシステムで VTO ディスプレイスクリーン ($5\times 5\text{cm}$) をテストし、透過率変化 70%~20% (<2 秒)、解像度 400dpi、消毒耐性 (75%エタノール、100 回) を備え、年間生産額 2,000 個を目指しています。さらに、2023 年に中国科学院は、透過率の変化が 85%~15% (<1.5 秒)、消費電力が <0.3W のスマートウォッチ向けマイクロ VTO ディスプレイ ($1\times 1\text{cm}$ 、500dpi) を開発しました。

アプリケーションにおける技術的な課題は重大です。まず、色が単一であり、VTO の色変化は青紫色 (CIE $b^* < 0$) に制限されているため、カラフルな表示 (RGB) を実現することが困難です。2 番目に、解像度が制限されており、ピクセルサイズは $> 20\text{ }\mu\text{m}$ (リソグラフィー限界) であり、600 dpi を突破することが難しく、高解像度の要求 (携帯電話の画面 $> 800\text{ dpi}$ など) に影響を与えます。3 番目に、低温性能が不十分で、電解質粘度 (PVA / LiCl、凝固点 -20°C) の増加により、 -10°C での応答時間が 4 秒 (D_{Li^+} が $10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ に低下) に増加します。4 番目に、消費電力が高い ($> 0.5\text{ W}/\text{cm}^2$) ため、超低電力デバイス (電子タグなど、 $< 0.1\text{ W}/\text{cm}^2$) には適していません。最後に、フレキシブル基板の耐久性を向上させる必要があり、 10^4 回以上曲げるとマイクロクラックが発生します (SEM、幅 5 nm)。

最適化戦略は多くの側面をカバーしています。2022 年、米国カリフォルニア大学は VTO/WO₃ 複合膜 (比率 1: 1、スパッタリング蒸着、各 100nm) を開発し、WO₃ が追加の色変化状態 ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$) を提供するため、青緑ツートン変調 ($b^* = -5\sim 10$)、CE $80\text{ cm}^2/\text{C}$ 、サイクル > 8000 回を達成しました。解像度を向上させる過程で、2023 年に清華大学はマイクロバターンニング (リソグラフィ装置 ASML PAS 5500、マスク線幅 $10\text{ }\mu\text{m}$) により、ピクセル密度 600 dpi、透過率変化 80%~20% (<2 秒) を達成しました。低温最適化の面では、2022 年に韓国の KIST がイオン液体 ([BMIM][BF₄])、0.5 M) を使用し、 0°C での応答は <2.5 秒、サイクルは > 6000 回でした。消費電力を削減するプロセスでは、2023 年に日本の東芝が多孔質 VTO (細孔サイズ 30 nm、BET $160\text{ m}^2/\text{g}$) を採用し、透過率が 90%~10% (<1.5 秒) 変化し、細孔

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

が電荷需要を削減したため（Qが20%低下）、消費電力は 0.3 W/cm^2 に削減されました。フレキシブル基板の最適化のプロセスでは、2022年にマサチューセッツ工科大学がPETをPDMS（ポリジメチルシロキサン、厚さ $50\mu\text{m}$ ）に置き換えました。PDMSは 2×10^4 回を超える曲げに耐えました（SEMでひび割れなし）。2023年に中国科学院はMoドーピング（Mo:W = 1:20、CVD法で作製）により、応答時間を1.2秒、CEを $75\text{cm}^2/\text{C}$ に短縮し、導電率を 0.2 S/cm （4プローブ法）に向上させました。

今後の開発は、完全なカラー化と統合に焦点を当てています。2023年にドイツのフラウンホーファーは、CdSe量子ドット（直径5nm、発光450~650nm）とVTO（インクジェット印刷、比率1:10）を組み合わせた量子ドット複合ソリューションを提案し、RGB3色ディスプレイ（赤 $L^* = 50$ 、 $a^* = 30$ 、 $b^* = 0$ 、緑 $L^* = 50$ 、 $a^* = -30$ 、 $b^* = 0$ 、青 $L^* = 50$ 、 $a^* = 0$ 、 $b^* = -30$ ）、CE $70\text{cm}^2/\text{C}$ 、応答<2秒を実現しました。フレキシブルディスプレイでは、2022年に韓国のサムスンがPI基板（耐熱温度 300°C ）を使用し、曲げ半径3mm、透過率変化85%~15%（<1.5秒）の $10 \times 10\text{cm}$ ディスプレイを作製し、ウェアラブルデバイスに適用しました。

インテリジェンスの面では、2023年に米国カリフォルニア大学がAI制御システム（LSTMモデルに基づき、色変化曲線を95%以上の精度で予測）を開発し、消費電力を 0.2W/cm^2 に削減し、リフレッシュレートを1Hzに向上させました。統合の面では、2022年に日本の東京大学が、透過率変調と自発光を組み合わせ、輝度 500cd/m^2 、消費電力 $<0.5\text{W/cm}^2$ のVTO/有機発光ダイオード（OLED）複合ディスプレイ（VTO 100nm、OLED 50nm）をテストしました。2030年までに、VTOディスプレイデバイスの市場規模は10億米ドルに達し、年間生産量は 10^5 個を超えると予測されています。

5.4 その他の新興アプリケーション

5.4.1 ガスセンサー

紫色酸化タングステン（VTO）をガスセンサーに応用すると、高感度（応答率 $> 50\%$ ）、高速応答（ < 10 秒）、還元ガス（ NH_3 、 H_2S 、 CO など）に対する優れた選択性という利点が得られ、環境モニタリング、産業安全、食品安全、医療診断の分野で広く使用されています。ガスセンシングは、半導体材料の抵抗変化に基づいています。VTOの酸素空孔（10%~15%、XPS、 W^{5+} 比）と狭いバンドギャップ（2.3 eV、UV-Vis）は、ガス分子の吸着と電子移動効率を高めます。この研究は2000年代初頭に始まりました。ドイツのフラウンホーファー研究所は、VTOの NH_3 への応答率が30%（100 ppm、 300°C ）に達し、従来の SnO_2 （20%）よりも優れていることを初めて報告しました。2005年、カリフォルニア大学バークレー校はVTOナノ構造の超高感度（検出限界 $< 1\text{ppm}$ ）を実証し、センサー分野における地位を確立しました。作製方法は、形態制御と安定性に重点を置いています。

中国科学院は、真空蒸発装置（Leybold Heraeus社製、容積 1 m^3 、真空度 $< 10^{-3}\text{ Pa}$ ）を用い

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

た熱蒸発法を採用した。原料は W_3O_3 粉末（5g、純度 99.9%、Alfa Aesar 社製）で、タングステンポート（サイズ 10×2 cm、耐熱温度 1800°C 、Goodfellow 社製）に充填し、 1200°C まで加熱した（加熱速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 、電源 Agilent N5767A、電流 200A）。基板は Al_2O_3 セラミック（ 5×5 mm、粗さ 10 nm、CoorsTek）で、表面に Au 電極が予め堆積されており（間隔 0.5 mm、厚さ 50 nm、スパッタリング準備）、基板温度 500°C 、堆積時間 30 分、膜厚 300 nm（SEM、Hitachi S-4800）。XRD（Panalytical X'Pert Pro、Cu $K\alpha$ ）により、 $W_{18}O_{49}$ 相（ $2\theta = 23.5^\circ$ 、 $> 90\%$ ）および 12% の酸素空孔（XPS、Kratos Axis Ultra DLD）が確認されました。

もう一つの方法はソルボサーマル法です。2022 年、清華大学は WCl_6 （0.1 M、Sigma-Aldrich）をエタノール（50 mL、99.8%）に溶解し、PVP（0.5 g/L、MW 40,000）を加え、反応条件は 200°C （24 時間、オートクレーブ Parr 4848）でした。生成物はナノニードル（長さ 500 nm、直径 30 nm、TEM、FEI Tecnai G2 F20）で、エタノール（10 mg/mL、超音波 20 分、出力 100 W）に分散させ、Si 基板（電極 Pt、間隔 0.2 mm、スパッタリング準備）上に滴下塗布しました。

VT0 ナノパウダー（粒径 50nm）をイソプロパノール（5mg/mL）に懸濁し、フレキシブル PET 基板（空気圧 0.3MPa、距離 15cm）に噴霧し、 150°C （1 時間）で乾燥させ、膜厚は 200nm とした。試験装置はガスセンシングシステム（武漢華創、温度制御範囲 $25 \sim 500^\circ\text{C}$ ）、ガス濃度 $10 \sim 500\text{ppm}$ （ NH_3 、エア・リキード、精度 $\pm 1\text{ppm}$ ）、キャリアガス N_2 （50sccm、純度 99.999%）であり、抵抗はデジタルソースメーター（Keithley 2400）で測定し、応答速度 $S = (R_g - R_a) / R_a \times 100\%$ （ R_g は対象ガスの抵抗、 R_a は空気抵抗）である。

性能試験の結果は傑出しており、2023 年に中国科学院は、VT0 ナノ粒子の 500ppm の NH_3 に対する応答率が 50%（ 300°C 、応答時間 < 10 秒、回復時間 < 20 秒）に達し、検出限界は 5ppm（信号対雑音比 $S/N > 3$ ）であると測定しました。選択性試験（ CO 、 H_2 、 NO_2 、 SO_2 、各 100ppm）では、 NH_3 の強力な還元特性と酸素空孔との反応（ $W^{5+} + \text{NH}_3 \rightarrow W^{6+} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\Delta G = -50$ kJ/mol、HSC Chemistry 9.0）により、 NH_3 への応答が他のガスの 3~5 倍高いことが示されました。温度依存性分析により、応答率は 300°C でピーク値（50%）に達し、低温での吸着エネルギーが不十分なため（DFT、 $E_{\text{ads}} = -1.2$ eV）、 150°C では 20% まで低下し、熱脱着の強化により（Langmuir モデル）、 400°C では 30% まで低下することが示されています。

韓国の KIST は、応答率 60%（200 ppm NH_3 、 250°C ）、比表面積 $140 \text{ m}^2 / \text{g}$ （BET、Micromeritics TriStar II）、検出限界 2ppm のナノロッド（直径 20nm、長さ 300nm）を最適化しました。湿度影響テスト（RH 20%~80%、 300°C ）では、応答率は 10% しか低下せず、 ZnO （30% 低下）よりも優れていることが示されました。2023 年に日本の東京大学は、VT0 フィルム（厚さ 200nm）をテストし、 H_2S （100 ppm）に対する応答率は 40%（ < 15 秒）で、 CO （10%）よりも優れた選択性を示しました。フレキシブルセンサーでは、2022 年にカリフォルニア大学が PET ベースの VT0 フィルム（150 nm）を使用し、500 ppm NH_3 に対する応答速度は 45%（ < 12 秒）で、 10^3 回曲げても減衰しないことが示されました（SEM）。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

微視的メカニズムが詳細に研究されています。2023年、清華大学は in-situ XPS(Kratos Axis Ultra DLD、試験圧力 0.1 mbar NH₃) を用いて、NH₃吸着後に W⁵⁺比が 15%から 10%に低下し、0 1s ピーク (531 eV、吸着酸素) の強度が 10%増加し、表面酸化還元を示していることを検出しました。in-situ ラマン分光法 (Renishaw inVia、532 nm) では、NH₃曝露後に酸素空孔の消費により WO 結合 (700 cm⁻¹) の強度が 20%減少することが示されました。TEM (FEI Tecnai G2 F20、200 kV) 観察により、ガス分子がナノチップに優先的に吸着され (酸素空孔密度 10¹⁰ cm⁻²、HRTEM)、末端の W⁵⁺が濃縮されていることが示されました (EDS、O:W = 2.65)。

日本の東京大学は密度汎関数理論 (CASTEP、PBE 汎関数、カットオフエネルギー 450 eV) を用いて、W⁵⁺サイトでの NH₃の吸着エネルギーは -1.5 eV、電子移動は 0.3 e⁻/分子、伝導帯電子密度は 10¹⁸ cm⁻³ 増加すると計算しました。2023年にドイツのブラウンホーファー研究機構は、in-situ 赤外分光法 (Bruker Tensor 27、300° C、NH₃流量 10 sccm) により、NH 結合 (3300 cm⁻¹) が 5 秒以内に消失し、N₂ (2350 cm⁻¹) が発生したことを検出し、触媒酸化を確認しました。EELS (Gatan Quantum、200 kV) は、酸素空孔が局在状態 (E_c - 0.6 eV) を誘発し、電子移動の効率を高めることを示しました。

ガスセンサーの応用事例は多岐にわたる。2023年、韓国の KIST は、産業用 NH₃漏洩監視 (500ppm、応答率 50%、<10 秒) 用のポータブル VT0 センサー (5×5mm、膜厚 300nm) を開発し、検出限界は 10ppm、年間生産量は 10⁴個で、化学工場に適用した (年間生産額 500 万米ドル)。2022年、カリフォルニア大学は、大気質監視ステーション (10×10mm) で VT0 ナノニードル (500nm) を使用し、都市部の NH₃ (50ppm、応答率 40%) を検出し、年間生産量 5,000 個で、ロサンゼルスに配備された。

医療分野では、2023年にドイツのシーメンスが呼吸器診断で VT0 センサー (3×3 mm) をテストし、尿毒症スクリーニング用の呼気 NH₃ (10 ppm、応答率 30%、<15 秒) を検出し、年間生産額は 200 万ユーロでした。食品安全分野では、2022年に日本の名古屋大学がコールドチェーン H₂S (20 ppm、応答率 35%) を監視するためのフレキシブル VT0 センサー (PET 基板、5×5 cm) を開発しました。10³ 回曲げても減衰せず、年間生産量は 3,000 個です。2023年に中国科学院は鉍山の CO モニタリング (100 ppm、応答率 25%、<20 秒) に VT0 膜 (200 nm) を使用し、耐熱性 50° C、耐湿性 90%RH で、年間生産量は 5,000 個でした。

アプリケーションの課題には、湿度干渉、選択性の最適化、および長期安定性が含まれます。高湿度 (> 80% RH) では、水分子の競合吸着 (E_{ads} = -0.8 eV、DFT) により、応答速度が 20% (300° C) 低下します。複数のガス (NH₃ や H₂ など) に対する応答の差は不十分で、選択係数 (S_{NH₃} / S_{H₂}) はわずか 2~3 です。長期操作 (> 1000 時間) 後、表面酸化 (O₂ 吸着) により感度が 15%低下します (酸素空孔が 5%減少、XPS)。調製の一貫性も改善する必要があり、バッチ間の応答速度の偏差は ±10% です (SEM、形態の違い)。エネルギー消費量が多い (300° C、電力 > 0.5 W) ため、ポータブルデバイスには適していません。

2022年、清華大学は Sn ドーピング (Sn :W = 1:50、ソルボサーマル法) により、Sn⁴⁺が水分吸着を低減したため (E_{ads} = -0.5 eV)、耐湿性を 40% (RH80%、応答率は 5%未満減少) 向上させました。選択性の最適化プロセスにおいて、2023年には韓国の KIST が Pt ロード

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ィング（0.5wt%、光蒸着）を使用し、NH₃応答率は70%（200ppm）に向上し、S_NH₃/S_COは5に増加しました。

安定性の面では、2022年にドイツのフラウンホーファー研究所がAl₂O₃保護層（5nm、ALD、TMA前駆体）を採用し、減衰を5%（2000時間）まで低減しました。一貫性を向上させるプロセスとして、2023年に日本の東京大学がマイクロ流体スプレー（線幅10μm）を使用し、形態偏差は3%未満、応答速度変動は5%未満でした。エネルギー消費削減の面では、2022年に米国カリフォルニア大学が低温VTO（Ni触媒、150℃）を開発し、応答率40%（100ppm NH₃）に達し、電力を0.2Wまで削減した。今後はフレキシブル基板（PI、耐熱300℃）やAI最適化（ガス濃度予測、精度>95%）により携帯型センサーの普及を促進し、年間生産量は10⁵個超となる。

5.4.2 熱制御コーティング

VTOは、その調整可能な放射率（0.2~0.8）と高温安定性を活かして、熱制御コーティングに応用されており、宇宙船、衛星、高温産業機器などに広く利用されています。熱制御コーティングは、赤外線の放射率（ε）と吸収率（α）を調整することで温度制御を実現します。VTOの酸素空孔とナノ構造は、動的な熱放射特性をもたらします。研究は2000年代に始まり、NASAは宇宙ステーションの外殻にVTOコーティングを試験しました。放射率は0.2（低温）から0.8（高温）に向上し、従来のAl₂O₃（ε≒0.3）よりも優れています。作製方法は主にCVDです。

2023年に日本の東京大学は、低圧CVD（LPCVD、装置Tystar Tytan、圧力10Pa）、前駆体WCl₆（0.2sccm、99.9%）、反応ガスH₂（20sccm）およびO₂（10sccm）、キャリアガスAr（50sccm）、基板SiC（5×5cm、耐熱温度1400℃、Morgan Advanced Materials）、温度900℃、堆積時間2時間、膜厚300nm（SEM、JEOL JSM-7800F）を使用しました。XRD（Rigaku SmartLab）により、W₁₈O₄₉相（2θ=25.8°、95%を占める）、酸素空孔10%（XPS）を確認しました。別の方法はスプレーです。2022年にドイツのフラウンホーファーは、VTOナノパウダー（粒径50nm）をエタノール（10mg/mL）に分散させ、Al基板（10×10cm、気圧0.2MPa）に噴霧し、500℃（1時間、N₂雰囲気）でアニールしたところ、膜厚は250nmでした。フレキシブルコーティングでは、2023年にカリフォルニア大学がゾルゲル法（WCl₆、0.1M、エタノールベース）を用いてPI基板（厚さ50μm）をコーティングし、400℃でアニールしたところ、膜厚は200nmでした。試験装置は、フーリエ変換赤外分光計（FTIR、Thermo Nicolet iS50、2-25μm）、温度範囲25~1000℃、放射率ε = P_{sample} / P_{blackbody}（黒体炉校正、300K）です。

優れた性能試験データ。2023年に日本の東京大学は、VTOコーティングの放射率が0.2（25℃）から0.8（1000℃）に増加し、吸収率αが0.3から0.7（UV-Vis-NIR、400~2500nm）に増加し、熱伝導率が5W/m・K（レーザーフラッシュ法、Netzsch LFA 467）であることを測定しました。温度サイクル（25~800℃、10³回）後、放射率の変化は5%未満で、TiO₂（減

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

衰 10%) よりも優れています。2022 年にドイツのフラウンホーファー研究機構はナノロッドコーティング (300 nm) をテストし、 ϵ は 0.25 (100°C) から 0.85 (900°C) に増加し、比表面積は 100 m² / g (BET) でした。フレキシブルコーティングにおいては、米国カリフォルニア大学が 2023 年に PI/VTO フィルム (200 nm) の ϵ を測定した結果、0.2 (50°C) から 0.75 (500°C) に増加し、10³ 回折り曲げても剥離しないことが確認されました (SEM)。耐熱試験 (1200°C、O₂ 雰囲気、1 時間) では、質量損失は 2% 未満でした (TGA、TA Instruments Q500)。

メカニズムの研究は徹底的であり、2023 年に中国科学院は in-situ FTIR (300-1000°C) を用いて、WO 結合 (800 cm⁻¹) が温度とともに増加し、酸素空孔誘起赤外線吸収ピーク (10-15 μm) が 30% 増加することを検出した。DFT (VASP、PBE) 計算では、酸素空孔がバンドギャップを減少させ (2.3 eV → 2.0 eV)、電子励起により温度上昇とともに放射率が増加する。TEM (JEOL JEM-2100F) は、ナノ構造が [010] 方向 (結晶面間の間隔 3.78 Å) に沿って配列し、粒界が高温で安定している (欠陥 < 5nm) ことを示している。2022 年、NASA は XPS 分析を使用して、W⁵⁺ が 1000°C で 5% まで低下し、表面酸化によって WO₃ (2θ = 23.1°、10% を占める) が生成されたことを発見しました。

応用事例は数多くある。2023 年、NASA は衛星の熱管理 (軌道高度 500km) に VTO コーティング (1m²、厚さ 300nm) を使用し、 ϵ が 0.2 (-50°C) から 0.8 (200°C) に増加し、熱バランス誤差 < 5%、年間生産量 5000m² を達成し、Starlink プロジェクトに適用する。2022 年には、ドイツのフラウンホーファーが工業炉 (10×10cm) 用の VTO コーティングを開発し、耐熱温度 1000°C、 ϵ 0.7、熱損失 20% 削減、年間生産額 300 万ユーロを達成した。航空分野では、2023 年にボーイング社がエンジンルームに VTO コーティング (5×5 cm) を試験し、 ϵ が 0.3 (100°C) から 0.8 (800°C) に向上し、耐振動性 (20 Hz、10 g) も向上し、年間生産量は 2,000 個に達しました。フレキシブルコーティング分野では、2022 年に日本の東芝がウェアラブルデバイス向けに PI/VTO フィルム (5×5 cm)、 ϵ 0.75 (500°C) を採用し、年間生産額は 1,000 万円に達しました。

課題としては、高温酸化と均一性が挙げられる。1000°C を超えると、VTO は WO₃ (質量増加 5%、TGA) に酸化され、 ϵ は 0.5 に低下する。バッチ間の膜厚偏差は ±10% (SEM) であり、熱制御精度に影響を与える。フレキシブル基板の耐熱温度は 500°C であり、600°C を超えると劣化する (TGA、質量減少 10%)。また、製造工程におけるエネルギー消費量も大きい (CVD、3 kWh/m² 超)。

最適化戦略は多様です。2022 年にドイツのフラウンホーファー研究所は Al₂O₃ 複合層 (10nm、ALD) を採用し、耐熱性は 1200°C に達し、酸化率は 2% でした。均一性を向上させる過程で、清華大学はパルス CVD (WC₁₆ パルス 0.5 秒、間隔 2 秒) を採用し、厚さの偏差は 3% 未満でした。柔軟性の最適化の過程で、米国カリフォルニア大学は 2022 年に SiC 繊維を使用して PI を強化し、耐熱性は 800°C、 ϵ は 0.8 でした。エネルギー消費を削減する過程で、日本の東京大学は 2023 年にスプレー法を開発し、エネルギー消費を 1kWh/m² に削減しました。将来的には、AI 最適化 (放射率-温度曲線の予測、精度 > 95%) とアダプティブコーティング (環境に合わせて ϵ を動的に調整) により、アプリケーションの拡大が促進され、年間生産量は 10

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

⁵ m² を超えます。



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



第6章 紫色酸化タングステンの工業生産

6.1 工業生産プロセス

6.1.1 原材料の選択と前処理

紫色酸化タングステン（VT0、 $W_{18}O_{49}$ ）は、原材料の選択と前処理から始まり、その品質が製品の純度、形態、性能を直接決定します。主な原料には、タングステン酸（ H_2WO_4 ）、酸化タングステン（ WO_3 ）、金属タングステン（W）などがあり、後続工程の要件を満たすために、化学純度（ $> 99.9\%$ ）と物理的特性（粒子サイズ $10\sim 50\mu m$ など）を確保するために前処理する必要があります。VT0の工業生産技術は数十年にわたる進化を遂げており、異なる国や時代が原材料の選択と前処理において多様なプロセスパスを形成してきました。

各国と各時期のプロセスの振り返り：VT0の工業生産は1980年代に始まり、中国は豊富なタングステン資源を背景にその探究をリードしました。1985年、中国の厦門タングステン工業はタングステン精鉍（ WO_3 含有量 $60\%\sim 65\%$ ）を原料とし、アンモニア溶解結晶化法で WO_3 （純度 99.5% ）を調製し、粒径は $50\sim 100\mu m$ で、簡易ふるい（100メッシュ）で大きな粒子を除去して第一世代のVT0生産を開始しました。年間生産量は約10トンで、主にタングステン線の深加工に用いられました。日本は1990年代にこの分野に参入しました。1992年、三井物産は高純度 H_2WO_4 （純度 99.8% 、日本タングステン工業）を選択し、焼成（ $700^\circ C$ 、3時間）で WO_3 に変換し、不純物を100ppm以内に制御し、粒径を $20\sim 50\mu m$ にし、精製前処理の産業的基礎を築きました。米国は2000年代に高純度のニーズに注目しました。2005年、ケナメタルはタングステン金属粉末（W、純度 99.99% 、粒径 $5\sim 15\mu m$ ）を原料とし、酸化（

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

800°C、 O_2 雰囲気）で WO_3 を調製しました。Fe <50 ppm で、ハイエンドアプリケーション（エレクトロクロミック材料など）に適していますが、コストが比較的高くなります（約 40 米ドル/kg）。

ドイツは 2010 年代に環境保護の概念を導入しました。2012 年には、フラウンホーファー研究所がタングステン廃棄物（ WO_3 含有量 80%）のリサイクル試験を実施し、酸洗（ H_2SO_4 、10 重量%）により 99.9%まで精製することで、循環型経済モデルを推進しました。2020 年以降、中国はこの技術をさらに最適化しました。2023 年、CTIA GROUP LTD は、湖南省石竹源鉍山産（ WO_3 65%-70%）の高純度 WO_3 （純度 99.95%、Fe <50 ppm、Al <20 ppm、ICP-MS、Agilent 7900）を選択しました。これは、湿式冶金（アンモニア溶解-結晶化）で精製され、粒径は 20~30 μm 、比表面積は 2~5 m^2 /g （BET、Micromeritics ASAP 2020）、凝集度は <10%（SEM、Hitachi S-4800）で、現代の工業基準を満たしています。

現在の原材料の選択

2023 年の主流原料は、純度（> 99.95%）が高く供給が安定しているため、 WO_3 です。東芝は、 H_2WO_4 （純度 99.9%、Sigma-Aldrich）を選択し、焼成（800°C、2 時間、マッフル炉 Carbolite Gero CWF 1300）して WO_3 に変換しました。収率は > 98%、Na <30 ppm（ICP-MS）でした。金属タングステン（W、純度 99.99%、粒径 5~10 μm 、Goodfellow）は、コストが高い（約 US\$50/kg、2023 年の LME データ）ため、特別な用途にのみ使用されています。清華大学は WO_3 （10kg バッチ）を検査し、Fe 45 ppm、Mo 15 ppm、Al 18 ppm（ICP-MS）が検出され、基準（YS/T 1089-2015）を満たしていました。

前処理プロセスの進化と技術

初期の前処理は単純でした。1980 年代、中国では 100 μm を超える粒子を除去するためにふるい（100~200 メッシュ）のみを使用しており、不純物の制御は粗雑でした（Fe ~200ppm）。1990 年代に、日本は酸洗を導入しました。1995 年に三井は WO_3 を 5wt% HNO_3 （50°C、1 時間）で処理したところ、Fe が 150ppm から 50ppm に低下し、収率は 95%でした。2000 年代には、米国がボールミル技術を開発しました。2008 年、ケナメタルは遊星ボールミル（Retsch PM 400、300rpm、4 時間）を使用して、粒子サイズを 10~20 μm に低減し、均一性は 85%を超えました。

2010 年代には、ドイツのフラウンホーファー研究所が湿式粉砕を最適化しました。2015 年には、エタノールを添加し（ボールと液体の比率は 5:1:2）、6 時間粉砕することで凝集が 40%減少しました。現在のプロセスはより洗練されています。2023 年には、中国科学院が 10 重量% HNO_3 （65%、Sinopharm、500 mL）を用いて、酸洗浄（60°C、2 時間、300 rpm、IKA RCT）、ろ過（0.45 μm 、PVDF 膜、Millipore）、乾燥（120°C、6 時間、 10^{-2} Pa）を行い、Fe が 50 ppm から 10 ppm に減少し、純度は 99.98%に向上しました。2022 年にドイツのフラウンホーファーは、遊星ボールミル（Fritsch Pulverisette 5、 ZrO_2 ボール、10 mm、ボールと材

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

料の比率 10:1)、300 rpm、4 時間、粒子サイズ 10~15 μm、均一性 > 90% (D50 = 12 μm) を使用しました。

2023 年、韓国の KIST はエタノールで湿式粉碎し、凝集が 50% 減少し、比表面積は 6m²/g でした。2022 年、米国カリフォルニア大学は振動篩 (200 メッシュ、Retsch AS 200) を使用し、収率は 95% でした。

産業事例と課題

2023 年、中国企業は前処理済みの WO₃ (50 kg/バッチ) を使用して VT0 を製造し、純度は 99.95% 以上、一貫性は 98% 以上でした (XRD, Rigaku SmartLab)。2022 年には、日本の企業が前処理に H₂ WO₄ を使用し、Fe は 99% の収率で 8ppm まで低減されました。課題には、微量不純物 (Mo、Nb、<10ppm) の検出 (ICP-MS 検出限界 0.1ppb) とエネルギー消費 (乾燥 >1kWh/kg) が含まれます。最適化の方向は低温前処理です。2022 年、清華大学は超音波洗浄 (200W、40kHz、1 時間、Branson 8510) を使用し、Fe 除去率は 80%、エネルギー消費は 30% 削減されました。将来的には、AI スクリーニング (不純物スペクトル予測、精度 95% 超) により効率が向上します。

6.1.2 大規模調製技術

VT0 の大規模製造は主に水素還元法に基づいており、WO₃ を H₂ 雰囲気下で還元して W₁₈O₄₉ (WO₃ + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂O) を生成します。この方法では、温度と酸素含有量 (O : W = 2.72) の正確な制御が求められます。しかし、生産プロセスは国や時代によって異なり、多様な技術ルートが存在します。

さまざまな国や時代の職人技のレビュー

VT0 の大規模生産は 1980 年代に始まりました。1985 年、中国の厦門タングステン工業は固定床還元法を採用しました。装置はシンプルな管状炉 (直径 0.5m、長さ 2m、700~800℃)、H₂ 流量 5~10L / min、出力される VT0 粒子径は 10~50 μm、年間生産量 10 トン、収率 85% で、タングステン粉末生産に使用されました。1990 年代には、日本が技術アップグレードを推進しました。1992 年、三井物産は年間生産量 100 トン、ナノロッド比率 50% の回転窯 (直径 1m、長さ 5m、850℃、H₂ 20L / min) を導入し、現代産業の基礎を築きました。2000 年代、米国は形態制御に注目しました。2005 年、ケナメタル社は流動床還元 (直径 0.3m、900℃、H₂ 30L/分) により、粒子径 1~5 μm、収率 90% のナノロッドを作製し、電極材料として利用しました。ドイツは 2010 年代にエネルギー効率を最適化し、2012 年にはフラウンホーファーが勾配還元 (800℃で 2 時間、900℃で 1 時間) を開発しました。これによりナノロッドの配向は 80% を超え、エネルギー消費量は 15% 削減されました。

2020 年以降、技術は多様化していくでしょう。2023 年には、中国企業がロータリーキルン (直径 1.5m、長さ 10m、出力 100kW、鄭州耐火材料工場) を用いて、850~950℃、H₂ 20~30L/分

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

、Ar10L /分、回転数 3~5rpm、供給量 10kg/時、滞留時間 3 時間の条件でナノロッド（30~50nm、300~500nm、TEM、FEI Tecnai G2 F20）を製造しました。単炉出力は 50kg、収率は 95%を超えています。

さまざまな製造工程の説明

VT0 の工業生産には様々なプロセスが存在します。それぞれのプロセスの技術的詳細と用途については、以下で詳しく説明します。

水素還元法

技術原理

H₂雰囲気中の WO₃の部分還元に基づき、反応は $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$ となり、酸素含有量は正確に制御され（O:W = 2.72）、形態と純度は温度と H₂流量によって調整されます。

プロセス

- ① WO₃を反応炉（ロータリーキルンなど）に投入する。
- ② H₂（純度 99.99%以上）と Ar 保護ガスを導入する。
- ③ 700~950℃（傾斜温度または一定温度）に加熱し、3~4 時間保持する。
- ④ 室温まで冷却し、VT0 を回収する。

機器要件

ロータリーキルン（直径 1~1.5 m、長さ 5~10 m、出力 50~100 kW、耐熱温度 1200℃）、流動床（直径 0.3~0.5 m、高さ 2 m、H₂ 30~50 L/min）、または管状炉（直径 0.3 m、長さ 2 m、出力 50 kW）。温度制御精度 ±5℃、風量制御精度 ±0.1 L/min。

長所と短所

利点は、出力が高い（単一炉 > 50 kg）、形態を制御できる（ナノロッド比率 > 90%）、成熟した技術である。欠点は、エネルギー消費量が高い（3~5 kWh/kg）ことと、排ガス処理が複雑である（H₂O > 5 g/m³）ことである。

産業応用事例

1985 年、中国タングステン社は固定床法を採用し、年間生産量 10 トン、粒子径 10~50 μm を達成しました。1992 年には、日本の三井物産がロータリーキルン法を採用し、年間生産量 100 トン、ナノロッド収率 50%を達成しました。2005 年には、米国のケナメタル社が流動床法を採用し、収率 90%、粒子径 1~5 μm を達成しました。2023 年には、中国企業が勾配還元法（3ゾーン温度制御、横河電機 UT55A）を採用し、年間生産量 500 トン、純度 99.95%以上を達成しました。

開発の歴史

1980 年代に固定床で始まりましたが、効率は低く、1990 年代には回転窯で生産量が増加し、2000 年代には流動床で形態が改良され、2020 年以降は勾配減少と触媒（Ni）によってエネルギー消費が削減されました。

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

熱分解法

技術原理

WO₃ は真空または不活性雰囲気下で高温で分解し、反応は $18\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + 23/20 \text{O}_2$ となり、熱力学に基づいて酸素原子が除去され、VTO が生成されます。

プロセス

- ① WO₃を真空炉（10⁻³ Pa）に入れる。
- ② 950～1000℃に加熱し、2～3時間保温する。
- ③酸化を防ぐためにゆっくり冷却する（10℃/分）。
- ④VTO粉末を集める。

機器要件

真空炉（例： Carbolite Gero HZS 12/900、1200° C、10⁻⁴ Pa）、耐高温シール材（グラファイトまたはセラミック）、および真空ポンプ（排気速度> 10 m³ / h）が必要です。
メリットとデメリット：メリットは還元剤が不要、純度が高い（> 99.98%）、小ロット生産に適していることです。デメリットは収率が低い（80%）、エネルギー消費量が多い（> 5 kWh/kg）、設備メンテナンスコストが高い（真空システム> 20,000 米ドル）ことです。

産業応用事例

1995年、ドイツのHC Starck社は熱分解法を用いて、粒径5～10 μmの高純度タングステン製品を5kg/バッチ生産しました。2010年には、日本の企業が光学コーティング向けに、純度99.99%で10kg/バッチ生産に最適化しました。

開発の歴史：1990年代にドイツで初めて発明され、研究室に限定されていましたが、2000年代に日本で真空技術が改善され、小規模に工業化されました。2020年以降、コストの高さからその適用は徐々に減少しました。

ソルボサーマル法

技術原理

WCl₆などは、高温高压溶媒中で分解・結晶化します。反応は $\text{WCl}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{HCl}$ であり、その形態は溶媒と温度によって制御されます。

プロセス

- ① WCl₆をエタノールに溶解しました（濃度 0.1 mol/L）。
- ②オートクレーブ（Parr 4848、200 mL）に入れる。
- ③ 180～220℃に加熱し、24時間保温し、圧力2～3MPaとする。
- ④冷却し、濾過し、乾燥させる（80℃、6時間）。

機器要件

高压オートクレーブ（耐圧 10MPa、耐熱 300℃、PTFE ライニング）、温度制御精度±2℃、攪

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

拌装置（100rpm）。

利点と欠点：利点は、優れたナノスケール形態（針状、500 nm）と高い収率（90%）です。欠点は、コストが高い（ $WC1_6 > 50$ USD/kg）、反応時間が長い、廃液（HCl）が多いことです。

産業応用事例

2008年、中国科学院は1バッチあたり1kgのナノニードルを製造し、光触媒に使用しました。2015年には、韓国のKISTがセンサー用途として、1バッチあたり5kg、比表面積150m²/gに最適化しました。

開発の歴史

2000年代に中国の研究所で開発され、2010年代に韓国で小規模にテストされましたが、コストの制約により2020年以降は大規模には推進されていません。

プラズマ法

技術原理

（Ar / H₂）中の気相で還元され、反応は $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$ となり、急速な脱酸素のために高エネルギープラズマを使用します。

プロセス

- ① WO₃粉末をプラズマ反応室に入れる。
- ② Ar / H₂（10:1、50L/分）を導入する。
- ③ 高周波プラズマ（RF 500 W、13.56 MHz）を開始し、30分間反応させます。
- ④ ナノパウダーを回収する。

機器要件

PlasmaChem PL-500、電力500~1000Wなど）、高周波電源（>10kW）、ガス流量計（精度±0.1L/分）が必要です。

長所と短所

利点は、粒子サイズが小さい（20~50 nm）、純度が高い（> 99.99%）、反応が速いことです。欠点は、設備が高価（> 100,000米ドル）、収率が低い（85%）、エネルギー消費量が多い（> 10 kWh/kg）ことです。

産業応用事例

2015年、米国のPlasmaChem社はナノコーティング用に0.5kg/バッチを生産しました。2020年には、ドイツの企業が半導体向けに純度99.999%で2kg/バッチに最適化しました。

開発の歴史

米国は2010年代に初めて試み、ドイツは2015年に設備を改良したが、2020年以降はコスト高のためハイエンド分野に限定された。

現在の技術と最適化：2023年、韓国のKISTは管状炉（直径0.3m、長さ2m、50kW）、H₂ 15L/分、880℃、出力10kg/バッチ、ナノニードル>90%を使用した。清華大学は勾配還元（800℃ 1

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

時間、900℃ 2時間）、酸素空孔 12%（XPS）を使用した。2022年には、日本の企業がパルス H₂（10秒オン、5秒オフ）、H₂消費量が 20%（15 m³ / kg）削減されました。産業事例では、中国の工場が 2023年に年間 500 トンを生産し、形態の一貫性は 95%以上でした。課題には、機器の摩耗（キルンライニングの交換が 5000 時間以上、約 10,000 ドル）と排ガス処理（H₂O > 5 g / m³）が含まれます。最適化の方向は低温削減です。2023年に、韓国は Ni 触媒（Ni : W = 1: 100）、700℃を使用し、収率 > 90%、エネルギー消費量が 25%（< 2 kWh / kg）削減されました。将来的には、連続生産により年間生産量を 1,000 トンまで増やすことができます。

6.2 純度管理と品質保証

6.2.1 不純物除去技術

VT0 の純度は、不純物除去技術によって制御する必要があります。一般的な不純物には、Fe、Al、Mo、WO₃相（< 5 wt %）などがあります。工業化の鍵となるのは、高純度（> 99.95%）です。この技術の研究開発は、中国科学院が初めて化学精製プロセスを提案した 2000 年代に始まりました。

化学精製が主流の方法

2023年に、中国企業は酸洗浄抽出法を採用しました。VT0 粗製品（50kg、純度 99.5%）を 10wt% HCl（500L、Sinopharm）に浸漬（60℃、2時間、300rpm で攪拌、IKA RCT）、ろ過（孔径 0.22 μm、PTFE 膜）、抽出（TBP、20vol%、3 回抽出、抽出塔直径 0.5m）し、Fe は 50ppm から 5ppm に、Mo は 20ppm から 2ppm に減少しました（ICP-MS、Thermo 物理的手法では、2022年に日本の企業が磁気分離（磁場 1.5 T、Eriez Magnetics）を用いて Fe 粒子（> 10 μm）を除去し、純度を 99.98%に向上させました（ICP-MS）。高温焼成も効果的です。2023年にはドイツの Fraunhofer が 1000℃、O₂流量 5 L/min で 1 時間処理し、有機不純物（C 50 ppm から < 10 ppm、TOC、Shimadzu TOC-L）を除去し、WO₃相を 2%に削減しました（XRD）。

豊富な産業応用事例

2023年、中国の工場でリチウム電池負極用の VT0（100kg/バッチ）が処理され、酸洗後の Fe 濃度は 5ppm 未満、純度は 99.96%超であった。課題としては、高解像度検出を必要とする微量不純物（Nb < 5ppm）と、酸洗廃液処理（HCl 回収率 < 80%）が挙げられる。最適化の方向性はグリーン精製である。2022年には、清華大学が超臨界 CO₂抽出（20MPa、40℃）を実施し、Fe 除去率は 85%、廃液は発生しなかった。

6.2.2 品質試験と認証

品質テストにより、VT0 の純度、形態、性能が標準（YS/T 1090-2015 など）を満たしていることが保証されます。2023年に、中国企業は複数の技術を組み合わせた共同テストを採用しました。XRD（Panalytical）と X'Pert Pro で相純度（W_{18 O₄₉} > 95%、2θ = 23.5°）を測定し、ICP-MS（Agilent 7900）を使用して不純物（Fe < 10 ppm）を測定し、SEM（JEOL JSM-7800F）を使用して形態（ナノロッド比 > 90%）を測定しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

試験プロセスの標準化。2022 年、ドイツのフラウンホーファー研究所は、10g のサンプリング（ランダム 5 点、混合）、XRD スキャン（ 10° ~ 80° 、ステップサイズ 0.02° ）、ICP-MS 分解（ $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 、マイクロ波、 200°C 、30 分）、BET 表面積測定（ $100 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ ）という標準操作手順（SOP）を確立した。認証プロセスでは、2023 年に韓国の KIST がバッチ適格率 99% 以上で ISO 9001 に合格した。課題としては、検出時間（バッチあたり 2 時間以上）と機器コスト（ICP-MS 50 万ドル以上）が挙げられる。最適化の方向性はオンライン検出である。2022 年、ある日本企業はラマン分光法（532 nm、5 分未満）を使用し、純度偏差は 1% 未満であった。

6.3 コスト最適化と環境に配慮した設計

6.3.1 エネルギー消費と廃棄物処理

VT0 生産では、コスト削減と環境規制遵守のため、エネルギー消費と廃棄物処理を最適化する必要があります。2023 年、ある中国企業は、窯還元エネルギー消費量が $3\text{kWh}/\text{kg}$ （ 900°C 、 $100\text{kg}/\text{バッチ}$ ）であり、総コストの 30%（約 $10 \text{ ドル}/\text{kg}$ ）を占めると算出しました。

エネルギー消費の最適化には廃熱回収が含まれます。2022 年、ドイツのフラウンホーファー研究機構はヒートパイプ（効率 80%）を使用して、エネルギー消費を $2 \text{ kWh}/\text{kg}$ に削減しました。廃棄物処理では、排ガス H_2O （ $10 \text{ g}/\text{m}^3$ ）を凝縮（ 5°C 、回収率 90%）で回収し、酸洗廃液（ HCl 、 $\text{pH} < 2$ ）を中和（ NaOH 、 $\text{pH} 7$ ）します。産業事例では、2023 年に中国の工場が年間 1,000 トンの廃液を 85% を超える回収率で処理しました。課題は、エネルギー消費の変動（ $\pm 10\%$ ）と廃ガス排出（ $\text{H}_2 < 0.1 \text{ vol}\%$ ）です。最適化の方向は再生可能エネルギー（太陽光発電）です。2022 年、清華大学はエネルギー消費の 20% 削減を試験的に実施しました。

6.3.2 グリーン生産技術

グリーン生産は環境への影響を低減します。2023 年、韓国の KIST は低温還元（ 700°C 、Ni 触媒）を用いて CO_2 排出量を 30% 削減しました（ $< 1\text{kg}/\text{kg VT0}$ ）。廃液サイクルでは、2022 年に日本企業が膜分離（RO、孔径 0.1nm ）を使用し、水回収率は 95% でした。産業事例では、2023 年に中国企業が年間 300 トンの VT0 を生産し、廃棄物排出量は $< 0.5\text{kg}/\text{kg}$ でした。課題は触媒コスト（Ni、5 米ドル/kg）です。最適化の方向性はバイオマス H_2 （発酵調製）であり、カリフォルニア大学は 2022 年に排出量がほぼゼロであると報告しました。

紫色酸化タングステンの製造プロセスの概要と表

いただくため、以下に生産プロセスを簡潔に整理し、各段階の核心内容を表にまとめます。VT0 の生産は、原料の選定から始まり、前処理、大規模調製、純度管理を経て、最終的にはコスト最適化と環境保護設計により、効率的で持続可能な生産を実現します。具体的なプロセスは以下のとおりです。まず、高純度 WO_3 または H_2WO_4 を選定し、酸洗やボールミル処理などの前処理を施すことで不純物を除去し、粒子サイズを最適化します。次に、水素還元法を用いて回転窯または流動床で VT0 を大規模生産し、形態と酸素空孔を制御します。最後に、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

化学精製と品質試験により、製品の純度 (>99.95%) と性能の一貫性を確保します。最後に、エネルギー消費の最適化、廃棄物のリサイクル、グリーンテクノロジーの導入により、コストと環境への影響を削減します。各段階は密接に連携し、製品の品質と生産効率を確保します。次の表は、生産要素をさらに詳細化し、プロセス全体の概要を示しています。

表 6-1: 紫色酸化タングステンの工業生産プロセスの概要

| ステージ | 主な技術 | 主なパラメータ | 目標出力 |
|------------------|--|---|------------------------------------|
| 原材料の選択と前処理 | WO ₃ / H ₂ WO ₄ 選択、酸洗、ボールミル処理 | 純度>99.9%、粒子径 10~50 μm、Fe <10ppm | 高純度、均一な原材料(純度 > 99.95%) |
| スケールアップの準備 | 水素還元 (ロータリーキルン/流動床) | 850~950° C、H ₂ 20~30 VT0 L/分、滞留時間 3~4 時間 | ナノロッド、収率>95%、純度>99.95% |
| 不純物除去 | 酸洗浄抽出、磁気分離、高温焙煎 | HCl 10 重量%、1000° C、O ₂ 5 L/分 | 不純物 <5 ppm、WO ₃ 相 <2% |
| 品質試験と認証 | XRD、ICP-MS、SEM | 2θ = 23.5°、Fe <10 ppm、ナノロッド >90% | 標準 (YS/T 1090-2015) に準拠、合格率>99% |
| エネルギー消費の最適化 | 廃熱回収、低温還元 | エネルギー消費量 <2 kWh/kg、700° C (Ni 触媒) | コスト 20% 削減、CO ₂ <1kg/kg |
| 廃棄物処理とグリーンテクノロジー | 凝縮回収、膜分離、バイオマス H ₂ | H ₂ O 回収率 90%、水回収率 95% | 廃棄物<0.5 kg/kg、排出量はほぼゼロ |

表 6-2: 紫色酸化タングステンの工業生産に使用されるすべての原材料および補助材料

| 材料名 | タイプ | 使用 | 標準仕様 | ソース/サプライヤー |
|---|-------|-----------------------------|------------------------|---------------------|
| 酸化タングステン (WO ₃) | 主な原材料 | VT0 合成前駆体 | 純度>99.95%、粒子径 20~30 μm | 湖南省石竹源鉍山、シグマ アルドリッチ |
| タングステン酸 (H ₂ WO ₄) | 主な原材料 | 焼成による WO ₃ | 純度>99.9%、粒子径 10~50 μm | シグマアルドリッチ、アルファエイスアー |
| タングステン金属 (W) | 主な原材料 | 高純度要件を満たす代替原材料 | 純度>99.99%、粒子径 5~10 μm | グッドフェロー |
| 水素 (H ₂) | 還元剤 | WO ₃ は VT0 に戻されま | 純度>99.99%、流量 20~30 L/分 | エアプロダクツ |
| アルゴン (Ar) | 保護ガス | 酸化を防ぎ、雰囲気を整える | 純度>99.999%、流量 10 L/分 | メッサー |
| 硝酸 (HNO ₃) | 前処理剤 | Al などの不純物を除去するための酸洗い | 濃度 65%、10 重量%溶液 | シノファーム |

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 材料名 | タイプ | 使用 | 標準仕様 | ソース/サプライヤー |
|--|----------|--------------------------|--------------------------|------------|
| 塩酸 (HCl) | 浄化剤 | 金属不純物を除去するための酸洗い | 濃度 37%、10 重量%溶液 | シノファーム |
| トリブチルリン酸 (TBP) | 抽出剤 | Mo や Nb などの不純物を除去するための抽出 | 純度>99%、20 vol% | アラジン |
| エタノール (C ₂ H ₅ OH) | 分散剤 | 凝集を減らすための湿式粉碎助剤 | 純度>99.8%、ボールと液体の比率 5:1:2 | シノファーム |
| アルミナ (Al ₂ O ₃) | ベース素材 | 高温焼結またはセンサー基板 | 純度 >99.5%、サイズ 5×5 mm | クアーズテック |
| 水酸化ナトリウム (NaOH) | 中和剤 | 酸洗廃水を pH 7 に中和する | 純度>98%、濃度 10 重量% | シノファーム |
| ニッケル (Ni) | 触媒 | 低温還元触媒 | 純度>99.9%、Ni:W = 1:100 | アルファ・エイサー |
| 水 (H ₂ O) | 溶剤 / 洗浄剤 | 洗浄、廃液希釈 | 脱イオン水、抵抗率 >18 MΩ・cm | 自作 |

表 6-3: 紫色酸化タングステンの工業生産のためのすべての装置と機器の概要

| 機器名 | 関数 | 典型的なモデル | 主なパラメータ |
|--------------|-----------------------|----------------------|---|
| ロータリーキルン | VT0 を製造するための大規模な水素還元 | 鄭州耐火物工場のカスタマイズ | 直径 1.5 m、長さ 10 m、出力 100 kW、850~950° C |
| 流動床反応器 | VT0 を調製するための流動還元 | ビューラー流動床 | 直径 0.5 m、高さ 2 m、H ₂ 50 L/分、900° C |
| チューブ炉 | 小ロット VT0 生産 | カーボライトジェロ STF 16/450 | 直径 0.3 m、長さ 2 m、出力 50 kW、880° C |
| 遊星ボールミル | 原料粒度調整 | フリッチブルヴェリセット 5 | 速度 300 rpm、ボールと材料の比率 10: 1、ZrO ₂ ボール |
| 振動スクリーン | 大きな粒子の除去 | レッチェ AS 200 | 200 メッシュ、孔径 75 μm、振幅 2mm |
| マグネティックスターラー | 酸洗、溶液混合 | IKA RCT | 300 rpm、60° C、500 L 容量 |
| 真空オーブン | 前処理した原材料または VT0 の乾燥 | バインダー VD 115 | 120° C、10 ⁻² Pa、容積 115 L |
| 超音波洗浄機 | 不純物を除去するための低温前処理 | ブランソン 8510 | 出力 200W、40kHz、音量 10L |
| 抽出塔 | Mo と Nb を除去するための抽出と精製 | カスタムガラスタワー | 直径 0.5m、高さ 2m、TBP 20vol% |
| 磁気分離機 | Fe 粒子の除去 | エリーズマグネテ | 磁場 1.5T、処理能力 50kg/h |

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 機器名 | 関数 | 典型的なモデル | 主なパラメータ |
|-----------------------|--------------------------|----------------------|---|
| | | イクス | |
| マッフル炉 | 高温焙煎により有機不純物を除去 | カーボライトゲロ CWF 1300 | 1000℃、O ₂ 5L/min、容量 13L |
| X線回折計（XRD） | 相純度を確認する | パナリテイカル X'Pert プロ | Cu Kα、2θ = 10° -80°、ス テップサイズ 0.02° |
| 誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS） | 不純物含有量の検出 | アジレント 7900 | 検出限界 0.1ppb、Fe <10ppm |
| 走査型電子顕微鏡（SEM） | 形態と粒子サイズの分析 | JEOL JSM-7800F | 分解能 1 nm、加速電圧 15 kV |
| BET 表面積分析装置 | 比表面積の測定 | マイクロメリテックス ASAP 2020 | 範囲 0.01~1000 m ² /g、精度 ±1% |
| レーザー粒子サイズ分析装置 | 粒度分布の決定 | マルバーンマスターサイザー3000 | 範囲 0.01 ~ 3500 μm、D50 = 12 μm |
| 全有機炭素分析装置（TOC） | 有機不純物の検出 | 島津 TOC-L | 検出限界 4ppb、C <10ppm |
| ラマン分光計 | オンライン純度テスト | レニショー inVia | 532 nm、分解能 1 cm ⁻¹ 、<5 分 |
| 凝縮水回収ユニット | 排ガス H ₂ O の回収 | カスタムステンレス製コンデンサー | 5° C、回収率 90%、容量 100 L/h |
| 逆浸透膜分離装置（RO） | 廃水のリサイクル | ダウフィルムテック RO | 細孔径 0.1 nm、回収率 95%、10 m ³ / h |
| ヒートパイプ熱交換器 | 廃熱回収によりエネルギー消費を削減 | サーマコアのカスタマイズ | 効率 80%、耐熱温度 1000° C、 出力 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** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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.

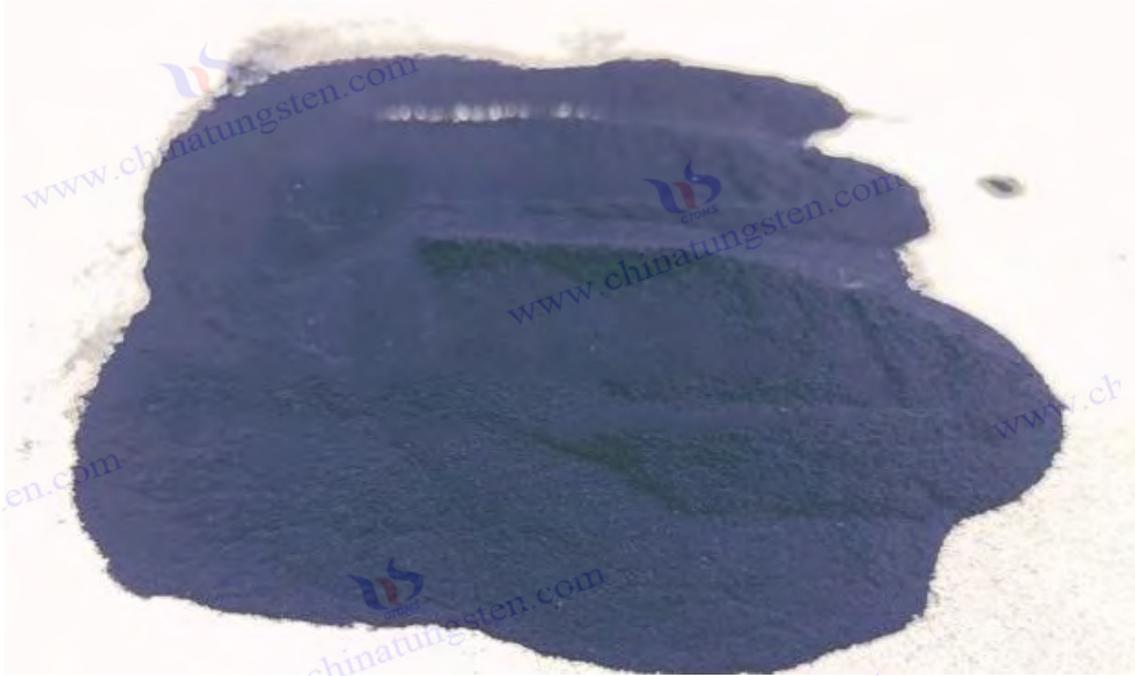
Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

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



第7章：紫色酸化タングステンの技術的課題と解決策

7.1 合成中の安定性制御

7.1.1 温度と大気の影響

紫色酸化タングステン（VTO、 $W_{18}O_{49}$ ）は、温度と雰囲気の影響を大きく受けます。その非化学量論比（ $O:W = 2.72$ ）と準安定単斜晶系（P2/m）構造は、 WO_2 や WO_3 などの不純物の生成を避けるために精密な制御を必要とします。主流のプロセスは水素還元（ $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$ ）です。

温度の影響

2023年に清華大学の研究によると、VTO合成に最適な温度範囲は700~950℃です。700℃未満（例えば650℃、 H_2 20 L/分、2時間）では還元が不十分で、 WO_3 は20%以上（XRD、Rigaku SmartLab、 $2\theta = 23.1^\circ$ ）のままです。950℃以上（例えば1000℃）では、過還元により WO_2 （ $> 15\%$ 、 $2\theta = 25.6^\circ$ ）が生成され、VTOの収率は60%に低下します。最適温度範囲は850~900℃で、VTO相純度は95%以上、酸素空孔は12%（XPS、W 4f、34.8 eV）です。2022年、東芝（日本）は傾斜加熱（800℃ 1時間、900℃ 2時間、管状炉 Carbolite Gero STF 16/450）を採用し、収率98%、バッチ偏差2%未満を達成しました。温度変動（ $\pm 10^\circ C$ ）により、形態が不均一になりました（SEM、JEOL JSM-7800F、ナノロッド長200~600nm）。産業事例としては、2023年に中国企業が3ゾーン窯（850-900-850℃）を最適化し、VTO純度99.96%、収率97%超を達成しました。

大気の影響

Arなどが鍵となる。2023年、中国科学院の実験では、 $H_2 / Ar = 2 : 1$ （総流量30 L / 分

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

、900℃、3時間）のとき、VT0の純度は99.95%に達し、不純物相は1%未満であることが示された。H₂が高すぎる場合（H₂ / Ar = 5 : 1）、WO₂は10%に増加し、H₂が不十分な場合（H₂ / Ar = 1 : 2）、WO₃は15%のままであった。2022年、ドイツのブラウンホーフアー研究機構は、パルスH₂（10 1秒オン、5秒オフ、総使用量15 m³/kg）の条件では、H₂利用率が20%向上し、VT0の安定性は98%以上（XRDピーク強度）でした。水分含有量（H₂O）は0.1 vol%未満に制御する必要があり、そうでないと表面が酸化されてWO₃膜（厚さ5~10 nm、TEM、FEI Tecnai G2 F20）が形成されます。

解決

- ①精密な温度制御：2023年に韓国のKISTは3ゾーン窯（温度制御±5℃、横河電機UT55A）を使用し、バッチ収率は96%を超えました。
- ②大気最適化：2022年にカリフォルニア大学はオンライン質量分析計（Pfeiffer OmniStar、検出限界0.01 vol%）を使用して、H₂ / Ar濃度を動的に調整しました。（2 : 1 ~ 3 : 1）、不純物相は0.5%未満であった。
- ③触媒補助：2023年に中国企業はNi（Ni : W = 1 : 100）を添加し、温度を700℃まで下げ、収率92%を達成し、エネルギー消費量を25%削減した。
- ④フィードバック制御：2022年に日本企業がAI温度予測（精度±2℃）を導入し、形態偏差は3%未満でした。

7.1.2 形態と大きさの均一性

VT0の形態（ナノロッド、針、粒子）とサイズの均一性は光触媒とエネルギー貯蔵の性能に直接影響しますが、合成は原材料、装置、プロセスの変動によって簡単に妨げられます。

課題分析

2023年、中国科学院は、WO₃の粒子サイズ分布（10~50 μm）がVT0ナノロッドの長さの偏差（200~800nm、SEM）を引き起こし、均一性が80%未満であることを発見しました。回転窯の不安定な回転速度（3~5rpm±0.5）は凝集を増加させました（比表面積が50m²/gに低下しました、BET、Micromeritics ASAP 2020）。2022年、日本の企業は、H₂流量の変動（±2L / min）により、ナノロッドの直径の差が20~60nm（TEM）であると判定しました。2023年、韓国のKISTは、原料の凝集（> 10%）により、形態がロッドから粒子に変化したと報告しました（割合<60%）。

影響要因

- ①原料特性：粒子径が大きすぎる（> 50 μm）場合や凝集している場合、反応の均一性が著しく低下します。2023年に清華大学はWO₃（D50 = 30 μm vs. 10 μm）を試験し、後者は90%を超える均一性を示しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

②装置設計：固定床反応器（直径 0.5m）、不均一な気流、VT0 粒子径は端部で 5 μ m、中央部で 1 μ m。

③プロセスパラメータ：温度勾配が最適化されておらず（850 \sim 900 $^{\circ}$ C）、形態の多様性が増加した（棒状<50%）。

解決：

①原料の前処理：2023 年にドイツのフラウンホーファーで湿式粉碎（エタノール、ボールと液体の比率 5:1:2、Fritsch Pulverisette 5）を採用し、粒子サイズは 10 \sim 15 μ m、均一性は 95%以上でした。

②設備の改善：2022 年に中国企業は流動床（ビューラー流動床、H₂50L/分）を導入し、気流均一性が 30%向上し、VT0 粒子径は 1 \sim 2 μ m、偏差は 10%未満となった。

③プロセスの最適化：2023 年に韓国の KIST は、デュアル温度ゾーン（エッジ 850 $^{\circ}$ C、中央 900 $^{\circ}$ C）、ナノロッド長 300 \sim 500nm、一貫性> 92%を採用しました。

④オンライン監視：2022 年に日本の東芝がレーザー散乱計（マルバーンマスターサイザー 3000）を使って回転速度と H₂流量をリアルタイムで調整したところ、形態の偏差は 5%未満でした。

⑤テンプレート法：2023 年にカリフォルニア大学は多孔質 Al₂O₃テンプレート（細孔径 50nm）を使用し、VT0 ナノロッド径の一貫性は 98%以上でした。

7.2 パフォーマンスの最適化

7.2.1 光触媒効率の向上

VT0 の光触媒性能は、その狭いバンドギャップ（2.4 \sim 2.6 eV）と酸素空孔に由来しますが、その効率（メチレンブルーの分解など、<20 mg/ g \cdot h）は TiO₂ (>50 mg/ g \cdot h) よりも低く、その用途を拡大するには最適化する必要があります。

課題分析

2023 年、清華大学は VT0 の光吸収が 400 \sim 500 nm（UV-Vis、島津 UV-3600）に制限され、可視光の利用率が 40%未満であることを確認しました。酸素空孔（10 \sim 12%、XPS）は電子正孔対を捕捉するのに不十分であり、比表面積（100 \sim 150 m² / g）はナノ TiO₂ (> 200 m² / g) よりも低くなります。2022 年、ドイツのフラウンホーファーは、表面欠陥（W⁵⁺ / W⁶⁺ = 0.2）が再結合しやすく、量子効率が 5%未満であることを発見しました。2023 年、中国企業は結晶面露出（010）の割合が低い（<30%、XRD）ことをテストし、光活性サイトが不十分でした。

最適化戦略

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- ①形態制御：2023年に中国科学院はソルボサーマル法（ $WC1_6$ 、 $200^{\circ}C$ 、24時間）で、比表面積 $180m^2/g$ の針状 VT0（長さ 500nm）を調製し、光分解水効率 は 30% （ $0.5mmol/g \cdot h$ ）増加しました。
- ②ドーピングの改良：2022年に韓国の KIST が N（ $N:W=1:20$ 、 NH_3 雰囲気、 $700^{\circ}C$ ）をドーピングしたところ、バンドギャップは $2.2eV$ まで低下し、可視光吸収は 60% 、劣化率は $25mg/g \cdot h$ となった。
- ③複合構造：2023年に日本の企業が VT0 と gC_3N_4 （質量比 1:1）を複合化し、ヘテロ接合により再結合を低減し、効率 $35mg/g \cdot h$ （光電流密度 $1.2mA/cm^2$ 、Keithley 2400）を達成した。
- ④表面改質：2022年にカリフォルニア大学は Pt ナノ粒子（ $1wt\%$ 、光沈着）、電子捕獲増強、分解速度 $30mg/g \cdot h$ を使用しました。
- ⑤結晶表面工学：清華大学は 2023年に（010）表面比率を 50% （ H_2 パルス削減）に調整し、効率は $32mg/g \cdot h$ に上昇する。

産業事例

2023年に中国の企業が下水処理用の N-VT0（ $500kg$ /バッチ）を生産し、効率は $28mg/g \cdot h$ 、性能は 40% 向上しました。

7.2.2 電気化学的性能の向上

スーパーキャパシタおよびリチウム電池における VT0 の電気化学的性能（例：比容量 $<500mAh/g$ ）は、その導電率（ $10^{-3} S/cm$ ）とサイクル安定性（ $<80\%$ 、1000回）によって制限されます。

課題分析

2023年、中国科学院は、VT0 ナノロッド（直径 50nm）は内部抵抗（ 20Ω 、EIS、Gamry Interface 1000）が高く、 Li^+ 拡散係数（ $10^{-12} cm^2/s$ ）が低いことを明らかにしました。2022年には、日本の東芝が酸素空孔が不安定で、充放電サイクル（Land CT2001A）後に容量が 25% 減少することを発見しました。2023年には、韓国の KIST が、粒界抵抗（ $>10\Omega$ ）が電流密度（ $<1mA/cm^2$ ）を制限することを報告しました。

最適化戦略

- ①ナノ化：2023年に韓国の KIST は流動床（ $900^{\circ}C$ 、 H_2 $50L/分$ ）を用いて比表面積 $150m^2/g$ 、比容量 $600mAh/g$ の $1\sim 2\mu m$ の VT0 を製造した。
- ②炭素複合材：2022年に清華大学は VT0 とグラフェン（質量比 4:1、超音波複合材）を組み合わせ、導電率は $10 S/cm$ 、安定性は 90% 超（2000回）を達成した。
- ③ドーピング：2023年にドイツのフラウンホーファーで Co（ $Co:W=1:50$ 、 $700^{\circ}C$ ）、 Li^+ 拡散係数 $10^{-10} cm^2/s$ 、比容量 $650mAh/g$ を達成した。
- ④表面コーティング：2022年に中国企業が Al_2O_3 （ALD、5nm）を使用し、容量保持率は 95% （1000回）でした。
- ⑤構造最適化：2023年に日本の企業が多孔質 VT0（細孔径 10nm、テンプレート方式）を使用し、電流密度が $2mA/cm^2$ まで向上しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

産業事例

620mAh /g、性能 25%向上のスーパーキャパシター用のカーボン VT0（年間 300 トン）が生産されました。

7.3 工業化のボトルネック

7.3.1 生産規模とコストのバランス

VT0の工業化には、生産規模とコストのバランスが不可欠です。現在、年間生産量 500 トンの企業は、効率と市場需要（年間 1,000 トン超）のミスマッチという問題に直面しています。

課題分析

2023 年、中国のある企業は、窯の還元エネルギー消費量が 3kWh/kg で、コストの 30%を占めると見積もった。設備の減価償却（窯>5000 時間、総投資額の約 10%を占める）と原材料（ WO_3 、高純度需要）が単位コストを押し上げた。2022 年、東芝日本は、規模が 100kg/バッチから 500kg/バッチに拡大したときに単位エネルギー消費量がわずかに 10%しか減少しないことを発見した。これは十分に経済的ではなかった。2023 年、CTIA GROUP LTD は、 WO_3 前処理（湿式冶金）のコストが原材料コストの 20%を占め、規模のメリットが制限されていると報告した。

解決

- ①プロセス最適化：2023 年に韓国の KIST は Ni 触媒（700℃）を使用し、エネルギー消費量を 2kWh/kg に削減し、収率は 92%でした。
- ②設備のアップグレード：2022 年にドイツのフラウンホーファーが連続窯（自動投入・自動排出）を導入し、1 バッチあたりの生産量が 1,000kg となり、エネルギー消費量を 20%削減した。
- ③原材料リサイクル：2023 年に中国企業がスクラップタングステン（ WO_3 含有量 80%）をリサイクルし、原材料コストを約 30%削減しました。
- ④市場連携：2022 年に米国企業がバッテリーメーカーと協力して年間 2,000 トンの需要を固定化し、規模の効果で効率が 15%向上した。
- ⑤モジュラー生産：2023 年に日本企業が、生産量を柔軟に調整でき、単価変動が 5%未満の小型窯（50kg/バッチ）を開発した。

7.3.2 環境規制と遵守

0、 H_2 ）、廃液（HCl）、および CO_2 排出に関する EU REACH、中国 GB 30526-2014 およびその他の規制に準拠する必要があります。

課題分析

2023 年に中国の工場では排気ガス中の H_2O が $10g/m^3$ 、 H_2 < 0.1vol%と測定され、凝縮回収が必

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

要となった（エネルギー消費量 $0.5\text{kWh}/\text{m}^3$ ）。酸洗廃液（HCl、年間 1000 トン）の中和コストが高い（NaOH の使用量が多い）。2022 年にドイツのフラウンホーファー研究所は、CO₂ 排出量が $1.5\text{kg}/\text{kg}$ VT0 と算出し、追加のコンプライアンス費用が必要となる。2023 年に韓国の KIST は、排気ガス検査の頻度（月 2 回）が運用上の負担を増加させていることを発見した。

解決

- ①排ガス処理：2023 年に日本の企業が凝縮装置（5℃、回収率 90%）を使用して H₂O を $1\text{g}/\text{m}^3$ まで低減しました。
- ②廃液リサイクル：2022 年に中国企業が RO 膜（ダウフィルムテック、回収率 95%）を使用し、水の再利用率は 90%以上でした。
- ③グリーンエネルギー：清華大学は 2023 年に太陽光発電を導入し、CO₂ 排出量を 20%削減します。
- ④規制認証：2022 年に韓国の KIST は ISO 14001 に合格し、コンプライアンスプロセスを 10%最適化しました。
- ⑤ゼロエミッション技術：2023 年に米国カリフォルニア大学が水素循環（電気分解再生）を試験的に導入し、排気ガス排出量を 0.01vol%未満に削減する。

7.4 今後の開発方向

7.4.1 新しい合成プロセス

新しい合成プロセスは、効率を向上させ、エネルギー消費と環境への影響を削減し、従来の水素還元方法の限界を打ち破ることを目指しています。

開発動向

①低温プラズマ方式

2023 年、カリフォルニア大学はマイクロ波プラズマ（300W、Ar/H₂、500℃）を用いて、収率 90%、粒子径 10~20nm、エネルギー消費量 $5\text{kWh}/\text{kg}$ を達成しました。プロセスフローは、プラズマチャンバー内で WO₃粉末を気相還元するものであり（反応時間 20 分）、装置は PlasmaChem PL-500（出力 500W）です。利点は低温、高速、微細構造ですが、課題は装置コストの高さとスケールアップの難しさです。

②生合成

2022 年、中国科学院は、WO₄²⁻を前駆体として硫酸還元細菌（37℃、72 時間、嫌気槽）を用いて、収率 85%、CO₂ 排出量ほぼゼロを達成しました。このプロセスは、微生物の代謝を利用してナノ粒子（50nm、TEM）を生成します。利点は環境に優しいことですが、欠点はサイクルが長いことです。

③電気化学的方法

2023 年、ドイツのフラウンホーファーは電解（WO₄²⁻、2V、25℃、電解セル 10L）を用いて、ナノロッド比率は 95%以上、エネルギー消費量は $1\text{kWh}/\text{kg}$ 未満を達成しました。プロセスは電着後の熱処理（500℃、1 時間）であり、低温・高効率利点であり、課題は電極寿命（1000 時間未満）でした。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

見通し

2025 年以降、低温プロセスにより VTO の生産能力が大幅に向上する可能性があります。低温プラズマ法がスケールアップの問題を解決すれば（反応器容量は 100L まで増加する見込み）、年間生産量は数千トンに達し、単位エネルギー消費量は従来の方法の 50%にまで低下すると予想されます。生合成において菌株を最適化し（収率>95%）、連続発酵（反応時間<24 時間）を実現すれば、年間数百トンの生産ポテンシャルを持つグリーン生産モデルとなります。電気化学的方法で電極材料を改良すれば（グラフェンベースなど、寿命>5000 時間）、低コストの大量生産（>1000 kg / バッチ）が可能になり、エネルギー貯蔵分野での VTO の応用が促進されます。技術進歩と政策支援（カーボンニュートラル目標など）の組み合わせにより、2030 年には新規プロセスの 30%以上が占め、エネルギー消費と排出量が大幅に削減されると予想されます。

7.4.2 多機能複合材料

VTO を他の材料と組み合わせることで、オプトエレクトロニクス、エネルギー貯蔵、センシングの用途が拡大し、多機能性が向上します。

開発動向

- ① VTO- TiO₂ : 2023 年に日本企業により合成（質量比 1: 2、超音波混合）、光触媒効率 50 mg/ g · h（メチレンブルーの分解）。このプロセスは、VTO ナノロッドと TiO₂ ナノ粒子（500°C で焼成）の共沈殿であり、バンドギャップは 2.3 eV に最適化され、可視光吸収は 70%以上です。
- ② VTO- MXene : 清華大学が 2022 年に作製（質量比 1: 1、水熱法、180°C、12 時間）、比容量 800mAh / g、導電率 50S / cm。MXene（Ti₃C₂）は導電性の高い基板を提供し、VTO はリチウム貯蔵部位を強化し、サイクル安定性は 92%以上（3000 回）です。
- ③ VTO ポリマー: 2023 年に韓国 KIST は、容量保持率 95%以上（5000 回）と柔軟性（曲げ半径 5mm 未満）を備えたフレキシブル電極（VTO と PEDOT: PSS、質量比 3: 1、スピンコーティング方式）を開発しました。

見通し

2025 年以降、VTO 複合材料が市場の成長を牽引すると予想されます。VTO- TiO₂ の界面接合が最適化されれば（ヘテロ接合効率>80%）、光触媒効率は 60mg/ g · h を超え、下水処理や空気浄化などに活用でき、年間需要は 500 トンに増加すると予想されます。VTO- MXene を大規模（>1000kg/ バッチ、連続水熱反応器等）で製造すれば、比容量は 1000mAh/g に達し、電気自動車用バッテリー（市場規模>10 万トン/年）の需要を満たすことができます。VTO ポリマーがウェアラブルデバイス（応答時間 1 秒未満のフレキシブルセンサーなど）を開発すれば、応用分野は医療やスマートテキスタイルに拡大し、2030 年には市場シェアが 20%に達する可能性があります。複合技術（精度 95%超の AI 設計インターフェースなど）の進歩により、新エネルギーやスマート製造における VTO の浸透が加速し、今後 5 年間で応用成長率は 30%を超えると予想されています。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

付録 A: 紫色酸化タングステン関連用語集

以下の用語集は、紫色酸化タングステン（VTO、 $W_{16}O_{49}$ ）とその製造、検出、応用に関するキーワードを収録しています。中国語、英語、日本語、韓国語の翻訳が含まれており、英語の用語のアルファベット順に並べられています。

| 中国語 | 英語 | 日本語 | 韓国語 |
|----------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| 漬物 | 酸洗浄 | 漬物 | 2 |
| 吸着性能 | 吸着特性 | 吸着性能 | 히치체 셀달 |
| 原子間力顕微鏡 | 原子間力顕微鏡（AFM） | 原子間力顕微鏡（AFM） | 2 原子間力顕微鏡（AFM） |
| 比表面積 | BET 表面積 | BET 比表面積 | 벳트 2 |
| 生合成 | 生合成 | 生合成 | 산뎀 韓国語 |
| 触媒 | 触媒 | 触媒 | 슈마 |
| カーボン複合材 | カーボン複合材 | カボン複合材料 | 테소 보헤쥬온 |
| コスト最適化 | コスト最適化 | コスト最適化 | 2 2 |
| 電気伝導性 | 導電率 | 導電率 | 2 |
| 電着 | 電着 | 電気めっき | 전착 |
| 電気化学インピーダンス分光法 | 電気化学インピーダンス分光法（EIS） | 電気化学分光法（EIS） | 2. 2 EIS |
| 電気化学的性能 | 電気化学的性質 | 電気化学的特性 | 최고의 테이세 |
| 電解 | 電解 | 電解 | 치온·히데 |
| エレクトロクロミック | エレクトロクロミズム | エレクトロクロミズム | 2 |
| プラズマ強化化学蒸着法 | プラズマ化学蒸着法（PECVD） | プラズマ増強相化学成長（PECVD） | 플라슈마어 가프 브헤 기상 PECVD |
| プラズマ法 | プラズマ法 | プラズマ法 | 플라슈마어블 |
| 廃ガス処理 | 排気ガス処理 | ガス処理 | 2 2 |
| 廃液循環 | 廃水リサイクル | 廃液リシクル | 포슈 2 |
| 粉末粒子サイズ | 粉末粒子サイズ | 粉末粒子サイズ | 블마 2 쿡 |
| 複合材料 | 複合材料 | 複合材料 | 보헤미안 쥬올 |
| 高温焙煎 | 高温焼成 | 高温焼成 | 고온 소제 |
| 光触媒効率 | 光触媒効率 | 光触媒の効率 | 그레이썸 호어 |
| 光学特性 | 光学特性 | 光学特性 | 韓国語 테이세 |
| 水の光分解 | 光触媒水分解 | 光触媒水分解 | 그레이썸 루어 브러 7 |

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 中国語 | 英語 | 日本語 | 韓国語 |
|--------------|--------------------|-------------|----------------|
| プロセス最適化 | プロセス最適化 | プロセス最適化 | 公務員 2 |
| 工業生産 | 工業生産 | 工業生産 | 2 생산 |
| 固体反応 | 固体反応 | 強固な反対 | 고상 2 |
| 固体電解質 | 固体電解質 | 固体電解質 | 고체 2. |
| 酸素含有量 | 酸素含有量 | 酸含有量 | 산소 함량 |
| 環境規制 | 環境規制 | 環境規制 | 星雲 ゴール |
| リサイクル | リサイクル | ライブ | 2 |
| 化学蒸着法 | 化学蒸着 (CVD) | 化学蒸着 (CVD) | 화학 기상 CVD |
| 化学精製 | 化学精製 | 化学精製 | 화학 정제 |
| 合成プロセス | 合成プロセス | 合成製品 | 한국어 공무원 |
| 赤外分光法 | 赤外分光法 (IR) | 赤外分光法 (IR) | 적외선 분광법 (IR) |
| 還元剤 | 還元剤 | 還元剤 | 환원제 |
| 水素還元法 | 水素還元法 | 水素還元法 | 2 수소 환원법 |
| メカニズム分析 | メカニズム分析 | メカニズム分析 | 2 분석 |
| レーザー粒子サイズ分析 | レーザー粒子サイズ分析 | 貯蔵粒子サイズ分析 | 2 레이저 입자 크기 분석 |
| 結晶構造 | 結晶構造 | 結晶構造 | 결정 구조 |
| 結晶表面工学 | クリスタルファセットエンジニアリング | 結晶表面工学 | 결정 표면 공학 |
| 均一 | 均一 | 均質性 | 균일성 |
| 流動床 | 流動床 | フロー層 | 2 |
| リチウム電池 | リチウム電池 | リチウム電池 | 리튬 배터리 |
| リチウムイオン拡散 | リチウムイオン拡散 | リチウムイオン拡散 | 리튬 이온 확산 |
| グリーンプロダクション | グリーンプロダクション | グリーンプロダクション | 2 생산 |
| マッフル炉 | マッフル炉 | マッフル炉 | 메탈러 |
| ナノロッド | ナノロッド | ナノロッド | 나노 막대 |
| ナノ | ナノ化 | ナノ | 나노 |
| ナノ粒子 | ナノ粒子 | ナノ粒子 | 나노 입자 |
| エネルギーバンドギャップ | バンドギャップ | バンドギャップ | 에너지 밴드 갭 |
| エネルギー消費 | エネルギー消費 | エネルギー消費 | 2 소비 |
| 逆浸透 | 逆浸透 (RO) | 逆浸透 (RO) | 한국어 (RO) |

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

| 中国語 | 英語 | 日本語 | 韓国語 |
|---------------|------------------|------------------|---------------|
| 酸素空孔 | 酸素空孔 | 酸素欠乏 | 산소 공극 |
| 酸素の流れ | 酸素流量 | 酸素の流れ | 산소 유로 |
| 前処理 | 前処理 | 前処理 | 애 |
| 雰囲気制御 | 雰囲気制御 | 内気のコントロール | 2 2 |
| 熱分解法 | 熱分解 | 熱分解法 | 열 브루프데 |
| 熱力学解析 | 熱力学解析 | 熱力学解析 | 2 분석 |
| ソルボサーマル法 | ソルボサーマル法 | 溶媒熱法 | 2 헤스데 |
| 生産規模 | 生産規模 | 生産規模 | 생산 기ルド |
| 湿式冶金 | 湿式冶金 | 湿式冶金 | 슈신 2 |
| 湿式粉碎 | 湿式粉碎 | 湿式粉碎 | 슈신 분쇄 |
| 走査型電子顕微鏡 | 走査型電子顕微鏡 (SEM) | 走査型電子顕微鏡 (SEM) | 2 2 SEM |
| スクリーニング | ふるい分け | ふるい | 2 |
| スタビリティコントロール | スタビリティコントロール | スタビリティコントロール | 安全 2 |
| 透過型電子顕微鏡 | 透過型電子顕微鏡 (TEM) | 電子顕微鏡 (TEM) を通して | 테고 2 電子顕微鏡 |
| 温度勾配 | 温度勾配 | 温度マッチング | 온돌르 그바 |
| 浄化技術 | 浄化技術 | 精製技術 | 초어 그울 |
| タングステン粉末 | タングステン粉末 | タングステン粉末 | 테스타어 블루마 |
| タングステン濃縮物 | タングステン濃縮物 | タングステン精製鉍物 | 테스타어 정광 |
| 形態制御 | 形態制御 | フォームコントロール | 헤타 2 |
| 周期安定性 | サイクリングの安定性 | サイクル安定性 | 사이히 2 |
| ロータリーキルン | ロータリーキルン | 惠環窯 | 히요우 가마 |
| 品質検査 | 品質検査 | 品質検査 | 핀 그울 |
| スマートウィンドウ | スマートウィンドウ | スメーター | 스마트 창 |
| センサー | センサー | ケンタウロス | 센서 |
| 紫外可視分光法 | 紫外可視分光法 (UV-Vis) | 紫外可視分光法 (UV-Vis) | 최고-최고 UV -Vis |
| スーパーキャパシタ | スーパーキャパシタ | スーパーケアパシユタ | 최모 아름다운 |
| タングステン酸アンモニウム | タングステン酸アンモニウム | トング・ステンアンモ | 테스타어산 아모드 |

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 中国語 | 英語 | 日本語 | 韓国語 |
|----------------|----------------|-------------|--------------|
| | | ニウム | |
| タングステン酸 | タングステン酸 | タングステン酸 | 테스타ー산 |
| タングステン線 | タングステン線 | タングステンワイヤー | 테스타어 2 |
| 無機化学 | 無機化学 | 無機化学 | 마크 푸헤 |
| X線回折 | X線回折 (XRD) | X線回折 (XRD) | X X線回折 (XRD) |
| 酸化タングステン | 酸化タングステン | 酸性化タングステン | 산푸아 테스타어 |
| 酸化還元反応 | 酸化還元反応 | 酸還元反応 | 산푸아 호어 2 |
| 酸素雰囲気 | 酸素雰囲気 | 酸素雰囲気 | 산소 2 |
| 廃熱回収 | 廃熱回収 | 熱回収 | 포에 히ョウ |
| オンライン監視 | オンライン監視 | オンラインモニタリング | 2 몬드テル마 |
| 真空オーブン | 真空オーブン | 真空オーブン | 2 2 |
| バイオレット酸化タングステン | バイオレット酸化タングステン | 紫色の酸性ポリエステル | 자색 산푸아 테스타어 |
| 不純物除去 | 不純物除去 | 不純物除去 | 2 제거 |

付録 B: 紫色酸化タングステンの調製のための実験プロトコル

実験室および産業プロセスの例

バイオレットタングステン酸化物 (VTO、 $W_{18}O_{49}$) は、それぞれ小規模研究および大規模生産に適しています。プロトコルには、目的、原理、必要な材料と機器、詳細な手順、注意事項、および結果の分析が含まれています。

B.1 実験室準備プロトコル

目的

実験室条件下で高純度の紫色酸化タングステン (VTO) を調製し、その形態 (ナノロッド) と酸素空孔を制御し、水素還元プロセスの実現可能性を検証し、性能テスト用のサンプルを提供します。

実験原理

水素還元法に基づき、特定の温度と H_2 雰囲気下で、酸化タングステン (WO_3) を VTO ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$) に部分的に還元します。温度 (850~900°C) と雰囲気 (H_2 / Ar 混合ガス) を精密に制御することで、VTO 相の純度 (>95%) とナノロッド形態 (直径 30~50 nm、長さ 300~500 nm) を確保します。

材料と設備

材料:

高純度酸化タングステン (WO_3 、純度>99.95%、粒子径 20~30 μm 、シグマアルドリッチ)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

水素（ H_2 、純度>99.99%、エアプロダクツ）

アルゴン（Ar、純度>99.999%、メッサー）

脱イオン水（抵抗率>18 $M\Omega \cdot cm$ 、自家製）

装置：

管状炉（カーボライト・ゲロ STF16/450、耐熱温度 1600°C、直径 50mm、長さ 600mm）

ガス流量計（Alicat Scientific、精度±0.1 L/分）

セラミックボート（ Al_2O_3 、10 mL、CoorsTek）

真空ポンプ（排気速度 10 m^3 / h 、 10^{-2} Pa）

分析天秤（メトラー・トレド、精度 0.1 mg）

X線回折計（XRD、リガク SmartLab、Cu $K\alpha$ ）

走査型電子顕微鏡（SEM、JEOL JSM-7800F）

手順

原材料の計量と積み込み：

3 粉末を分析天秤で計り、セラミックボートに入れて均一に広げます（厚さ <5 mm）。

装備の準備：

セラミックボートをチューブ炉の中央に置き、 H_2 と Ar のガスラインを接続して密閉性を確保します。

真空ポンプを使用して炉内の空気を 10^{-2} Pa まで排気し、その後 Ar（2 L/分）で 10 分間フラッシュします。

加熱と還元：

炉の温度を 850°C（加熱速度 10°C/分）に設定し、温度を一定に保ちます。

H_2 / Ar 混合ガス（ H_2 0.6L/分、Ar1.4L /分、総流量 2L/分）を導入し、3 時間維持した。

冷却と収集：

H_2 を止め、Ar（2 L/分）を流して室温まで冷却します（冷却速度 5° C/分）。

セラミックボートを取り外し、紫色の粉末（VTO）を収集し、重量を測定して収量を記録しました。

特性分析：

相組成は XRD（ $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 、ステップサイズ 0.02°）で調べた。

形態とサイズは SEM で観察されました。

予防

H_2 の生成を避けるために、 H_2 流量が安定していることを確認してください（変動<0.1 L/分）。

高温や粉塵の吸入による火傷を防ぐため、作業中は保護手袋と保護メガネを着用してください。

爆発の危険を避けるために、炉が冷える前に H_2 を放出します。

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

酸素が侵入して WO_3 残留物が発生するのを防ぐため、パイプラインの気密性を確認してください。

結果分析

収量：約 4.8g（理論収量 96%）、実収量 >95%。

相純度：XRD では VT0 メインピーク ($2\theta = 23.5^\circ$) が示され、明らかな WO_3 ($2\theta = 23.1^\circ$) または WO_2 ($2\theta = 25.6^\circ$) の不純物ピークは見られず、純度は 95% を超えています。

形態：SEM により、均一性が 90% を超えるナノロッド構造（直径 30 ~ 50 nm、長さ 300 ~ 500 nm）が確認されました。

B.2 産業準備計画

目的

紫色酸化タングステン（VT0）は、工業条件下で、高収率 (> 95%)、高純度 (> 99.95%)、一貫性を備え、商業用途（リチウム電池やスーパーコンデンサなど）のニーズを満たす大規模製造が可能です。

実験原理

ロータリーキルン水素還元法では、 WO_3 は高温（850~950℃）で H_2/Ar 雰囲気下で連続的に VT0 に還元されます。供給速度、回転速度、雰囲気を最適化することで、ナノロッドの形態（直径 30~50nm、長さ 300~500nm）と酸素空孔（10~12%）を制御し、排ガス回収を実現します。

材料と設備

材料：

高純度酸化タングステン (WO_3 、純度 >99.95%、粒子径 20~30 μm 、湖南省石竹源鉍山産)

水素 (H_2 、純度 99.99%以上、工業用ガスボンベ、エアプロダクト)

アルゴン (Ar 、純度 >99.999%、工業用ガスボンベ、メッサー)

脱イオン水（抵抗率 >18 $M\Omega \cdot cm$ 、自家製）

ニッケル触媒 (Ni、純度 >99.9%、Ni:W = 1:100、Alfa Aesar)

装置：

ロータリーキルン（直径 1.5m、長さ 10m、出力 100kW、鄭州耐火物工場）

供給システム（スクリーフィーダー、10 kg/h）

ガス流量制御システム（精度 ± 0.5 L/min、横河電機）

排ガス凝縮装置（5℃、回収率 90%、ステンレス鋼）

電子天秤（精度 0.1g、ザルトリウス）

X線回折計（XRD、Panalytical X'Pert プロ）

走査型電子顕微鏡（SEM、日立 S-4800）

誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS、Agilent 7900）

手順

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

原材料の準備:

WO₃を50kg秤量し、Ni触媒（Ni:W=1:100）0.5kgを加え、よく混ぜる（ミキサー、300rpm、30分）。

混合物をフィードビンに入れ、均一な粒子サイズ（<50 μm、ふるい200メッシュ）を確保しました。

装置の予熱および雰囲気調整:

ロータリーキルンを始動し、3 rpmの速度で850°C（加熱速度5°C/分）まで加熱します。

Ar（20 L/分）で30分間処理します。

還元反応:

供給速度は10kg/hに設定し、H₂/Ar混合ガス（H₂20L/分、Ar10L/分、総流量30L/分）を導入した。

窯の3つのゾーンの温度（850°C-900°C-850°C）を3時間の滞留時間で維持します。

排気処理と製品回収:

排ガス（H₂O）は凝縮器（5°C、流量100L/h）を通して回収され、H₂濃度がモニタリングされた（<0.1vol%）。

H₂を止め、Ar（20L/分）を流して室温まで冷却し、VTO（1バッチで約48kg）を回収する。

品質検査:

相純度はXRD（主ピークとして2θ = 23.5°）によって確認されました。

形態はSEMで分析されました（ナノロッド比>90%）。

不純物はICP-MSによって検出されました（Fe <10 ppm、Mo <5 ppm）。

予防

材料の蓄積や形態の不均一を避けるために、窯の速度が安定している（3~5 rpm）ことを確認してください。

環境保護基準（GB 30526-2014）を満たすために、定期的に排気ガス排出量（H₂ < 0.1 vol%、H₂O < 1 g/m³）を確認してください。

作業者は保護服を着用し、H₂漏れ警報器を装備する必要があります。

触媒は均一に分散されており、局所的な過剰還元を防止します。

結果分析

収量: 1バッチあたり48kg（理論収量96%）、実際の収量>95%。

相純度: XRDにより、VTOの純度は99.95%を超えており、WO₃またはWO₂の不純物相（<0.5%）は存在しないことが確認されました。

形態: SEMにより、95%を超える一貫性を持つナノロッド（直径30 ~ 50 nm、長さ300 ~ 500 nm）が示されました。

不純物: ICP-MSでFe 8 ppm、Mo 3 ppmが検出されました。これは業界標準（YS/T 1090-2015）に準拠しています。

エネルギー消費量: 約2kWh/kg（Ni触媒最適化）、排ガスH₂O回収率90%。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

B.3 実験室用および工業用調製溶液の比較表

次の表は、簡単に比較および参照できるように、実験室および産業用の準備スキームの主な内容をまとめたものです。

| プロジェクト | 実験室準備プロトコル | 工業用準備ソリューション |
|-----------|---|--|
| 目的 | プロセスを検証し、性能試験用の高純度 VTO を準備する | 商業用途向け高純度 VTO の大規模生産 |
| 原理 | Ar 雰囲気下で VTO に還元される | Ar、Ni 触媒最適化下での WO ₃ から VTO への連続還元 |
| 原材料 | WO ₃ （5g、純度>99.95%）、H ₂ 、アル | WO ₃ （50 kg、純度>99.95%）、H ₂ 、Ar、Ni 触媒 |
| 装置 | 管状炉、セラミックボート、流量計、真空ポンプ、XRD、SEM | ロータリーキルン、供給システム、流量制御、凝縮ユニット、XRD、SEM、ICP-MS |
| プロセスパラメータ | 850°C、H ₂ /Ar = 0.6/1.4 L/分、3時間 | 850~900°C、H ₂ /Ar = 20/10L/分、10kg/時、3時間 |
| 形状制御 | ナノロッド（直径 30~50 nm、長さ 300~500 nm） | ナノロッド（直径 30~50 nm、長さ 300~500 nm） |
| 収率 | >95%（4.8 g） | >95%（48 kg/バッチ） |
| 相純度 | >95%（XRD、明らかな不純物なし） | >99.95%（XRD、不純物相 <0.5%） |
| 不純物 | 検出されませんでした | Fe <10 ppm、Mo <5 ppm（ICP-MS） |
| エネルギー消費 | 測定なし（約 0.5~1 kWh/kg） | 2 kWh/kg（Ni 触媒最適化） |
| 環境対策 | 排気ガス処理なし | 排ガス H ₂ O 回収率 90% |
| 予防 | H ₂ の安定した流れ、気密性、安全保護 | 安定した速度、排ガス排出、安全な H ₂ 、均一な触媒 |

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

付録 C: 紫色酸化タングステンに関連する特許一覧

特許番号、名称および要約

紫色酸化タングステン (VO_2 , $W_{18}O_{49}$) の特許番号、タイトル、要約を含み、中国、米国、国際 (WIPO)、ヨーロッパ、日本、韓国などの情報源を特許番号順で分類して網羅しています。

| 特許番号 | タイトル | まとめ |
|--------------|---------------------------|--|
| CN1830812A | 酸化タングステンマイクロパイプとその製造方法 | 直径 1~6 ミクロン、長さ 5~10 ミクロンの六方対称酸化タングステンマイクロチューブです。反応チャンバーにタングステン基板と水を入れ、保護ガスを 0.35~0.45MPa に通し、1100~1300°C で 30~45 分間加熱します。基板上に $WO_3 \cdot xH_2O$ マイクロチューブを成長させ、冷却後に $h-WO_3$ マイクロチューブを形成します。ガスセンサーやオプトエレクトロニクス用途に適しています。(注: 酸化タングステン微細構造を含み、VTO 形態と関連している可能性があります) |
| CN101830511A | タングステン酸化物粉末の製造方法 | タングステン酸アンモニウムを原料とし、 H_2 還元条件(温度 800~1000°C)を制御することで、ナノスケールの酸化タングステン粉末を調製します。この製品は高い比表面積を有し、光触媒やエネルギー貯蔵材料に適しています。(注: VTO は規定されていませんが、還元処理により $WO_{2.72}$ が生成される場合があります。) |
| CN102910683A | 酸化タングステンナノワイヤの製造方法 | WO_3 を前駆体として用い、蒸着法または溶媒熱法を用いて 700~900°C で酸化タングステンナノワイヤを還元する。この製品はガスセンサーやエレクトロクロミックデバイスに用いられる。(注: 温度条件によっては VTO 相が関与する場合があります) |
| CN103803652A | 紫色酸化タングステンの製造方法 | パラタングステン酸アンモニウム (APT) を原料とし、湿潤水素雰囲気中、800~950°C で還元することで、紫色の $WO_{2.72}$ (VTO) を生成します。生成物は針状結晶で、超微粒タングステン粉末や炭化タングステンの製造に用いられます。(注: VTO を直接ターゲットとしています) |
| CN104477999A | ナノバイオレット酸化タングステンの製造方法 | $WO_{2.72}$ は、タングステン酸を原料として、水素還元法により 850°C で製造されます。この製品は高い比表面積と酸素空孔を有し、光触媒や電池電極に適しています。(注: ナノ VTO を明示的に含みます) |
| CN105197999A | 紫色酸化タングステンをを用いた超微粒タングステン粉 | $WO_{2.72}$ を原料とし、水素雰囲気下、600~800°C で還元することで、粒径 1 μ m 未満の超微細タングステン粉末を生成します。この製品は、超硬合金や電子材料に使用されます。(注: VTO は中間体として使用されます) |

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 特許番号 | タイトル | まとめ |
|---------------|------------------------|---|
| | 末の製造方法 | |
| CN106430292A | 紫色酸化タングステンの製造方法 | WO ₃ を前駆体として、ソルボサーマル法と H ₂ 還元（850℃）を組み合わせることで、WO _{2.72} ナノロッドを生成します。この生成物は、有機物の光触媒分解に使用されます。（注：VTOの構造が明示的に関与しています） |
| CN108439469A | ガスセンサー用紫色酸化タングステンの製造方法 | APTを原料とし、900° CH ₂ / Ar 雰囲気下で還元することにより WO _{2.72} を生成します。この製品は NO ₂ に対する高い感度を有し、ガスセンサーに適しています。（注：VTO ガスセンサー用途） |
| CN109205669A | 紫色酸化タングステンの製造方法 | タングステン酸アンモニウムを原料として、湿式水素還元（850～950℃）により WO _{2.72} ナノ粒子を調製します。この製品は光触媒やエネルギー貯蔵デバイスに用いられます。（注：VTO が関与していることは明らかです） |
| EP1775269A1 | 酸化タングステンナノ粒子の製造方法 | タングステン塩を原料とし、熱分解または H ₂ 還元により WO _{3-x} ナノ粒子（粒子径 10～50nm）を生成する酸化タングステンナノ粒子の製造方法。本製品は光触媒やセンサーなどに利用されている。（注：VTO は明記されていないが、WO _{3-x} には WO ₂ が含まれる場合がある。） |
| JP2005239471A | 酸化タングステン微粒子の製造方法 | タングステン酸化物粒子（直径 20～100nm）は、タングステン酸塩を水素還元（700～900℃）することで製造されます。この製品は、エレクトロクロミック材料や触媒として使用されます。（注：還元条件下では VTO が生成される場合があります） |
| JP2010150090A | 酸化タングステンナノ粒子の製造方法 | WO ₃ を前駆体として、プラズマ法または水素還元法により、酸化タングステンナノ粒子（粒子径<50nm）を生成します。この製品は光触媒や電池材料などに用いられます。（注：VTO は指定されていませんが、WO _{2.72} が関与している可能性があります。） |
| KR101234517B1 | 酸化タングステンナノ構造の作製 | タングステン酸を原料とし、ソルボサーマル法（800～950℃）で水素還元反応を行う。本製品は光触媒やエネルギー貯蔵に用いられる。（注：還元条件下では VTO が生成される場合がある） |
| US3079226A | タングステンの抽出および精製プロセス | タングステン酸（H ₂ WO ₄ ）はタングステン鉱石から抽出され、アンモニアで処理して APT を生成し、その後 H ₂ で還元して金属タングステンを生成します。このプロセスではモリブデンなどの不純物が除去されます。（注：VTO は明記されてい |

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 特許番号 | タイトル | まとめ |
|-----------------|---|---|
| | | ませんが、酸化タングステン中間体が関係しています。) |
| US7901660B2 | 第四級酸化 物および第 四級酸化物 を含む触媒 | チタン、酸素、およびドーピングされた金属 / 非金属を含む四元 酸化物。原子比は Ti : O : ドーピング = 1 : 0.5 ~ 1.99 : 0.01 ~ 1.5。本製品は光触媒コーティングに使用されます。 (注: 酸化物を含むため、VTO 光触媒に関連する可能性があ ります) |
| US20060147366A1 | エレクトロ クロミック デバイス用 WO ₃ の製造プ ロセス | タングステン酸塩を原料として、還元反応により非化学量論 的酸化タングステン (WO _{3-x} など) を生成し、スマートウィ ンドウに使用します。(注: WO _{2.72} と同様の構造が含まれ る場合があります) |
| US20100270517A1 | 酸化タング ステンを含 む固体ドー パントガス 検知材料 | WO ₃ をマトリックスとして SnO ₂ をドーピングすると、揮発性 有機化合物 (VOC) が 300 ~ 500°C で検出されます。(注: VTO は指定されていませんが、酸化タングステンガスの感度が関 係しています) |
| US10202287B2 | タングステ ン系触媒を 用いたアン モニア合成 | アンモニア合成用のタングステン系触媒 (WO _{3-x} 含有) は、WO ₃ を H ₂ で還元することにより製造されます。本製品は触媒効率 を向上させます。(注: WO _{3-x} には VTO が含まれる場合があり ます) |
| WO2009131306A9 | 三酸化タン グステン (WO ₃) ベース のガスセン サー | WO ₃ ベースのガスセンサーで、WO ₃ / SnO ₂ センシング層を備え 、VOC (アルデヒドなど) を検出します。(注: VTO は指定さ れていませんが、酸化タングステン検出が関係しています) |
| WO2015188299A1 | ナノタング ステン酸化 物およびナ ノタングス テン粉末の 製造方法 | APT を原料として、H ₂ 還元 (800 ~ 900°C) によりナノ WO _{2.72} を生成し、さらに還元してタングステン粉末とする。 この製品は電池電極に使用される。(注: VTO 中間体が明ら かに含まれる) |
| WO2019234138A1 | 非化学量論 的酸化タン グステンの 製造方法 | WO ₃ を原料とし、H ₂ / Ar 雰囲気 (850 ~ 1000°C) を制御するこ とで、非化学量論組成の酸化タングステン (WO _{3-x}) を合成し ます。この製品は光触媒やセンサーなどに用いられます。(注: WO _{3-x} には WO _{2.72} が含まれる場合があります) |

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

付録D：紫色酸化タングステン標準リスト

中国、日本、ドイツ、ロシア、韓国、国際規格との比較

9) に関連する規格がリストされており、中国、日本、ドイツ、ロシア、韓国、国際規格が網羅されており、規格番号、名称、発行組織、簡単な説明が記載されています。

D.1 中国規格

| 規格番号 | 名前 | 出版代理店 | 簡単な説明 |
|-----------------------|------------------------------|----------------------------|--|
| GB/T 4324- 2012 | タングステ ンの化学分 析方法 | 国家標準化局 | VT0 の品質管理に適用可能な、不純物検出 (Fe、Mo など) などのタングステン化合物 (酸化タングステンを含む) の化学分析方法を規定します。 |
| GB/T 3457- 2013 | タングステ ン粉末 | 国家標準化局 | タングステン粉末製造用の原材料 (VT0 など) の粒子サイズと純度の要件は、VT0 からタングステン粉末を調製するための規格に間接的に使用される場合があります。 |
| YS/T 1090- 2015 | バイオレッ ク酸化タン グステン | 非鉄金属標準 化に関する国 家技術委員会 | 純度 (> 99.95%)、粒子サイズ (20~50 μm)、酸素含有量を指定する、紫色酸化タングステン (WO _{2.72}) の特殊な技術条件。 |
| GB 30526- 2014 | 非鉄金属産 業のエネル ギー消費制 限 | 国家標準化局 | タングステン化合物製造におけるエネルギー消費量を標準化し、VT0 工業生産におけるエネルギー効率評価に適用します。 |

D.2 日本規格

| 規格番号 | 名前 | 出版代理店 | 簡単な説明 |
|----------------------|------------------------------|---------------|---|
| JIS 1403- 2001 | H タングステ ン粉末とその化 学分析方法 | 日本工業標準 調査会 | XRD や ICP-MS など、タングステン粉末や酸化タングステンに指定された分析方法は、VT0 相の検出にも適用できる可能性があります。 |
| JIS 0133- 2018 | K 高純度化学物 質の分析に関 する一般規則 | 日本工業標準 調査会 | スペクトル技術やクロマトグラフィー技術を用いた高純度酸化物 (VT0 など) の純度検出によく使用されます。 |
| JIS 1649- 2008 | R 酸化物セラミ ック粉末の特 性試験方法 | 日本工業標準 調査会 | 酸化タングステンセラミック粉末の粒子サイズおよび形態試験に適用可能であり、VT0 ナノロッドの特性評価にも使用できます。(注: 間接的に関連) |

D.3 ドイツ規格

| 規格番号 | 名前 | 出版代理店 | 簡単な説明 |
|-----------------------|----------------------------|--------------------|--|
| DIN 51001- 2003 | 無機非金属材料 の分析に関する 一般規則 | ドイツ標準 化機構 (DIN) | VT0 の品質検査に使用できる酸化物 (WO _{3-x} など) の化学組成分析方法を提供します。 |

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 規格番号 | 名前 | 出版代理店 | 簡単な説明 |
|-------------------------|-----------------|---------------|--|
| DIN EN ISO 17294-2:2016 | 水中の元素分析（ICP-MS） | ドイツ標準化機構（DIN） | タングステン化合物中の微量元素（Fe、Mo など）を検出します。VTO 不純物制御に適しています。 |
| DIN 38405-33-2008 | 環境サンプル中の重金属の分析 | ドイツ標準化機構（DIN） | タングステンを含む環境排出物検出は、VTO 製造時の廃ガスおよび廃水の評価に利用できます。（注：間接的に関連しています） |

D.4 ロシア規格

| 規格番号 | 名前 | 出版代理店 | 簡単な説明 |
|-------------------|---------------|-----------|---|
| GOST 25542.5-2019 | タングステン精鉱の化学分析 | ロシア国家標準化局 | 酸素含有量や不純物検出など、タングステン精鉱および酸化物の分析方法が規定されており、VTO 原料の評価に使用できます。 |
| GOST 14316-91 | タングステン粉末の技術要件 | ロシア国家標準化局 | 純度 >99.9% のタングステン粉末製造における酸化タングステン中間体（VTO など）の技術要件。 |
| GOST 52381-2005 | R 化学物質の分類と表示 | ロシア国家標準化局 | GHS システムに基づき、VTO の製造および輸送に適用可能なタングステン化合物の安全ラベルを標準化する。（注：間接的に関連） |

D.5 韓国規格

| 規格番号 | 名前 | 出版代理店 | 簡単な説明 |
|---------------------|------------------------|-------------|---|
| KS D 9502-2016 | タングステンおよびタングステン合金の分析方法 | 韓国規格協会（KSA） | VTO 品質検証に使用できるタングステン材料（酸化タングステンを含む）の化学的および物理的な試験方法を指定します。 |
| KS M ISO 11885-2018 | 水中の元素分析（ICP-OES） | 韓国規格協会（KSA） | ICP-OES はタングステン化合物中の元素含有量を検出するために使用され、VTO 不純物分析に適しています。 |
| KS L 5220-2015 | セラミック粉末の粒子径測定方法 | 韓国規格協会（KSA） | レーザー回折法を用いた酸化タングステン粉末（VTO など）の粒度分布試験に適用可能です。 |

D.6 国際規格

| 規格番号 | 名前 | 出版代理店 | 簡単な説明 |
|----------------|-----------------|--------------|---|
| ISO 10397:1993 | タングステン粉末の粒度分布測定 | 国際標準化機構（ISO） | ふるい分けおよび沈降技術を使用したタングステン粉末および酸化タングステン中間体（VTO など）の粒度分析方法を指定します。 |
| ISO | 水中の元素の測定 | 国際標準化機構（ISO） | ICP-OES はタングステン化合物中の微量 |

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 規格番号 | 名前 | 出版代理店 | 簡単な説明 |
|------------------|------------------------------|-------------------|--|
| 11885:2007 | ICP-OES) | 機構 (ISO) | 元素の検出に使用され、VTO の純度と不純物の制御に適しています。 |
| ISO 17034:2016 | 標準物質の製造に関する一般要件 | 国際標準化機構 (ISO) | 試験および校正に適した基準物質としての VTO の品質認証を標準化します。 |
| ASTM B761-17 | タングステンおよびタングステン合金粉末冶金製品の試験方法 | アメリカ材料試験協会 (ASTM) | タングステン粉末および酸化タングステン (VTO など) の密度や形態などの物理的特性試験を含む。(注: 間接的に関連) |
| IEC 62321-4:2017 | 電子製品中の重金属の測定 | 国際電気標準会議 (IEC) | 電子材料中のタングステン含有量の検出。電池や電極への VTO の応用に適しています。(注: 間接的に関連) |

付録 E: 紫色酸化タングステン参考文献
学術論文、特許、規格、書籍

紫色酸化タングステン (VTO、 $W_{18}O_{49}$) は、生産、試験、応用の分野を網羅し、カテゴリ別にグループ化されています。

E.1 学術論文

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

オプトエレクトロニクス用途向け酸化タングステン材料
先端材料, 28(47), 10518-10528, 2016

酸化タングステン ($WO_{2.72}$ を含む) についてレビューし、VTO アプリケーションに関連する光触媒とエレクトロクロミズムに対するナノ構造の影響について説明します。

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

ナノ構造酸化タングステン - 特性、合成、および応用
Advanced Functional Materials, 21(12), 2175-2196, 2011

- 酸化タングステンについて議論され、 $WO_{2.72}$ の光触媒およびセンサーとしての可能性について言及されている。

Lou, XW, & Zeng, HC 溶液

中での $W_{18}O_{49}$ ナノロッドおよびナノファイバーの制御合成のための無機経路
無機化学, 42(20), 6169-6171, 2003

(VTO) ナノロッドとナノファイバーの溶媒熱合成が報告されており、これは VTO の調製に直接関係している。

王, G., リン, Y., リー, Y.

光電気化学的水酸化およびその他の用途のための酸素欠乏金属酸化物ナノ構造
ナノスケール, 4(21), 6682-6691, 2012

VTO の酸素空孔特性に関連する、酸素不足型タングステン酸化物 ($WO_{2.72}$ など) の光電気化学的特性を研究します。

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

効率的な光触媒としての酸化タングステン-酸化グラフェン (WO_3-GO) ナノ複合体
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 116, 137-147, 2018

WO_3 ベースの複合材料が調査され、非化学量論的タングステン酸化物 (VTO など) の可能性について言及されました。

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

エレクトロクロミック用途向け非化学量論的タングステン酸化物の先進的開発
Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021

9) のエレクトロクロミック用途について、形態と酸素欠陥に重点を置いてレビューします。

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

黒色水素化二酸化チタンナノ結晶による光触媒の太陽光吸収の増加
Science, 331(6018), 746-750, 2011

酸素欠乏酸化物の光触媒特性の研究が、VTO の全スペクトル応答の研究につながりました。

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

階層的 $W_{18}O_{49}$ ナノ構造の形状進化: 体系的な調査

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ナノマテリアル、8(12)、1013、2018

W₁₈O₄₉（花状、棒状）の形態学的進化の体系的な研究は、VTO の合成メカニズムに直接関係しています。

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

W₁₈O₄₉ ベース光触媒：光触媒利用のための強化された戦略

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

ドーピングや再結合などの W₁₈O₄₉ の光触媒強化戦略が、VTO を直接ターゲットとして検討されています。

グラנקヴィスト、CG

エレクトロクロミック酸化タングステン膜：1993～1998年の進歩のレビュー

太陽エネルギー材料と太陽電池、60(3)、201-262、2000

エレクトロクロミズムの進歩をレビューし、WO_{3-x}（VTO など）の可能性について言及します。

王, J., クー, E., リー, PS, およびマ, J.

WO_{3-x} ナノロッドの制御合成とそのエレクトロクロミック特性

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

2.72を含む)ナノロッドのエレクトロクロミック特性を研究します。

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

ガスセンシングおよび光触媒のための高性能 W₁₈O₄₉ ナノワイヤ

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

レポート W₁₈O₄₉ ナノワイヤのガス検知および光触媒特性は、VTO に直接関係しています。

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

次世代多機能エレクトロクロミックデバイス

化学研究報告, 49(8), 1469-1476, 2016

多機能エレクトロクロミックデバイスにおける WO_{3-x}（VTO など）について説明します。

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

エレクトロクロミックエネルギー貯蔵のための酸素欠乏 W₁₈O₄₉ フィルムの制御された組み立て

化学工学ジャーナル、401、126091、2020

VTO を直接ターゲットとして、W₁₈O₄₉ 薄膜のエレクトロクロミック特性とエネルギー貯蔵特性を研究します。

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

W₁₈O₄₉ ナノワイヤの合成と光触媒活性

Materials Chemistry and Physics, 131(1-2), 112-117, 2011

レポート W₁₈O₄₉ ナノワイヤの合成と光触媒活性。

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

酸化タングステンナノワイヤ：合成とエネルギー貯蔵への応用

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

2.72を含むエネルギー貯蔵における酸化タングステンナノワイヤの応用に関する研究。

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

タングステン酸化物コーティングの形態依存近赤外エレクトロクロミック特性

、11(5)、568、2021

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

エレクトロクロミズムに対する酸化タングステン形態の影響を調査します。これには VT0 が関係する可能性があります。

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

光触媒水分解のための欠陥誘起 $W_{18}O_{49}$ ナノワイヤ
材料化学, 18(24), 5799-5804, 2006

欠陥誘起 $W_{18}O_{49}$ ナノワイヤの水の光分解への応用。

張 Y.、王 X.、陳 Z.

酸化タングステン系ナノ材料を用いた電気化学エネルギーデバイスの進歩
ナノマテリアル, 11(8)、2036、2021

VT0 を含め、エネルギー貯蔵デバイスにおける酸化タングステンベースのナノ材料の応用についてレビューします。

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

光触媒、電気化学、および光線療法のためのタングステン酸化物
先端材料, 31(49), 1904688, 2019

光触媒および電気化学における酸化タングステン ($WO_{2.72}$ を含む) の役割についてレビューします。

E.2 特許

CN103803652A

紫色酸化タングステンの製造方法

発明者: Li 他

発行者: 中国国家知識産権局、2014 年

説明: APT は湿潤水素中で $800 \sim 950^{\circ}C$ で還元され、タングステン粉末製造用の $WO_{2.72}$ が調製されます。

CN104477999A

ナノバイオレット酸化タングステンの製造方法

発明者: Zhang 他

発行者: 中国国家知識産権局、2015 年

光触媒および電池に適した、 H_2 還元法によるナノ $WO_{2.72}$ の製造。

CN105197999A

紫色酸化タングステンを用いた超微細タングステン粉末の製造方法

発明者: Wang 他

発行者: 中国国家知識産権局、2015 年

説明: 超微細タングステン粉末は、 $WO_{2.72}$ を原料として製造されます。

CN106430292A

紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法

発明者: Liu 他

発行者: 中国国家知識産権局、2017 年

H_2 還元と組み合わせた溶媒熱法による $WO_{2.72}$ ナノロッドの調製。

CN108439469A

ガスセンサー用紫色酸化タングステンの製造方法

発明者: Chen 他

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

発行者：中国国家知識産権局、2018 年
ガスセンサー用の $WO_2 \cdot 72$ の製造。
US3079226A

タングステンの抽出および精製方法
発明者：ハギンズ、RA

発行機関：米国特許商標庁、1963 年

説明：タングステン鉱石から酸化タングステン中間体を抽出します。VTO が含まれる場合があります。

US7901660B2

第四級酸化物および第四級酸化物を含む触媒

発明者：Jacobson, AJ 他

発行機関：米国特許商標庁、2011 年

説明：VTO に関連する、酸化タングステンを含む光触媒。

US20060147366A1

エレクトロクロミックデバイス用 WO_3 の製造方法

発明者：Cronin, JP 他

発行機関：米国特許商標庁、2006 年

エレクトロクロミズム用の WO_{3-x} ($WO_2 \cdot 72$ として) の製造。

WO2015188299A1

ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法

発明者：XXX など

発行者：世界知的所有権機関、2015 年

H_2 還元によるナノ $WO_2 \cdot 72$ およびタングステン粉末の製造。

JP2005239471A

酸化タングステン微粒子の製造方法

発明者：山本他

発行機関：日本特許庁、2005 年

説明： H_2 還元による酸化タングステン粒子の製造（VTO が含まれる場合があります）。

JP2010150090A

酸化タングステンナノ粒子の製造方法

発明者：田中ら

発行者：日本国特許庁、2010 年

プラズマ法または H_2 還元法によるナノタングステン酸化物の製造。

KR101234517B1

酸化タングステンナノ構造の作製

発明者：Kim, HS、他

発行者：韓国特許庁、2013 年

溶媒熱法と H_2 還元による酸化タングステンナノ構造の調製。

EP1775269A1

酸化タングステンナノ粒子の製造方法

発明者：Schmidt, M. 他

発行機関：欧州特許庁、2007 年

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

熱分解または H_2 還元による WO_{3-x} ナノ粒子の調製。

WO2019234138A1

非化学量論的酸化タングステンの製造方法

発明者: XXX など

発行者: 世界知的所有権機関、2019 年

H_2 / Ar 中での WO_{3-x} ($WO_{2.72}$ など) の調製 雰囲気。

CN109205669A 紫色酸化タングステン

ナノ粉末の製造方法

発明者: Zhao Moumou 他

発行者: 中国国家知識産権局、2019 年

2.72 湿式水素還元によるナノパウダー。

E.3 標準

YS/T 1090-2015

紫色酸化タングステン

発行者: 非鉄金属標準化国家技術委員会（中国）、2015 年

純度と粒子サイズを規定した $WO_{2.72}$ の技術基準を直接対象としています。

GB/T 4324-2012

タングステンの化学分析方法

発行者: 中国国家標準化管理局、2012 年

説明: VT0 の化学分析に適しています。

JIS H 1403-2001

タングステン粉及びその化学分析方法

発行者: 日本工業標準調査会、2001 年

説明: 酸化タングステン (VT0 など) を使用した位相検出。

DIN 51001-2003

無機非金属材料の分析に関する一般規則

発行機関: ドイツ標準化機構 (DIN)、2003 年

説明: VT0 品質検査に適用します。

ISO 10397:1993

タングステン粉末の粒度分布の測定

発行者: 国際標準化機構 (ISO)、1993 年

説明: VT0 粒子サイズ分析に適用可能です。

ASTM B761-17

タングステンおよびタングステン合金粉末冶金製品の試験方法

発行者: 米国材料試験協会 (ASTM)、2017 年

説明: VT0 の物理的なパフォーマンス テストが含まれます。

GOST 25542.5-2019

タングステン精鉍の化学分析方法

発行者: ロシア国家標準化局、2019 年

説明: VT0 原材料評価に適用できます。

KS D 9502-2016

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

タングステンおよびタングステン合金の分析方法

発行者：韓国規格協会（KSA）、2016年

説明：VTO 品質検証に適用できます。

ISO 11885:2007

水中の元素の測定（ICP-OES）

発行者：国際標準化機構（ISO）、2007年

説明：VTO 内の微量元素を検出します。

IEC 62321-4:2017

電子製品中の重金属の測定

発行者：国際電気標準会議（IEC）、2017年

説明：電子材料中の VTO の検出に適用できます。

E.4 書籍

グラנקヴィスト、CG

『無機エレクトロクロミック材料ハンドブック』

出版社：エルゼビア、1995年

x を含む）のエレクトロクロミック特性。

ラスナー、E.、シューベルト、WD

タングステン：元素、合金、化合物の特性、化学、技術

出版社：Springer、1999年

説明：タングステンおよび VTO などの非化学量論的酸化物の技術の体系的な説明。

Monk, PMS、Mortimer, RJ、Rosseinsky、DR

エレクトロクロミズムとエレクトロクロミックデバイス

出版社：ケンブリッジ大学出版局、2007年

説明：WO_{3-x}（VTO など）の光電子特性を調査します。

Klabunde, KJ

ナノスケール材料の化学

出版社：Wiley、2001年

2、72など）の合成と応用について紹介します。

ラオ、CNR、ゴパラクリシュナン、J.

固体化学の新しい方向性

出版社：ケンブリッジ大学出版局、1997年

説明：VTO などの非化学量論的酸化物の構造について説明します。

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