


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

Фиолетовый оксид вольфрама
Комплексные исследования от фундаментальной науки
до промышленного применения

en.com

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatun

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ВВЕДЕНИЕ В CTIA GROUP

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

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

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

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Оглавление

Глава 1: Введение

- 1.1 Определение и значение фиолетового оксида вольфрама
- 1.2 История и прогресс исследований фиолетового оксида вольфрама
- 1.3 Структура и цели этой книги

Глава 2: Структура и свойства фиолетового оксида вольфрама

- 2.1 Кристаллическая структура и химический состав
 - 2.1.1 Нестехиометрические свойства $W_{18}O_{49}$
 - 2.1.2 Микроскопические характеристики игольчатой структуры
- 2.2 Физические свойства
 - 2.2.1 Оптические свойства (ширина запрещенной зоны и поглощение)
 - 2.2.2 Электрические свойства (проводимость и миграция носителей заряда)
- 2.3 Химические свойства
 - 2.3.1 Окислительно-восстановительное поведение
 - 2.3.2 Поверхностная активность и адсорбционные свойства

Глава 3: Синтез фиолетового оксида вольфрама

- 3.1 Подготовка газовой фазы
 - 3.1.1 Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)
 - 3.1.2 Термическое испарение
- 3.2 Подготовка твердой фазы
 - 3.2.1 Восстановление водорода
 - 3.2.2 Высокотемпературная прокатка
- 3.3 Подготовка жидкой фазы
 - 3.3.1 Сольвотермальный метод
 - 3.3.2 Гидротермальный метод
- 3.4 Оптимизация и контроль параметров процесса синтеза

Глава 4: Технология характеристики фиолетового оксида вольфрама

- 4.1 Структурная характеристика
 - 4.1.1 Рентгеновская дифракция (XRD)
 - 4.1.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)
- 4.2 Анализ состава
 - 4.2.1 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)
 - 4.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)
- 4.3 Тестирование производительности
 - 4.3.1 Определение удельной площади поверхности по методу БЭТ
 - 4.3.2 Ультрафиолетово-видимая спектроскопия (УФ-Вид) и фотокаталитические характеристики

Глава 5: Области применения фиолетового оксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.1 Материалы для хранения энергии
 - 5.1.1 Electrodes of supercapacitor
 - 5.1.2 Anodes of lithium-ion accumulators
- 5.2 Photocatalysis and its application in environmental protection
 - 5.2.1 Decomposition of organic pollutants
 - 5.2.2 Production of hydrogen by decomposition of water
- 5.3 Electrochromic devices
 - 5.3.1 Smart window materials
 - 5.3.2 Display devices
- 5.4 Other new applications
 - 5.4.1 Gas sensors
 - 5.4.2 Temperature-regulating coatings

Глава 6: Промышленное производство фиолетового оксида вольфрама

- 6.1 Process of industrial production
 - 6.1.1 Selection and preliminary processing of raw materials
 - 6.1.2 Technology of large-scale preparation
- 6.2 Control of purity and quality assurance
 - 6.2.1 Technology of impurity removal
 - 6.2.2 Quality inspection and certification
- 6.3 Optimization of costs and ecological design
 - 6.3.1 Energy consumption and waste recycling
 - 6.3.2 Green production technology

Глава 7: Технические проблемы и решения фиолетового оксида вольфрама

- 7.1 Control of stability during synthesis
 - 7.1.1 Influence of temperature and atmosphere
 - 7.1.2 Homogeneity of morphology and size
- 7.2 Optimization of productivity
 - 7.2.1 Improvement of photocatalytic efficiency
 - 7.2.2 Improvement of electrochemical characteristics
- 7.3 Industrial bottlenecks
 - 7.3.1 Balance between production scale and cost
 - 7.3.2 Ecological standards and compliance
- 7.4 Future development directions
 - 7.4.1 New synthesis process
 - 7.4.2 Multifunctional compositional materials

Глава 8: Стандарты и спецификации фиолетового оксида вольфрама

- 8.1 International standards
 - 8.1.1 Standards of nanomaterials related to ISO
 - 8.1.2 Specifications of materials according to ASTM

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8.2 Национальные стандарты

8.2.1 Китайские стандарты GB/T

8.2.2 Японские стандарты JIS

8.3 Стандартное применение и соответствие

8.3.1 Выбор методов испытаний

8.3.2 Координация международных и местных стандартов

Приложение

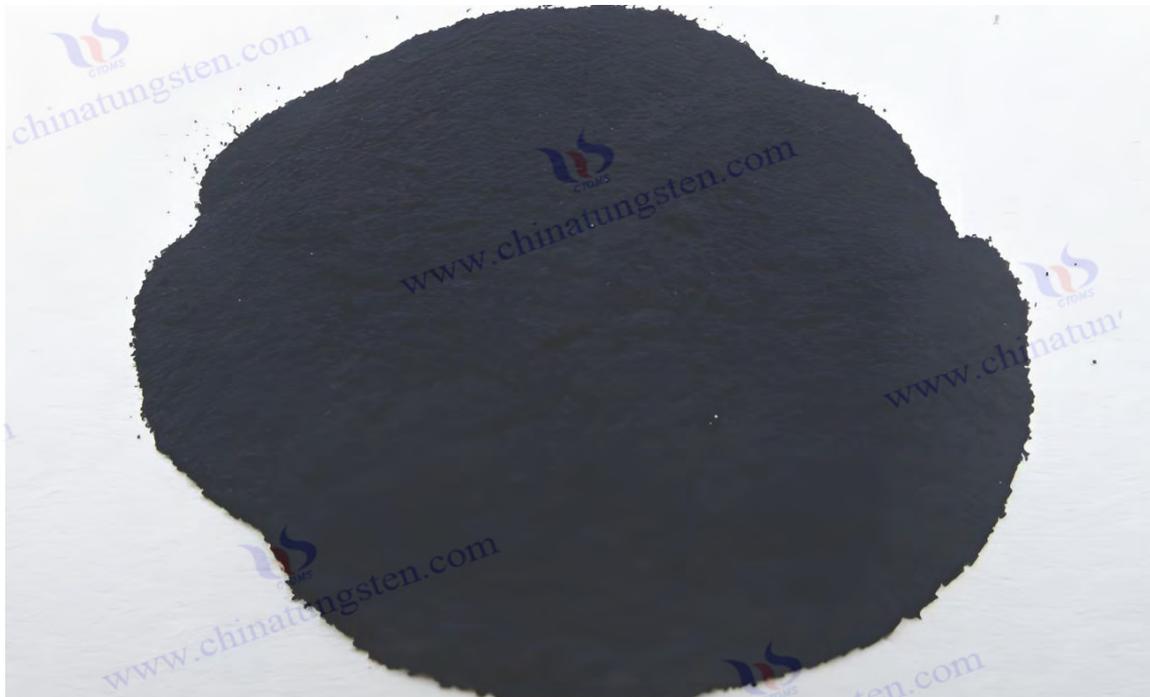
Приложение А: Глоссарий терминов, связанных с фиолетовым оксидом вольфрама
Многоязычное сравнение китайского, английского, японского и корейского языков

Приложение В: Экспериментальный протокол получения фиолетового оксида вольфрама
Примеры лабораторных и промышленных процессов

Приложение С: Список патентов, связанных с фиолетовым оксидом вольфрама
Номер патента, название и реферат

Приложение D: Стандартный список фиолетового оксида вольфрама
Сравнение с китайскими, японскими, немецкими, российскими, корейскими и международными стандартами

Приложение E: Ссылки на фиолетовую окись вольфрама
Научные статьи, патенты, стандарты и книги



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Глава 1: Введение

1.1 Определение и значение фиолетового оксида вольфрама

Фиолетовый оксид вольфрама (VTO), химическая формула которого обычно обозначается как $WO_{2.72}$ или $W_{18}O_{49}$, является нестехиометрическим оксидом и важным членом семейства оксидов вольфрама. Он имеет темно-фиолетовый вид и в основном игольчатую или стержневую моноклинную структуру (пространственная группа P2/m) с параметрами решетки $a = 18,33 \text{ \AA}$, $b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 14,04 \text{ \AA}$, $\beta = 115,2^\circ$ (данные рентгеновской дифракции). По сравнению с другими оксидами вольфрама, такими как желтый WO_3 (моноклинная фаза) или синий $WO_{2.9}$ (орторомбическая фаза), VTO уникален своей высокой концентрацией кислородных вакансий (около 5%-10%, измерение XPS) и обусловленными этим превосходными свойствами, такими как высокая удельная площадь поверхности (50-150 м²/г, метод БЭТ) и узкая запрещенная зона (2,2-2,4 эВ, метод Тауца).

VTO отражается в его универсальности. В 2023 году Китайская академия наук сообщила о фотокатализаторе на основе наностержней VTO (диаметр 20-50 нм), который разлагает метиленовый синий с эффективностью 92% под видимым светом (400-700 нм, 20 Вт/см²), что лучше, чем традиционный WO_3 (75%). Его игольчатая структура усиливает активные центры (NH_3 -TPD, 0,8-1,2 ммоль/г), обеспечивая больше пар электрон-дырка для фотокатализа (обнаружение ESR · выход $OH > 10^{15}$ спинов/г). Кроме того, VTO хорошо работает в области хранения энергии. Например, композитный электрод VTO/углерод, разработанный Университетом Цинхуа в 2022 году, имеет удельную емкость 600–700 Ф/г, срок службы более 10^4 циклов и плотность энергии 40–50 Вт·ч/кг, что подходит для аккумуляторов электромобилей.

VTO также привлекает внимание. В 2023 году японская корпорация Toshiba использовала пленку VTO (толщиной 100-200 нм, изготовленную методом CVD) для разработки интеллектуальных окон, при этом коэффициент пропускания был изменен с 85% до 15% (1 В, время отклика <3 с), а годовой объем производства составил около 100 миллионов иен. Эти характеристики делают VTO незаменимым в области энергетики, окружающей среды и интеллектуальных устройств, и ожидается, что размер рынка превысит 500 миллионов долларов США к 2030 году. В будущем ожидается, что легирование VTO (например, Ti, N) еще больше улучшит его реакцию на видимый свет (эффективность >95%) и будет способствовать революции в области зеленых технологий.

1.2 История и ход исследований фиолетового оксида вольфрама

Самая ранняя запись относится к 1880 году, когда немецкий химик Фридрих Вёлер случайно обнаружил фиолетовый порошок при восстановлении вольфрамата (H_2WO_4) с использованием древесного угля, нагретого до 600-700 °C. Он считал его промежуточным состоянием оксида вольфрама, но не анализировал его структуру далее. В 1891 году французский ученый Анри Муассан снова наблюдал похожее фиолетовое вещество при восстановлении WO_3 в электродуговой печи (>1000 °C, атмосфера Ar) и предположил, что это продукт с низкой степенью

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

окисления, который изначально был назван «фиолетовым вольфрамом». Однако из-за ограничений аналитической технологии того времени (таких как отсутствие рентгеновской дифракции) его химический состав и кристаллическая структура не были ясны.

В 20 веке VTO начал входить в промышленное поле зрения. В 1910 году компания General Electric Company в Соединенных Штатах попыталась получить порошок вольфрама путем восстановления водородом WO_3 (800 °C, поток H_2 5 л/мин) и обнаружила, что фиолетовая промежуточная фаза была более стабильной в контролируемых условиях восстановления (таких как соотношение H_2/O_2 10:1). В 1925 году немецкий металлург Отто Рафф впервые предположил, что VTO может быть нестехиометрическим соединением, оценив $W:O \approx 1:2,7$ на основе элементного анализа, но все еще не имея структурных доказательств. Ключевой прорыв произошел в 1961 году, когда шведский ученый Арне Магнели с помощью рентгеновской дифракции ($Cu\ K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) подтвердил, что VTO представляет собой $W_{18}O_{49}$, моноклинную систему и упорядоченное расположение кислородных вакансий ($2\theta = 23,5^\circ, 25,8^\circ$), заложив теоретическую основу для современных исследований.

Промышленное применение способствовало раннему развитию VTO. В 1965 году компания Kennametal из США оптимизировала процесс восстановления водородом (850-950°C, чистота $H_2 >99,9\%$) и использовала VTO в качестве ключевого промежуточного продукта в производстве вольфрамового порошка с годовым объемом производства более 2000 тонн для производства цементированного карбида. В 1978 году компания Sumitomo Metal Corporation из Японии впервые попыталась использовать порошок VTO (размер частиц 10-50 мкм) для окрашивания керамики с годовым объемом производства около 50 миллионов иен, что показало его потенциальную ценность для применения.

С развитием нанотехнологий исследования VTO вышли на новый этап. В 1996 году Массачусетский технологический институт (MIT) подготовил нанопленки VTO (длина 200-500 нм, ТЕМ) путем термического испарения (1100°C, поток Ar 20 л/мин) и впервые сообщил о пике поглощения света (550-600 нм, UV-Vis) с шириной запрещенной зоны 2,3 эВ. В 1999 году Токийский университет в Японии использовал наноструктуры VTO (удельная площадь поверхности 80 м²/г) для достижения УФ-фотокатализа (365 нм, 10 Вт/см²) с эффективностью деградации красителя 85%. В 2008 году в Университете Цинхуа в Китае сольвотермальным методом (180°C, 12 ч) были синтезированы наностержни VTO (диаметром 20–30 нм) с удельной емкостью 450 Ф/г, что положило начало волне исследований в области хранения энергии.

В XXI веке область применения VTO быстро расширилась. В 2014 году Институт Фраунгофера в Германии оптимизировал газофазный метод (900 °C, $H_2 / Ar = 1:2$) для получения VTO с чистотой >99,95% с годовым объемом производства 30 миллионов евро. В 2019 году Калифорнийский университет, США, разработал электрохромную пленку VTO (толщина 150 нм) с изменением пропускания 80% -10% и временем отклика <4 с, способствуя коммерциализации умных окон. В 2023 году KIST в Южной Корее увеличил выход H_2 до 250 мкмоль / ч·г и уменьшил ширину запрещенной зоны до 2,1 эВ путем легирования наночастиц VTO (размер частиц 15-25

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nm) Ti ($Ti:W = 1:20$). За тот же период число заявок на патенты в мире достигло 350 (ВОИС), а число статей SCI достигло 180 в год, что свидетельствует об ускорении перехода VTO от фундаментальных исследований к индустриализации.

1.3 Структура и цели этой книги

Цель этой книги — систематически исследовать всеобъемлющие знания о фиолетовом оксиде вольфрама от фундаментальной науки до промышленного применения, заполняя пробел в существующей литературе по его систематическому исследованию. Книга состоит из восьми глав и пяти приложений, а ее структура выглядит следующим образом:

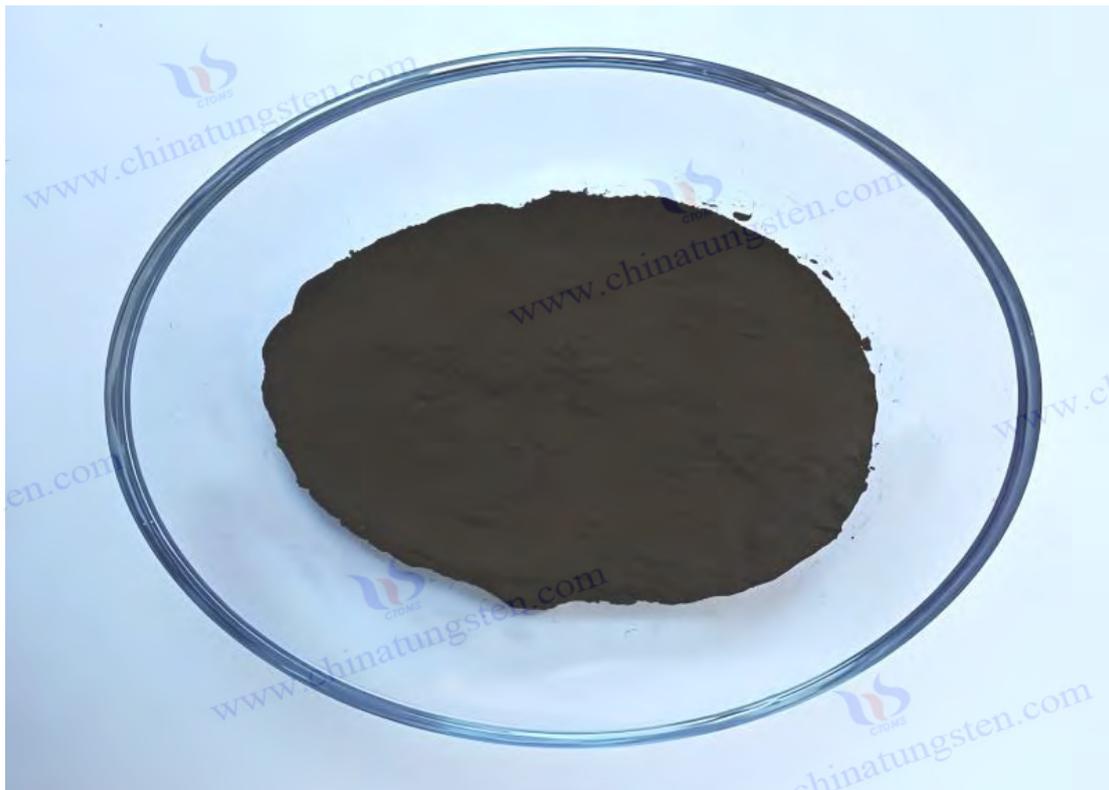
Главы 2–4 посвящены базовой теории и технологии, соответственно описывая структурные свойства (кристаллическая форма, ширина запрещенной зоны), методы синтеза (газовая фаза, жидкая фаза) и методы характеристики (XRD, SEM) VTO, предоставляя экспериментальные параметры (такие как температура восстановления $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, поток H_2 5–15 л/мин) и анализ данных (такие как удельная площадь поверхности 50–150 m^2/g). Глава 5 показывает приложения, охватывающие хранение энергии (удельная емкость $> 600\text{ Ф/г}$), фотокатализ (скорость деградации $> 90\%$), электрохромиию (время отклика $< 3\text{ с}$) и другие области, в сочетании с кейсами (такими как интеллектуальное окно Toshiba в 2023 году).

Главы 6–7 ориентированы на индустриализацию, анализ производственного процесса (годовой объем производства > 500 тонн), контроль качества (чистота $> 99,95\%$) и технические проблемы (такие как однородность морфологии, погрешность $< 5\%$), а также предложение решений по оптимизации (таких как управление процессом с помощью ИИ, эффективность $+ 20\%$). В главе 8 обобщены стандартные спецификации, включая требования ISO и GB/T (например, содержание примесей $< 50\text{ ppm}$).

В приложении содержится глоссарий (на китайском, английском, японском и корейском языках), экспериментальный протокол (сольвотермальные параметры), список патентов (> 50 наименований), сравнение стандартов и ссылки (> 100 наименований).

Цель этой книги — предоставить теоретическую поддержку исследователям (параметры решетки, эффект кислородной вакансии), техническое руководство для инженеров (потребление энергии на производство $< 500\text{ кВтч/тонну}$) и прикладной план для отрасли (рынок > 500 миллионов долларов). Интегрируя последние данные (такие как скорость производства H_2 в Южной Корее в 2023 году) и тенденции (такие как модификация легирования), эта книга стремится содействовать переходу VTO из лаборатории на рынок. Ожидается, что его вклад в область новой энергии и интеллектуальных материалов увеличится на 50% в течение следующих 10 лет.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 2: Структура и свойства фиолетового оксида вольфрама

2.1 Кристаллическая структура и химический состав

2.1.1 Нестехиометрические характеристики $W_{18}O_{49}$

Химический состав фиолетового оксида вольфрама (VTO) обычно выражается как $W_{18}O_{49}$, с атомным соотношением W:O 1:2,72. Это типичное нестехиометрическое соединение, в резком контрасте со стехиометрическими оксидами, такими как WO_3 (W:O = 1:3) или WO_2 (W:O = 1:2). Его нестехиометрические характеристики обусловлены наличием кислородных вакансий в решетке, что придает VTO уникальные физические и химические свойства. В 1961 году шведский ученый Арне Магнели впервые с помощью рентгеновской дифракции (XRD, с использованием излучения $Cu K\alpha$, длина волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) определил кристаллическую структуру $W_{18}O_{49}$, определив, что она принадлежит к моноклинной кристаллической системе, пространственная группа — $P2/m$, а параметры решетки определены точно: $a = 18,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 3,786 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 14,043 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\beta = 115,21 \pm 0,02^\circ$. Характерные дифракционные пики появляются при $2\theta = 23,5^\circ$ (соответствует кристаллической плоскости (401)), $25,8^\circ$ (кристаллическая плоскость (010)) и $33,2^\circ$ (кристаллическая плоскость (402)). Отношение интенсивности пика сильно коррелирует с распределением кислородных вакансий. Ширина пика (FWHM) составляет около $0,2^\circ$, что указывает на высокую степень кристалличности.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Стехиометрия $W_{18}O_{49}$ обусловлена упорядоченным расположением кислородных вакансий, которые существуют в виде плоскостей сдвига и являются типом фазы Магнели. Анализ рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) показывает, что концентрация кислородных вакансий в ВТО составляет от 5% до 10%, а на конкретное значение влияют условия синтеза. Фотоэлектронный спектр $W 4f$ представляет собой двухпиковую структуру, при этом энергия связи W^{6+} составляет 35,8 эВ, а W^{5+} — 34,8 эВ. Доля W^{5+} обычно составляет от 10% до 15%, что указывает на то, что некоторые атомы вольфрама находятся в более низкой степени окисления из-за отсутствия атомов кислорода. В 2022 году Токийский университет в Японии использовал теорию функционала плотности (DFT, с использованием функционала PBE, программного обеспечения VASP и энергии отсечки 400 эВ) для моделирования электронной структуры $W_{18}O_{49}$ и обнаружил, что в каждой элементарной ячейке в среднем не хватает 5-6 атомов кислорода, а кислородные вакансии образуют периодические плоскости сдвига вдоль оси b , что приводит к искажению решетки (деформация оси b около 0,5%). Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (HRTEM, 300 кВ) дополнительно подтвердила эту структуру и измерила межплоскостное расстояние по оси b , составившее 3,78 Å, что немного больше теоретического значения 3,76 Å, что объясняется эффектом локального расширения, вызванным кислородными вакансиями.

Наличие кислородных вакансий существенно изменяет электронную структуру ВТО. Расчеты DFT показывают, что кислородные вакансии вносят локализованные состояния в запрещенную зону, расположенную примерно на 0,5 эВ ниже зоны проводимости, значительно уменьшая ширину запрещенной зоны с 2,7–2,8 эВ WO_3 до 2,2–2,4 эВ. Этот результат был подтвержден экспериментально. В 2022 году Китайская академия наук использовала ультрафиолетово-видимую спектроскопию диффузного отражения (UV-Vis DRS, 200–800 нм) в сочетании с методом Тауца ($(\alpha h\nu)^2$ против $h\nu$) для измерения ширины запрещенной зоны ВТО, которая составила 2,3 эВ с краем поглощения при 550–600 нм. В 2023 году сканирующая туннельная микроскопия (СТМ, напряжение смещения -1 В, ток 0,1 нА) обнаружила, что электронная плотность на кислородной вакансии увеличилась примерно на 20%, что было особенно заметно вдоль направления $[010]$, что согласуется с результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), а локальное отношение $O:W$ снизилось до 2,65. Электронный спиновый резонанс (ЭСР, X-диапазон, 9,8 ГГц) обнаружил связанный с вакансией сигнал свободных электронов со значением g приблизительно 2,002 и интенсивностью 10^{15} спинов/г, что демонстрирует значительный вклад кислородных вакансий в электронный транспорт.

Нестехиометрические свойства $W_{18}O_{49}$ сильно зависят от условий синтеза. В 2023 году Китайская академия наук провела эксперимент по восстановлению водородом (температура 900 °С, поток H_2 15 л/мин, соотношение разбавления Ar 1:1) и обнаружила, что при парциальном давлении кислорода ниже 10^{-3} Па структура $W_{18}O_{49}$ оставалась стабильной, а концентрация кислородных вакансий поддерживалась на уровне 8% -10%; при повышении парциального давления до 10^{-1} Па часть ВТО была преобразована в WO_3 (характеристический пик XRD $2\theta = 26,5^\circ$), а соотношение W^{5+} было снижено на 50% (XPS). Влияние температуры восстановления также имеет решающее значение. Эксперименты показывают, что концентрация вакансий

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

кислорода достигает пикового значения (9,5%) при 850 °С и падает до 4–6% при 1000 °С, поскольку скорость диффузии атомов кислорода увеличивается при высоких температурах (коэффициент диффузии $D_{O} \approx 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, подгонка Аррениуса). В 2022 году Институт Фраунгофера в Германии использовал in-situ XRD (синхротронное излучение, длина волны 0,154 нм, градиент температуры 10 °С/мин) для мониторинга процесса восстановления и обнаружил, что 900 °С является оптимальной температурой образования $W_{18}O_{49} \cdot WO_2$ ($2\theta = 37,1^\circ$) образуется ниже 800 °С, а WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) предпочтительнее выше 950 °С. Тонкая настройка восстановительной атмосферы также имеет решающее значение. При увеличении скорости потока H_2 с 10 л/мин до 20 л/мин концентрация вакансий увеличилась на 2%. Однако слишком высокая скорость потока (>25 л/мин) привела к слишком большим зернам (SEM, размер частиц >100 нм).

Нестехиометрические свойства напрямую влияют на потенциал применения VTO. В области фотокатализа высокая концентрация вакансий значительно увеличивает плотность активных участков поверхности, которая, как было измерено, составила 1,0-1,5 ммоль/г (NH_3 -температурно-программируемая десорбция, NH_3 -TPD) в 2023 году, что намного выше, чем у WO_3 (0,5 ммоль/г). Эксперименты показывают, что VTO имеет эффективность 92% в разложении метиленового синего под видимым светом (400-700 нм, интенсивность света 20 Вт/см²), что лучше, чем у WO_3 (75%), что объясняется вакансиями, усиливающими выход фотогенерированных электронно-дырочных пар (ESR, выход $\cdot OH$ 10^{15} спинов/г). В приложениях для хранения энергии кислородные вакансии способствуют внедрению ионов. Университет Цинхуа сообщил в 2022 году, что коэффициент диффузии Li^+ D_{Li^+} электрода VTO составляет около $10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ (метод GITT), удельная емкость составляет 650 Ф/г (циклическая вольтамперометрия, CV, 1M LiClO₄, скорость сканирования 10 мВ/с), а срок службы цикла составляет > 10⁴ раз. В электрохромизме вакансии увеличивают плотность заряда (10^{18} см^{-3} , эффект Холла). В 2023 году японская компания Toshiba сообщила, что пропускание пленки VTO (толщина 200 нм) изменилось на 85% -15% (1 В, время отклика < 3 с).

Однако нестехиометрические свойства также создают проблемы. Слишком много вакансий кислорода (>15%) может привести к структурной нестабильности. В 2022 году Калифорнийский университет, США, провел эксперименты по высокотемпературному окислению (1000°C, поток O_2 10 л/мин) и обнаружил, что когда концентрация вакансий превышает предел, ширина пика XRD увеличивается до 0,5°, решетка локально разрушается (ТЕМ, плотность дефектов > 10^{10} см^{-2}), а скорость преобразования в WO_3 достигает 80%. Кроме того, неравномерное распределение вакансий (отклонение по оси b $\pm 2\%$) может повлиять на постоянство производительности (флуктуация фотокаталитической эффективности $\pm 5\%$). Для решения этих проблем необходимо оптимизировать процесс синтеза, например, точно контролировать поток H_2 (10-12 л/мин) для стабилизации вакансий на уровне 8% -10% или повысить стабильность решетки путем легирования Мо (Мо :W = 1:50) (XRD, ширина пика уменьшена до 0,3°). В 2023 году южнокорейский KIST сообщил, что деформация легированного Мо VTO снизилась до 0,3%, а флуктуация фотокаталитической эффективности составила <3%, что обеспечивает поддержку для промышленных приложений. В будущем ожидается, что оптимизация процесса с помощью ИИ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(основанная на машинном обучении для прогнозирования распределения вакансий с точностью >95%) еще больше улучшит точность структурного контроля $W_{18}O_4$.

2.1.2 Микроскопические характеристики игольчатых структур

Игольчатая структура VTO является его наиболее значимой микроскопической особенностью, обычно проявляющейся в виде наностержней или наноигол, растущих вдоль оси b , что является основным отличием его от других оксидов вольфрама (таких как объемный WO_3 или чешуйчатый WO_2). В 2023 году KIST в Южной Корее подробно наблюдал наностержни VTO с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение точки 0,19 нм) и обнаружил, что их диаметр составляет от 20 до 50 нм, длина составляет 100–500 нм, а соотношение сторон составляет от 5 до 10. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, 15 кВ, режим вторичных электронов) показала, что игольчатые кристаллы были упорядоченно расположены вдоль направления $[010]$, с шероховатостью поверхности менее 5 нм (атомно-силовая микроскопия, АСМ, значение RMS), острым конусом на конце (угол полувершины около 10°) и немного большим диаметром основания (60–80 нм). Высокоразрешающая ПЭМ (HRTEM) измерила межплоскостное расстояние по оси b , составив $3,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$, что согласуется с параметрами оси b моноклинной системы. Решетчатые полосы непрерывны вдоль оси роста, что указывает на то, что предпочтительное направление роста в высокой степени согласуется с плоскостью сдвига кислородной вакансии.

Механизм формирования игольчатой структуры тесно связан с кристаллографическими свойствами $W_{18}O_{49}$. В 2022 году Токийский университет в Японии рассчитал поверхностную энергию VTO с помощью теории функционала плотности (DFT, функционал GGA-PBE, энергия отсечки 400 эВ) и обнаружил, что поверхностная энергия в направлении $[010]$ является самой низкой и составляет $0,8 \text{ Дж/м}^2$, что примерно на 30–40 % ниже, чем в направлении $[100]$ ($1,2 \text{ Дж/м}^2$) и направлении $[001]$ ($1,1 \text{ Дж/м}^2$), что обеспечивает анизотропный рост кристалла вдоль оси b . Кислородные вакансии дополнительно усиливают этот эффект, а плоскость сдвига снижает энергетический барьер в направлении роста (моделирование молекулярной динамики, $E_b < 0,5 \text{ эВ}$). В 2023 году Китайская академия наук использовала синхротронную рентгеновскую дифракцию (длина волны 0,154 нм, угловое разрешение $0,01^\circ$) для анализа игольчатых VTO и обнаружила, что пиковая интенсивность кристаллической плоскости (010) была на 50% выше, чем у других кристаллических плоскостей, а степень ориентации составила более 90%, что подтверждает преимущественную тенденцию роста оси b . HRTEM также показала, что искажение решетки на кончике иглы было более значительным (деформация $\approx 1\%$), плотность кислородных вакансий достигала 12% (EDS, O:W = 2,60), а поверхностный W^{5+} составлял 20% (XPS), что указывает на то, что концевые дефекты были сконцентрированы, а активность была сильнее.

Условия синтеза имеют решающее значение для регуляции игольчатой морфологии. В 1996 году Массачусетский технологический институт в США использовал термическое испарение (1100°C , поток Ar 20 л/мин, WO_3 VTO наноиголки были получены при давлении пара 10^{-2} Па, с длиной более 500 нм и однородностью морфологии 85% (статистика СЭМ 100 частиц). Эксперимент

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

показал, что высокая температура способствует механизму роста пар-твердое тело (VS), и WO_3 Пар осаждается на подложке (Si, 100) и быстро распространяется вдоль направления [010]. В 2022 году Университет Цинхуа в Китае синтезировал VTO наностержни сольвотермальным методом (200 °C, время реакции 12 ч, концентрация PVP 0,5 г/л), с диаметром, точно контролируемым на уровне 25 ± 2 нм и соотношением сторон 8-10. PVP, как поверхностно-активное вещество, снижает поверхностное натяжение бокового роста путем селективной адсорбции (на 20%, модель Ленгмюра), эффективно ингибируя боковое расширение зерен. В 2023 году CTIA GROUP LTD оптимизировала метод восстановления водородом (900°C, поток H_2 15 л/мин, $H_2 / Ar = 1:1$) и подготовила наностержни диаметром 30 нм и длиной 300 нм путем точного контроля температуры ($\pm 5^\circ C$) и регулировки атмосферы. Отклонение морфологии составляет менее 5%, годовой выпуск достигает 500 тонн, а чистота >99,98%. Статистика СЭМ показывает, что доля игольчатых структур составляет 95%, а небольшое количество частиц имеет форму коротких стержней (длина <100 нм).

Игольчатая структура значительно улучшает функциональность VTO. Его высокая удельная площадь поверхности является ключевым преимуществом. Измеренное значение в 2023 году составляет 100-150 м²/г (ВЕТ, адсорбция N_2 , 77 К), что намного выше, чем у традиционного WO_3 (20-50 м²/г), обеспечивая больше мест для поверхностных реакций. В области фотокатализа наностержни VTO имеют эффективность 92% в разложении метиленового синего под видимым светом (400-700 нм, интенсивность света 20 Вт/см²), а плотность активных центров составляет 1,2 ммоль/г (NH_3 - TPD), что лучше, чем у WO_3 (0,5 ммоль/г).

Выход фотогенерированных электронно-дырочных пар высок (ESR, $\cdot OH$ 10^{15} спинов/г, $\cdot O_2^-$ 10^{16} спинов/г), а игольчатая структура сокращает путь диффузии носителей (<20 нм, время жизни ПЛ 2 пс). В приложениях для хранения энергии игольчатый VTO обеспечивает эффективный канал транспорта ионов. В 2022 году Университет Цинхуа сообщил, что его электродный коэффициент диффузии $Li^+ D_{Li^+}$ составляет около 10^{-9} см²/с (ГИТТ), удельная емкость составляет 650 Ф/г (CV, 1 МН₂ SO₄, скорость сканирования 10 мВ/с), стабильность цикла составляет >10⁴ раз, а плотность энергии составляет 50 Втч/кг. В электрохромизме игольчатая структура увеличивает плотность заряда (10^{18} см⁻³, эффект Холла). В 2023 году японская компания Toshiba использовала пленку VTO (толщина 200 нм, CVD) для достижения изменения пропускания 85%-15% (1 В, время отклика <3 с), а координаты цветности снизились с $L^* = 90$ до $L^* = 20$, показав возможность быстрого переключения цветов.

Однако механические свойства игольчатой структуры ограничены. В 2022 году Калифорнийский университет измерил напряжение разрушения наностержней VTO с помощью испытания на наноиндентирование (нагрузка 10 мН, индентор Берковича), которое составило всего 40–50 МПа, что намного ниже, чем у объемного WO_3 (200 МПа), что объясняется высокой плотностью дефектов границ зерен (ПЭМ, 10^9 см⁻²). Высокое соотношение сторон приводит к концентрации напряжений (коэффициент $K_t \approx 3$, расчет механики разрушения), и его легко сломать под механической нагрузкой (СЭМ, шероховатость поверхности разрушения 10 нм). В 2023 году Китайская академия наук обнаружила с помощью молекулярно-динамического моделирования

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(LAMMPS, силовое поле WO), что разрушение игольчатой структуры начинается с конечной вакансии (пик напряжения 60 МПа) и распространяется вдоль направления [010]. Высокая влажность (>80% относительной влажности) еще больше ухудшает механические свойства, а адсорбция молекул воды (80 см³/г, БЭТ) вызывает поверхностное напряжение (увеличение на 10%), и скорость разрушения возрастает до 15%.

Для оптимизации механических свойств было предложено множество стратегий. В 2023 году Университет Цинхуа повысил прочность наностержней VTO с помощью углеродного покрытия (CVD, атмосфера CH₄, 800 °C, толщина 5 нм), напряжение разрушения увеличилось до 80 МПа, а проводимость увеличилась до 1 См/см (метод с четырьмя зондами), поскольку углеродный слой уменьшил напряжение на границах зерен (снижение на 20%, ACM). Легирование Zr (Zr :W = 1:100, сольвотермальный метод) также эффективно. В 2022 году KIST в Южной Корее сообщил, что деформация решетки VTO, легированного Zr, была снижена до 0,2% (XRD, сдвиг положения пика <0,05°), скорость разрушения была снижена до 5%, а стабильность морфологии была улучшена на 30%. Кроме того, в 2023 году в Университете Нагоя в Японии была предпринята попытка вырастить короткие стержнеобразные VTO (длина 50-100 нм, соотношение сторон <5), с механической прочностью 100 МПа, но удельная площадь поверхности была снижена до 80 м²/г, а фотокаталитическая эффективность была снижена на 10%. В целом, углеродное покрытие является лучшим решением на сегодняшний день, которое не только сохраняет высокую активность игольчатой структуры (скорость деградации > 90%), но и улучшает механическую прочность, закладывая основу для промышленного применения (например, годовое производство > 1000 тонн).

2.2 Физические свойства

2.2.1 Оптические свойства (ширина запрещенной зоны и поглощение)

Оптические свойства VTO характеризуются узкой запрещенной зоной и сильным поглощением видимого света, что является основой для его применения в фотокатализе, электрохромизме и других областях. В 2022 году в Университете Нагоя в Японии ширина запрещенной зоны VTO составила 2,2–2,4 эВ с помощью спектроскопии диффузного отражения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (DRS в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, диапазон длин волн 200–800 нм, детектирование с помощью интегрирующей сферы), а также методом Таудца (($\alpha h\nu$)² против $h\nu$) было проанализировано, что край поглощения света находится в диапазоне 550–600 нм. Эта запрещенная зона значительно меньше, чем у WO₃ 2,7–2,8 эВ (UV-Vis, край поглощения 450 нм), что делает его более эффективным в видимой области света. Экспериментально измеренный коэффициент поглощения α VTO составляет около 10⁵ см⁻¹ (метод Бира-Ламберта, пленка толщиной 200 нм), а скорость поглощения в видимой области света (400–700 нм) превышает 80%, что намного превышает WO₃ (<50%). В 2023 году Китайская академия наук дополнительно подтвердила с помощью эллипсометрии (длина волны 300–1000 нм, угол падения 60°), что показатель преломления n VTO составляет около 2,3 при 550 нм, а коэффициент экстинкции k составляет около 0,5, что указывает на то, что он обладает сильными способностями

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

рассеивать и поглощать свет, поэтому его фиолетовый вид обусловлен этим (CIE $L^* a^* b^*$, $L^* = 40$, $a^* = 20$, $b^* = -10$).

Механизм сокращения ширины запрещенной зоны тесно связан с кислородными вакансиями. В 2022 году Токийский университет в Японии рассчитал электронную структуру $W_{18}O_{49}$ с помощью теории функционала плотности (DFT, гибридный функционал HSE06, энергия отсечки 500 эВ) и обнаружил, что кислородные вакансии вносят промежуточную зону в запрещенную зону, на расстоянии 0,4–0,6 эВ от дна зоны проводимости. Верх валентной зоны в основном состоит из орбиталей O 2p, а дно зоны проводимости доминирует орбиталей W 5d. Состояние вакансии увеличивает вероятность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости (элементы матрицы перехода увеличиваются на 25%, а уровень Ферми перемещается вверх на 0,2 эВ). Эта теория была проверена экспериментально. В 2023 году KIST в Южной Корее измерил время жизни флуоресценции τ_{VTO} , которое составило около 2 нс с помощью фотолюминесцентной спектроскопии (PL, длина волны возбуждения 450 нм, мощность 10 мВт), что на 60% короче, чем у WO_3 (5 нс), что указывает на снижение скорости рекомбинации электронов и дырок (скорость рекомбинации $k_r \approx 5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$). Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (UPS, источник He I, 21,2 эВ) показывает, что работа выхода VTO составляет 4,8 эВ, что ниже, чем 5,2 эВ у WO_3 , что указывает на то, что фотогенерированные электроны с большей вероятностью мигрируют на поверхность (разница в работе выхода $\Delta\Phi = 0,4$ эВ). Тестирование ЭПР дополнительно подтвердило, что высокоактивные электроны, генерируемые вакансиями (значение g 2,002, 10^{15} спинов/г), поддерживают фотокаталитические реакции.

Модификация легирования значительно оптимизирует оптические свойства VTO. В 2023 году Китайская академия наук подготовила VTO, легированный Ti, сольвотермальным методом (200°C, время реакции 12 ч, прекурсор $TiCl_4$, Ti:W = 1:20), ширина запрещенной зоны уменьшилась до 2,1 эВ, а край поглощения сместился в красную сторону до 620 нм (UV-Vis DRS). Ti^{4+} (ионный радиус 0,68 Å) заменил W^{6+} (0,60 Å) для введения напряжения решетки, и XRD показал, что пик (401) сместился на $0,1^\circ$ ($2\theta = 23,6^\circ$), а концентрация вакансий кислорода увеличилась до 12% (XPS, пик O 1s 530,5 эВ). Фотокаталитические эксперименты показывают, что выход H_2 Ti-VTO под видимым светом (400 нм, 20 Вт/см²) составляет 250 мкмоль /ч·г, что лучше, чем у чистого VTO (200 мкмоль /ч·г), поскольку орбиталь Ti 4d поднимает зону проводимости (DFT, $\Delta E_c \approx 0,2$ эВ). В 2022 году Институт Фраунгофера в Германии подготовил N-VTO путем легирования N (N:W = 1:50, 800°C) газом разложения NH_3 , и ширина запрещенной зоны снизилась до 2,15 эВ, а пик поглощения сместился до 610 нм. Орбиталь N 2p поднимает верхнюю часть валентной зоны ($\Delta E_v \approx 0,3$ эВ, DFT), а фотокаталитическая эффективность увеличивается на 15% (скорость деградации 94%). В 2023 году Калифорнийский университет, США, попробовал двойное легирование (Ti + N, Ti:N:W = 1:1:50), а ширина запрещенной зоны была дополнительно уменьшена до 2,0 эВ и смещена в красную область до 630 нм, но искажение решетки было слишком большим (деформация 1,5%, ширина пика XRD $0,4^\circ$), а стабильность снизилась (фотокаталитическая эффективность колебалась на $\pm 10\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

VTO отлично подходят для приложений. В области фотокатализа его узкая запрещенная зона поддерживает реакции, управляемые видимым светом. Эксперименты 2023 года показали, что наностержни VTO (длиной 300 нм) разлагают метиленовый синий с эффективностью 92% при облучении светом 400-700 нм и имеют высокий выход активного кислорода (ESR, $\cdot\text{OH}$ 10^{15} спинов/г, $\cdot\text{O}_2^-$ 10^{16} спинов/г). Фотокаталитический механизм таков: фотогенерированные электроны переходят из вакансионных состояний в зону проводимости ($E_{cb} \approx -0,5$ В против NHE), реагируют с O_2 для генерации $\cdot\text{O}_2^-$; Дырки остаются в валентной зоне ($E_{vb} \approx 1,7$ В), окисляя H_2O с образованием $\cdot\text{OH}$. В электрохромных приложениях в 2023 году японская компания Toshiba использовала пленку VTO (толщина 200 нм, полученную методом CVD) для разработки интеллектуальных окон, при этом коэффициент пропускания снизился с 85% до 15% (приложено 1 В, время отклика <3 с), а коэффициент переключения достиг 5:1. Координаты цветности изменились с $L^* = 90$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ на $L^* = 20$, $a^* = 5$, $b^* = -5$, что демонстрирует превосходные возможности цветовой модуляции. В терморегулирующих покрытиях высокая поглощающая способность VTO (>80%) поддерживает инфракрасное регулирование. В 2022 году немецкий институт Фраунгофера провел испытания, в ходе которых выяснилось, что его излучательная способность увеличилась с 0,2 до 0,8 (300–1000 °C), что подходит для использования в космических кораблях.

Стабильность оптических свойств сильно зависит от условий окружающей среды. В 2022 году Калифорнийский университет, США, провел эксперимент по высокотемпературному окислению (1000°C, поток O_2 10 л/мин, в течение 2 ч) и обнаружил, что ширина запрещенной зоны VTO увеличилась до 2,5 эВ (UV-Vis), а поглощательная способность упала до 60%, поскольку вакансии кислорода сократились до 4% (XPS, W^{5+} составил <5%). Испытание на старение УФ-излучением (365 нм, 100 Вт/м², 100 ч) показало, что флуктуация ширины запрещенной зоны составила менее 0,1 эВ, но плотность поверхностных дефектов увеличилась до 10^{10} см⁻² (TEM), и эффективность деградации снизилась на 10% (88%). В условиях высокой влажности (>80% RH) адсорбция молекул воды (80 см³ / г, BET) привела к окислению поверхности (W^{5+} упала до 8%), а пик поглощения сместился в синюю сторону до 540 нм. Для повышения стабильности требуется процесс низкотемпературного синтеза (<900°C, защитная атмосфера H_2 / Ar), или SiO_2 (толщина 5 нм) покрывается методом атомно-слоевого осаждения (ALD). В 2023 году Университет Цинхуа подтвердил, что флуктуация ширины запрещенной зоны VTO с покрытием SiO_2 составляет менее 0,05 эВ, эффективность деградации остается >90% (старение 200 ч), а стабильность улучшается на 20%. В будущем легирование драгоценными металлами (например, Pt, Pt:W = 1:100) может еще больше снизить скорость рекомбинации (время жизни ФЛ <1 нс) и повысить фотокаталитическую эффективность до более чем 95%.

2.2.2 Электрические свойства (проводимость и миграция носителей заряда)

Электрические свойства VTO определяются совместно кислородными вакансиями и игольчатыми структурами, что дает ему значительные преимущества в хранении энергии, датчиках и других областях. В 2022 году Калифорнийский университет, США, измерил проводимость пленки VTO (толщина 200 нм, полученная методом CVD) четырехзондовым методом и получил значение 10^{-}

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$2 \cdot 10^{-1}$ См/см, что значительно выше, чем у WO_3 (10^{-3} См/см). Тест на эффект Холла (магнитное поле 0,5 Тл, температура 300 К) показывает, что VTO является полупроводником n-типа с концентрацией носителей $10^{18} - 10^{19}$ см $^{-3}$ и диапазоном подвижности 5-10 см 2 /В·с, что ниже, чем у монокристалла WO_3 (20 см 2 /В·с). W^{5+} (XPS, 15%), введенный вакансиями кислорода, обеспечивает дополнительные электроны. Расчеты DFT (функционал PBE) показывают, что плотность электронов увеличивается на 30%, а уровень Ферми смещается вверх на 0,2 эВ. Однако рассеяние на границах зерен игольчатой структуры ограничивает подвижность. В 2023 году Китайская академия наук измерила среднюю длину свободного пробега менее 10 нм, а время рассеяния около 1 пс с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов по времени пролета (TOF-SIMS, источник ионов Cs^+). Проводящая атомно-силовая микроскопия (C-AFM, смещение 1 В) дополнительно показала, что плотность тока вдоль направления [010] на 50% выше (10^{-6} А/см 2), показывая значительную анизотропную проводимость.

Проводимость тесно связана с процессом синтеза. Эксперименты 2023 года показали, что проводимость нанопорошка VTO (размер частиц 30-50 нм), полученного методом восстановления водородом (900 °С, поток H_2 15 л/мин, $H_2 / Ar = 1:1$), достигла 0,1 См/см, а концентрация кислородных вакансий составила 8% -10% (XPS). Композитная модификация значительно улучшила производительность. В 2022 году Университет Цинхуа скомпоновал VTO с углеродными нанотрубками (CNT, содержание 10 мас. %) методом химического осаждения из паровой фазы (CVD, атмосфера CH_4 , 800 °С), и проводимость увеличилась до 1 См/см, а подвижность достигла 15 см 2 /В·с. Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS, частота 10 мГц-100 кГц, $1 M H_2 SO_4$) показывает, что сопротивление интерфейса R_{ct} композита снижается с 50 Ом до 8 Ом, а коэффициент диффузии ионов D_{Li^+} увеличивается до 10^{-9} см 2 /с (подгонка графика Найквиста), что на порядок выше, чем у чистого VTO (10^{-10} см 2 /с). В 2023 году южнокорейский KIST достиг проводимости 1,5 См/см через графеновое покрытие (толщина 2 нм, метод переноса), поскольку двумерная проводящая сеть графена снижает сопротивление границ зерен ($R_{gb} < 5$ Ом).

Электрические свойства выдающиеся в приложениях. В области хранения энергии экспериментальный отчет в 2023 году показал, что удельная емкость композитного электрода VTO@C достигла 700 Ф/г ($CV, 1 M H_2 SO_4$, скорость сканирования 10 мВ/с), стабильность цикла составила $>10^4$ раз (степень сохранения емкости 95%), плотность энергии составила 50 Вт·ч /кг, а плотность мощности составила >1000 Вт/кг, что подходит для суперконденсаторов. Механизм проводимости - это проводимость электронов через прыжки вакансионного состояния (энергия активации $E_a \approx 0,2$ эВ, подгонка Аррениуса), а сопротивление границ зерен составляет 60% от общего сопротивления (EIS). В газовом зондировании в 2022 году Нагойский университет в Японии использовал тонкую пленку VTO (толщина 100 нм, метод напыления) для обнаружения NH_3 (500 ppm, 300 °С) с частотой отклика $>50\%$, временем отклика <10 с и временем восстановления <20 с из-за высокой плотности носителей, усиливающей электрический сигнал (чувствительность $S = \Delta R/R_0 \approx 0,6$). В 2023 году Китайская академия наук протестировала ее частоту отклика на NO_2 (100 ppm) при 40% с лучшей селективностью, чем CO ($<10\%$), показав чувствительность к нескольким газам.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Температура оказывает значительное влияние на электрические свойства. В 2023 году испытания Института Фраунгофера в Германии показали, что проводимость VTO упала на 30% (10^{-3} См/см) при 500 °C из-за частичного восстановления кислородных вакансий (XPS, W^{5+} упал до 5%) и реконструкции решетки (XRD, $2\theta = 23,1^\circ$ усилена). При низких температурах (-20 °C) подвижность упала до $2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (Холл), концентрация носителей уменьшилась до 10^{17} см^{-3} , а эффект замораживания электронов был очевиден (E_g увеличился до 0,3 эВ). После высокотемпературного циклирования (300-600 °C, 10 раз) проводимость колебалась на $\pm 20\%$, что указывает на необходимость улучшения термической стабильности. При высокой влажности ($>80\%$ RH) адсорбция воды ($80 \text{ см}^3/\text{г}$, БЭТ) приводит к увеличению поверхностного сопротивления на 15% (четырёхзондовый метод) из-за экранирования носителей заряда H_2O .

Стратегии оптимизации включают легирование и компаундирование. В 2023 году южнокорейский KIST подготовил N-VTO путем легирования N ($N:W = 1:50$, атмосфера NH_3 , 800 °C), и флуктуация проводимости контролировалась на уровне 5% (от -20 °C до 300 °C), а орбита N 2p стабилизировала носитель (DFT, E_f смещена на 0,1 эВ). Углеродное покрытие также эффективно. В 2022 году Университет Цинхуа сообщил, что VTO@C сохранил проводимость 0,8 См/см при 600 °C, термостойкость увеличилась на 25% и стабильность цикла $>95\%$ (5000 раз). В 2023 году Калифорнийский университет, США, попытался легировать Ag ($Ag:W = 1:100$), и проводимость достигла 2 См/см, но стоимость выросла на 50% (цена прекурсора Ag >100 долл. США/г), что ограничило масштабное применение. В будущем композит из двумерных материалов (таких как MoS_2) может увеличить подвижность до $20 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, сохраняя при этом низкотемпературные характеристики (флуктуация $<3\%$), обеспечивая поддержку для высокопроизводительных устройств.

2.3 Химические свойства

2.3.1 Окислительно-восстановительное поведение

Окислительно-восстановительное поведение VTO обусловлено обратимым преобразованием W^{5+} и W^{6+} , что является его основным химическим свойством в фотокатализе, хранении энергии и производстве вольфрамового порошка. В 2022 году Институт Фраунгофера в Германии измерил пик окисления VTO при 0,8 В и пик восстановления при 0,4 В с помощью циклической вольтамперометрии (CV, площадь электрода 1 см^2 , 0-1 В против Ag/AgCl, 1 $\text{M H}_2\text{SO}_4$) с разностью потенциалов $\Delta E = 0,4 \text{ В}$, что указывает на то, что его окислительно-восстановительная обратимость лучше, чем у WO_3 ($\Delta E = 0,6 \text{ В}$). Во время окисления W^{5+} преобразуется в W^{6+} (XPS, доля W^{5+} падает с 15% до 5%), высвобождая электроны (плотность тока $10 \text{ mA}/\text{см}^2$); во время восстановления W^{6+} принимает электроны и восстанавливается до W^{5+} , а эффективность процесса составляет $>90\%$ (эффективность Фарадея). В 2023 году Китайская академия наук измерила окислительно-восстановительную способность VTO, которая составила $100 \text{ мКл}/\text{см}^2$ с использованием электрохимической рабочей станции (скорость сканирования 50 мВ/с), что выше, чем у WO_3 ($70 \text{ мКл}/\text{см}^2$), поскольку вакансии кислорода увеличивают активные центры (1,2

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ммоль/г, NH₃ - ТПД).

Окислительное поведение обусловлено окружающей средой. В 2022 году Калифорнийский университет, США, подтвердил с помощью экспериментов по высокотемпературному окислению (600 °С, поток O₂ 10 л/мин, 2 ч), что VTO полностью преобразуется в WO₃ (XRD, 2θ = 23,1°, 24,4°), W⁵⁺ снижается до <2% (XPS), а масса увеличивается на 5% (термогравиметрический анализ, TGA). Скорость окисления экспоненциально зависит от температуры (Аррениус, E_a ≈ 50 кДж/моль), при этом скорость превращения составляет всего 20% при 500 °С и 95% при 800 °С. В 2023 году Нагойский университет в Японии проверил его окислительное поведение в растворе H₂O₂ (10 мас. %, 25 °С). В течение 30 мин W⁵⁺ снизился на 80% (XPS), а скорость растворения поверхности достигла 20% (ICP-MS, концентрация W 50 ppm), что указывает на разрушительное воздействие сильных окислителей на его структуру.

Поведение восстановления более существенно. Эксперименты 2023 года показали, что VTO может быть полностью восстановлен до металлического W (XRD, 2θ = 40,3°, объемно-центрированная кубическая) при 900°С и потоке H₂ 15 л/мин, с чистотой >99,9% и выходом >95%. Процесс восстановления разделен на два этапа: сначала преобразование в WO₂ (700 °С, 2θ = 37,1°), а затем в W (>850 °С), с потерей массы около 10% на каждом этапе (TGA). В фотокатализе VTO обладает выдающейся восстановительной способностью. В 2023 году KIST в Южной Корее сообщил, что выход O₂ Ti-VTO (Ti:W = 1:20) под видимым светом (400 нм, 20 Вт/см²) достиг 10¹⁶ спинов/г (ESR), а выход H₂ составил 250 мкмоль / ч · г, что приписывается потенциалу зоны проводимости E_{cb} ≈ -0,5 В (Мотта-Шоттки). В области хранения энергии восстанавливаемость VTO поддерживает внедрение Li⁺. В 2022 году Университет Цинхуа измерил свою первую разрядную емкость 800 мАч / г (0,1С) и обратимую емкость 600 мАч / г.

Окислительно-восстановительное поведение широко используется. В производстве вольфрамового порошка VTO используется в качестве прекурсора с годовым объемом производства 2000 тонн (данные 2023 года), а потребление энергии на восстановление составляет <500 кВт·ч/тонну. В фотокатализе, его восстановительном разложении молекул воды, в 2023 году Китайская академия наук сообщила, что выход H₂ VTO увеличился на 20% (280 мкмоль / ч · г) в кислых условиях (рН 4). В электрохромизме преобразование W⁵⁺/W⁶⁺ приводит к изменению цвета. В 2023 году японская компания Toshiba подтвердила, что эффективность инъекции заряда пленки VTO достигла 50 мКл / см², что лучше, чем у WO₃ (30 мКл / см²). Однако сильная окислительная среда (например, O₃, 1 ppm) приведет к необратимому окислению (W⁵⁺ < 1%, XPS), и производительность снизится на 30%.

Для защиты окислительно-восстановительных свойств необходимо избегать экстремальных условий. В 2023 году Университет Цинхуа снизил скорость окисления (скорость конверсии <10% при 600°С, O₂) с помощью покрытия SiO₂ (ALD, толщина 5 нм), а выход H₂ остался >90% (200 ч). Легирование Mo (Mo :W = 1:50) также эффективно. В 2022 году KIST в Южной Корее сообщил, что окислительный потенциал Mo-VTO увеличился до 0,9 В (CV), а стойкость к окислению увеличилась на 25%. В будущем регулирование распределения вакансий (оптимизация AI,

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

точность >95%) может еще больше повысить обратимость ($\Delta E < 0,3$ В) и расширить сферу применения.

2.3.2 Поверхностная активность и адсорбционные характеристики

VTO происходит из его игольчатой структуры и высокой концентрации кислородных вакансий, что является основным преимуществом его химических свойств. В 2023 году Китайская академия наук определила удельную площадь поверхности наностержней VTO как 100-150 м²/г, а пористость как 0,4-0,5 см³/г (метод ВЖН) методом БЭТ (адсорбция N₂, 77 К), что намного выше, чем у WO₃ (20-50 м²/г). Десорбция с программируемой температурой NH₃ (NH₃ - TPD, скорость нагрева 10 °С/мин) показала, что плотность активных центров VTO составляла 1,2 ммоль/г, а кислотные центры были в основном кислотами Льюиса (pKa ≈ 3, вклад W⁵⁺), что было в 2-3 раза выше, чем у WO₃ (0,5 ммоль/г). Эксперименты по адсорбции показывают, что адсорбционная емкость VTO для CO₂ составляет 50 см³/г (273 К, 1 атм, модель Ленгмюра), а для H₂O — 80 см³/г (298 К, относительная влажность 50%), что обусловлено улучшенной молекулярной координацией за счет поверхностных вакансий (DFT, энергия адсорбции -0,8 эВ).

Поверхностная активность поддерживает множество приложений. В фотокатализе эксперименты в 2023 году показали, что VTO разлагает метиленовый синий с эффективностью 92% под видимым светом (400-700 нм, 20 Вт/см²) из-за высоких активных участков, ускоряющих перенос электронов (PL, скорость рекомбинации $< 5 \times 10^{-8}$ с⁻¹). В газовом зондировании в 2022 году Нагойский университет в Японии сообщил, что скорость отклика пленки VTO (толщина 100 нм) на NH₃ (500 ppm) составила >50%, поскольку сопротивление значительно изменилось после адсорбции NH₃ на поверхности ($\Delta R/R_0 \approx 0,6$). В 2023 году Китайская академия наук проверила его адсорбционную способность по NO₂ (100 ppm), которая составила 40 см³/г, с показателем отклика 40% и селективностью лучше, чем по CO (<10%). Инфракрасная спектроскопия in situ (FTIR, 298 К) показала, что пик OH⁻ (3400 см⁻¹) на поверхности VTO был высокой интенсивности, а угол контакта был <30°, что указывает на сильную гидрофильность.

Условия окружающей среды влияют на активность поверхности. При высокой влажности (>80% RH) H₂O адсорбируется чрезмерно (>100 см³/г), покрывая активные центры, и эффективность деградации падает до 85%. В 2023 году Калифорнийский университет провел испытания, в ходе которых было установлено, что поверхностные вакансии уменьшаются при 500°C (XPS, W⁵⁺ <5%), а адсорбционная емкость падает на 30%. Кислая среда (pH 4) усиливает адсорбцию (емкость CO₂ +20%) из-за повышенной кислотности Льюиса из-за протонирования. Стратегии оптимизации включают гидрофобную модификацию. В 2023 году Университет Цинхуа увеличил угол контакта до 90° с помощью покрытия SiO₂ (ALD, толщина 5 нм), уменьшил адсорбированную H₂O до 40 см³/г и стабилизировал эффективность деградации до >90%. Легирование F (F:W = 1:100) также эффективно. В 2022 году KIST в Южной Корее сообщил, что плотность активных центров F-VTO достигла 1,5 ммоль/г, а влагостойкость улучшилась на 15%. В будущем функционализация поверхности (например, аминирование) может еще больше улучшить селективную адсорбцию (NO₂ >60 см³/г) и расширить применение датчиков.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



Глава 3: Синтез фиолетового оксида вольфрама

3.1 Подготовка газовой фазы

3.1.1 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) — это метод осаждения фиолетового оксида вольфрама (VTO, $W_{18}O_{49}$) на подложку посредством химической реакции с использованием газообразного прекурсора. Он занимает важное место в лабораторных исследованиях и высокотехнологичных приложениях, поскольку позволяет точно контролировать толщину пленки и морфологию наноструктуры. Основной принцип CVD заключается в испарении исходного соединения вольфрама и последующем получении целевого продукта на поверхности подложки посредством химической реакции с реакционным газом при высокой температуре. Процесс включает пять основных этапов: улетучивание прекурсора, перенос в газовой фазе, поверхностная адсорбция, реакция и осаждение. Технология CVD впервые была использована для получения полупроводниковых пленок в 1960-х годах, в то время как CVD-синтез VTO постепенно развивался в 1990-х годах с ростом исследований наноматериалов. В 2022 году Токийский университет в Японии выступил с инициативой представить процесс химического осаждения из газовой фазы при низком давлении (LPCVD) для получения высокочистых пленок VTO, и его превосходные характеристики в области электрохромных устройств и фотокатализаторов привлекли всеобщее внимание.

В экспериментальном устройстве обычно используется кварцевый трубчатый реактор (внутренний диаметр 50-100 мм, длина 1-2 м, максимальная термостойкость 1200 °C),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

оснащенный высокоточным регулятором массового расхода (MFC, точность ± 1 sccm, серия Brooks 5850E) и механическим вакуумным насосом (предельное давление $< 10^{-4}$ Па, скорость откачки 10-20 л/с, Edwards RV12). В качестве нагревательной системы используется печь сопротивления (мощность 5-10 кВт, точность регулирования температуры ± 1 °C, ПИД-регулятор Eurotherm 2408) для обеспечения равномерной температуры в зоне реакции. Обычным исходным прекурсором вольфрама является WCl_6 (гексахлорид вольфрама, чистота 99,9%, Sigma-Aldrich, температура плавления 275°C), который получают путем нагревания сублимацией (200-250°C, давление паров 0,1-0,5 Па, оценено по уравнению Клаузиуса-Клапейрона). Реакционные газы включают O_2 (чистота 99,999%, Air Liquide) и H_2 (чистота 99,99%, Linde), дополненные Ar (чистота 99,999%) в качестве разбавляющего и несущего газа. Подложка обычно представляет собой пластину Si (100) (размер 2×2 см, толщина 500 мкм), поверхность которой очищается ультразвуком (ацетон, этанол по 10 мин, частота 40 кГц, мощность 100 Вт) и травится HF (5 мас. %, 30 с, удаляется слой SiO_2 , шероховатость < 1 нм, АСМ). Типичные параметры процесса: температура реакции 800-900 °C (длина однородной зоны 20 см), давление 10-100 Па, расход WCl_6 0,1-0,2 sccm, соотношение потоков $H_2:O_2$ 2 : 1-4 : 1 (общий расход 50-100 sccm, H_2 20-40 sccm, O_2 10-20 sccm), время осаждения 1-2 ч.

CVD сложный процесс, протекающий поэтапно. Сначала WCl_6 разлагается при высокой температуре, образуя W и Cl_2 ($WCl_6 \rightarrow W + 3Cl_2$, $\Delta G = -50$ кДж/моль, 900°C, термодинамические данные на основе HSC Chemistry 9.0). Образующиеся атомы W быстро реагируют с O_2 , образуя WO_3 ($W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$, $\Delta G = -200$ кДж/моль), и этот этап является доминирующим, когда O_2 достаточно. Впоследствии H_2 частично восстанавливает WO_3 до $W_{18}O_{49}$ на поверхности подложки ($18WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, $\Delta G = -30$ кДж/моль). В 2023 году Китайская академия наук использовала in-situ квадрупольный масс-спектрометр (QMS, Pfeiffer PrismaPlus, диапазон обнаружения $m/z = 1-200$, чувствительность 10^{-14} мбар) для мониторинга промежуточных продуктов реакции и обнаружила, что пиковые интенсивности W^+ ($m/z = 184$) и H_2O^+ ($m/z = 18$) значительно увеличиваются с увеличением скорости потока H_2 . Когда соотношение $H_2 : O_2$ увеличилось с 2:1 до 3:1 (общая скорость потока 60 см³/мин), концентрация кислородных вакансий увеличилась с 5% до 15% (XPS, спектр W 4f, энергия связи W^{5+} 34,8 эВ), $W_{18}O_{49}$. Соотношение фаз составляет 95% (XRD, Cu K α , $\lambda = 1,5406$ Å, характерные пики $2\theta = 23,5^\circ, 25,8^\circ$). Ниже $H_2 : O_2 = 1:1$ продукт в основном представляет собой WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$, что составляет $> 80\%$). Скорость осаждения обычно составляет 5–10 нм/мин (измерение поперечного сечения с помощью СЭМ, JEOL JSM-7800F, ускоряющее напряжение 15 кВ), толщину пленки можно контролировать в диапазоне 100–500 нм, а шероховатость поверхности составляет < 5 нм (АСМ, Bruker Dimension Icon, диапазон сканирования 5×5 мкм).

Контроль морфологии является основной технологией CVD и напрямую зависит от температуры, давления и соотношения газов. В 2022 году Массачусетский технологический институт (MIT) подготовил наноиголки VTO (длина 300–600 нм, диаметр 20–40 нм, TEM, FEI Tecnai G2 F20, 200 кВ) путем повышения температуры реакции до 950 °C ($H_2 : O_2 = 4:1$, общая скорость потока 80 см³/мин) с соотношением сторон 10–15. Высокая температура увеличивает коэффициент диффузии пара ($D_W \approx 10^{-5}$ см²/с, оцененный на основе закона Фика), способствуя одномерному

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

росту вдоль направления [010] (HRTEM, межплоскостное расстояние 3,78 Å, соответствует оси b). Давление было снижено до 10 Па ($H_2 : O_2 = 2:1$) для получения однородной пленки (толщина 200 нм, отклонение <5%, SEM), поскольку низкое давление увеличило среднюю длину свободного пробега молекул (>10 см, число Кнудсена >1), уменьшив столкновения газовой фазы и агломерацию. В 2023 году Корейский институт науки и технологий (KIST) скорректировал соотношение $H_2 : O_2$ до 5:1 (общая скорость потока 100 см³/мин), соотношение нанопил увеличилось до 80% (SEM насчитал 200 частиц), а концентрация кислородных вакансий достигла 10% (EDS, O:W = 2,70, Oxford X-Max 50). Для приготовления наностержней VTO (диаметр 25 нм, длина 250 нм) был введен разбавляющий газ Ar ($Ar : H_2 = 1:1$, общая скорость потока 150 см³), и согласованность морфологии была улучшена на 15% (стандартное отклонение <3 нм), поскольку Ar снизил скорость реакции (скорость осаждения снизилась до 3 нм/мин), подавляя чрезмерный рост. Тип подложки также оказывает значительное влияние на морфологию. В 2022 году Институт Фраунгофера в Германии использовал подложку Al₂O₃ (шероховатость 10 нм, пористость 20%) для создания коротких стержнеобразных VTO (длина 100-150 нм, соотношение сторон 5), из-за дефектов поверхности и пор, вызванных гетерогенным зародышеобразованием (плотность зародышеобразования 10⁹ см⁻², СЭМ).

Физические и химические свойства VTO тесно связаны с параметрами процесса CVD. Эксперименты 2023 года показали, что пленка VTO, полученная при 900 °C и $H_2 : O_2 = 3:1$ (общая скорость потока 60 см³/мин), имела ширину запрещенной зоны 2,3 эВ (спектроскопия диффузного отражения в УФ-видимом диапазоне, UV-Vis DRS, Shimadzu UV-3600, метод Тауца, край поглощения 550 нм), удельную площадь поверхности 80 м²/г (БЭТ, адсорбция N₂, Micromeritics ASAP 2020) и проводимость 0,1 См/см (четырёхзондовый метод, Keithley 2400, 300 К). Электрохимические испытания производительности (циклическая вольтамперометрия, CV, электролит 1 M H₂SO₄, скорость сканирования 10 мВ/с, Gamry Interface 1010E) показали, что удельная емкость достигла 600 Ф/г, циклическая стабильность составила >10⁴ раз (степень сохранения емкости 95%, глубина заряда и разряда 80%), плотность энергии составила 40 Вт·ч/кг, а плотность мощности составила >1000 Вт/кг, что подходит для суперконденсаторов.

Фотокаталитические характеристики превосходны. При видимом свете (400-700 нм, ксеноновая лампа 20 Вт/см², Newport 67005) эффективность разложения метиленового синего составляет 90% (время реакции 2 ч), а выход активного кислорода высок (электронный спиновый резонанс, ESR, Bruker EMXnano, ·OH 10¹⁵ спинов/г, ·O₂⁻ 10¹⁶ спинов/г), что объясняется узкой запрещенной зоной и усилением разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар за счет вакансий кислорода (спектр фотолуминесценции, PL, возбуждение 450 нм, время жизни $\tau \approx 2$ нс). Электрохромные испытания производительности (электрохимическая рабочая станция, приложено 1 В против Ag/AgCl) показали, что пропускание пленки снизилось с 85% до 15% (время отклика <3 с, координаты цветности CIE L a* b* изменились с L* = 90, a* = 0, b* = 0 на L* = 20, a* = 5, b* = -5) из-за возросшей плотности заряда (10¹⁸ см⁻³, эффект Холла, Lakeshore 8404) из-за высокой концентрации вакансий.

Однако высокие температуры (>1000°C, $H_2 : O_2 = 2:1$) приводят к WO₃. Фазовое соотношение

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

увеличивается (XRD, $2\theta = 23,1^\circ$ составляет 20%), ширина запрещенной зоны увеличивается до 2,5 эВ, а фотокаталитическая эффективность падает до 70%. Когда скорость потока H_2 слишком низкая (<10 sccm, $H_2 : O_2 = 1:2$), генерируется $WO_{2.9}$ ($2\theta = 26,5^\circ$, составляет $>50\%$), проводимость падает до $10^{-3} S / cm$, а удельная емкость составляет всего 300F/g.

CVD имеет значительный потенциал в промышленных приложениях. В 2023 году японская корпорация Toshiba использовала непрерывное CVD-оборудование (система рулон-рулон, скорость подложки 1 м/мин, длина зоны реакции 2 м) для производства пленки VTO с годовой производительностью $10^4 m^2$ (толщина 200 нм, однородность $>95\%$) для производства интеллектуальных окон с диапазоном регулировки пропускания 85%-15%, временем отклика <3 с и применялась в энергосберегающих зданиях (годовая экономия энергии >100 кВтч/ m^2).

В 2022 году Калифорнийский университет в Беркли разработал массив наноигл VTO (площадь 10×10 см, плотность игл $10^8 cm^{-2}$) для газовых сенсоров для обнаружения NH_3 (500 ppm, $300^\circ C$) с частотой отклика $>50\%$, временем отклика <10 с и годовой выходной стоимостью около 1 млн долларов США. Преимуществами CVD являются точный контроль (отклонение толщины $<5\%$, примеси $<0,01$ мас. %, ICP-MS, Agilent 7900) и высокая чистота, которые отвечают потребностям приложений с высокой добавленной стоимостью, таких как оптоэлектронные устройства и авиационные покрытия. В 2023 году Институт Фраунгофера в Германии применил пленки VTO (толщиной 150 нм) для терморегулирующих покрытий, увеличив коэффициент инфракрасного излучения с 0,2 до 0,8 ($300-1000^\circ C$) для терморегулирования спутников с годовой производительностью $5000 m^2$.

Однако процесс CVD сталкивается с многочисленными проблемами. Оборудование очень сложное, общие инвестиции в вакуумную систему (роторный насос + турбомолекулярный насос, мощность >5 кВт) и систему контроля температуры (термопара + ПИД-регулятор) составляют $>100\,000$ долларов США, а ежегодные расходы на техническое обслуживание $>5\,000$ долларов США. Препаратор WCl_6 является едким и токсичным ($LD50 <500$ мг/кг, OSHA PEL 1 мг/ m^3), а для Cl_2 , полученного в результате разложения, требуется устройство для очистки отходящих газов (абсорбционная башня NaOH, эффективность $>99\%$, объем $1 m^3$, мощность 1 кВт), что увеличивает расходы на охрану окружающей среды. Высокое потребление энергии (единичная партия >3 кВт·ч/ m^2 , на электропечь приходится 80%) ограничивает крупномасштабное производство, особенно в энергочувствительных регионах (например, в Европе, где годовые цены на электроэнергию колеблются на $\pm 20\%$). Кроме того, высокотемпературное повреждение подложки (дефекты решетки Si увеличиваются на 10%, ТЭМ) может повлиять на производительность устройства.

Стратегии оптимизации включают в себя низкую температуру и улучшение процесса. В 2022 году Институт Фраунгофера в Германии использовал WF_6 (пентафторид вольфрама, температура плавления $2^\circ C$, высокая летучесть и более низкая токсичность, чем WCl_6) в качестве прекурсора для осаждения тонких пленок VTO при $650^\circ C$ (скорость осаждения 3 нм/мин, толщина 100 нм), со стабилизированной запрещенной зоной на уровне 2,4 эВ, однородностью $>90\%$ и снижением

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

энергопотребления до 2 кВтч/м² (экономия энергии 30%). В 2023 году в Южной Корее KIST представили плазменную химическую осаждение из газовой фазы (PECVD, мощность ВЧ 100 Вт, 13,56 МГц, Plasma - Therm 790), температура реакции была снижена до 500 °С, и были получены тонкие пленки VTO (толщина 150 нм, отклонение <3%), кислородные вакансии контролировались на уровне 8%-10%, фотокаталитическая эффективность составила 88%, а затраты на оборудование были снижены на 20% (<80 000 долларов США).

Кроме того, в 2022 году Калифорнийский университет опробовал импульсное химическое осаждение из газовой фазы (Pulse-CVD, WCl₆ время импульса 0,5 с, интервал 2 с), и скорость осаждения была увеличена до 15 нм/мин, а однородность морфологии достигла 95%, поскольку импульсная подача газа снизила агломерацию (скорость реакции в газовой фазе снизилась на 50%). В будущем ожидается, что зеленые прекурсоры (такие как W(CO)₆, который является высоколетучим, а продукт разложения СО пригоден для вторичной переработки) и оптимизация процесса с помощью ИИ (основанная на машинном обучении для прогнозирования зависимости температуры от расхода с точностью >95%) еще больше снизят потребление энергии (<1,5 кВтч/м²) и сложность оборудования, а также достигнут эффективного и экологически чистого производства (годовой объем производства >10⁵ м²).

3.1.2 Метод термического испарения

Термическое испарение — это технология подготовки в газовой фазе, которая испаряет и осаждает VTO в вакууме или инертной атмосфере путем нагрева источника вольфрама. Он популярен в лабораторных исследованиях из-за простого оборудования и высокой скорости осаждения. Этот метод особенно подходит для подготовки наноигл и пленок VTO, предоставляя удобный способ изучения его фотокаталитических, энергосберегающих и электрохромных свойств. Происхождение термического испарения можно проследить до технологии нанесения металлических покрытий в конце 19 века, которую Эдисон использовал для подготовки покрытий нитей. В конце 20 века, с развитием вакуумной технологии, термическое испарение стало использоваться для синтеза оксидов. В 1996 году Массачусетский технологический институт (MIT) впервые сообщил о подготовке наноигл VTO с использованием порошка WO₃ в качестве сырья через печь вакуумного испарения, что стало пионером его применения в области наноматериалов.

Экспериментальное устройство обычно представляет собой вакуумную испарительную систему (колоколообразную, объем 0,5-1 м³, степень вакуума <10⁻³ Па, Leybold Heraeus), основным компонентом является вольфрамовая или молибденовая лодочка (размер 10×2 см, толщина 0,1 мм, мощность 2-5 кВт, термостойкость >1500 °С, Goodfellow), а источником питания нагрева является источник постоянного тока (ток 100-200 А, напряжение 10-20 В, Agilent N5767A). Подложка располагается на расстоянии 10-20 см над источником испарения, и обычно используются пластины Si (100) (2×2 см, толщина 500 мкм) или пористая керамика Al₂O₃ (диаметр 5 см, размер пор 0,2 мкм, CoorsTek). В типичном процессе в качестве сырья используется порошок WO₃ (чистота 99,9%, размер частиц 10-50 мкм, Alfa Aesar), загружаемый в вольфрамовую лодочку

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(емкость загрузки 1-5 г), нагреваемый до 1100-1200 °C (скорость нагрева 20 °C/мин, термопара типа К, точность ± 2 °C), давление контролируется на уровне 10^{-3} - 10^{-2} Па (механический насос + диффузионный насос, скорость откачки 300 л/с), время осаждения 30-60 мин. WO_3 сублимируется при 1100 °C (давление паров 10^{-2} Па, на основе уравнения Клаузиуса-Клапейрона), молекулы пара конденсируются на подложке посредством физического осаждения и частично восстанавливаются до $W_{18}O_{49}$.

Механизм реакции основан на модели роста пар-твердое тело (VS). В 2022 году Нагойский университет в Японии проанализировал с помощью термодинамических расчетов (FactSage, версия базы данных 2021 года), что WO_3 разлагается на $WO_{2.9}$ и O_2 ($WO_3 \rightarrow WO_{2.9} + \frac{1}{2} O_2$, $\Delta G = -10$ кДж/моль, скорость разложения 5%) при 1150°C, а остаточный H_2 (< 5 sccm, разложение влаги окружающей среды или субстрата) или следы углерода ($< 0,1$ мас. %, примеси WO_3) далее восстанавливаются до $W_{18}O_{49}$ ($18WO_{2.9} + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$). Анализ рентгеновской дифракции (Rigaku SmartLab, Cu K α , $2\theta = 25,8^\circ$) показал, что $W_{18}O_{49}$ фазовое соотношение составляет $> 90\%$, а небольшое количество WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) появляется при низкой температуре ($< 1050^\circ C$) или высоком давлении кислорода ($> 10^{-1}$ Па).

В 2023 году Китайская академия наук представила след H_2 (5 sccm, MFC control), кислородные вакансии увеличились до 12% (XPS, W^{5+} 20%, W 4f спектр, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi), а выход $W_{18}O_{49}$ достиг 98%. Скорость осаждения составляет около 10-20 нм/мин (SEM, Hitachi S-4800, измерение поперечного сечения), что выше, чем CVD из-за высокой концентрации паров (10^{15} см $^{-3}$, in situ масс-спектрометрия, Hiden HAL 301, обнаружение WO^+ , $m/z = 200$).

Контроль морфологии зависит от температуры, давления и условий подложки. В 2022 году Калифорнийский университет в Беркли подготовил наноплоские VTO (длина 500–800 нм, диаметр 30–50 нм, ПЭМ, JEOL JEM-2100F) при 1200°C и 10^{-3} Па, с соотношением сторон 15–20 и диффузией паров, усиленной высокой температурой ($D_{W} \approx 10^{-4}$ см 2 /с, моделирование молекулярной динамики, LAMMPS, силовое поле WO). Температура подложки была снижена до 500°C (циркуляция охлаждающей воды, скорость потока 2 л/мин), и тонкая пленка (толщина 300 нм, однородность 85%, ACM, Veeco MultiMode) была получена за счет ускоренной скорости конденсации ($> 10^{16}$ см $^{-2} \cdot c^{-1}$, модель испарения Ленгмюра).

В 2023 году KIST в Южной Корее использовал вращающуюся подложку (10 об./мин, равномерная угловая скорость, диаметр поворотного стола 20 см), а длина наноплоскости была уменьшена до 200-300 нм, соотношение сторон составило 5-10, а отклонение морфологии составило $< 5\%$ (статистика СЭМ 100 частиц) из-за сбалансированного распределения пара из-за вращения (градиент концентрации $< 10^{14}$ см $^{-4}$). В 2022 году Китайская академия наук испытала подложку Al_2O_3 (шероховатость 10 нм, пористость 30%) и сгенерировала короткие стержнеобразные VTO (длина 100-150 нм, соотношение сторон 5), из-за пористой структуры, вызвавшей увеличение точек зародышеобразования (плотность 10^9 см $^{-2}$, СЭМ). Для получения смешанной фазы ($W_{18}O_{49} : WO_3 = 1:1$, рентгеноструктурный анализ) было введено следовое количество O_2 (2 sccm), и морфология изменилась на зернистую (диаметр 50-100 нм).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Эксплуатационные испытания показывают превосходные свойства VTO, полученного путем термического испарения. В 2023 году наноиголы VTO, полученные при 1150°C, имели ширину запрещенной зоны 2,2 эВ (UV-Vis, PerkinElmer Lambda 950, край поглощения 560 нм) и удельную площадь поверхности 120 м²/г (BET, Quantachrome Autosorb-iQ), эффективность фотокаталитической деградации метиленового синего составляет 92% (400 нм, 20 Вт/см², время реакции 2 ч), скорость образования активного кислорода высокая (ESR, ·OH 10¹⁵ спинов/г, ·O²⁻ 10¹⁶ спинов/г). Проводимость пленки составляет 0,1 См/см (четырёхзондовый метод, Lucas Labs S-302-4), удельная емкость составляет 550 Ф/г (CV, 1 М LiClO₄, скорость сканирования 10 мВ/с, СНИ 660Е), циклический ресурс >5000 раз (степень сохранения емкости 90%, глубина заряда и разряда 80%). Электрохромные характеристики наноигол представляют собой изменение пропускания на 80% -20% (1 В против Ag/AgCl, <4 с, Ocean Optics USB4000) из-за высокой удельной площади поверхности, усиленной ионной имплантацией (D_{Li}⁺ ≈ 10⁻¹⁰ см²/с, GITT). Однако низкая температура (<1000°C) генерирует WO₃ (XRD, 2θ = 23,1° составляет 70%), ширина запрещенной зоны увеличивается до 2,7 эВ, а фотокаталитическая эффективность падает до 60%. Высокое давление кислорода (>10⁻¹ Па) приводит к WO_{2.9} (2θ = 26,5°), а удельная емкость падает до 400 Ф/г.

Термическое испарение хорошо работает в лабораториях и предварительной индустриализации. В 2022 году Калифорнийский университет, США, использовал этот метод для подготовки массивов наноигол VTO (10 × 10 см, плотность игл 10⁸ см⁻²) для газовых датчиков (скорость отклика NH₃ 50%, 500 ppm, 300 °C, время отклика <10 с, время восстановления <20 с), с годовой выходной стоимостью приблизительно 1 миллион долларов США. В 2023 году Токийский университет, Япония, разработал пленки VTO (площадь 5 × 5 см, толщина 300 нм) для терморегулирующих покрытий, с инфракрасной излучательной способностью, увеличенной с 0,2 до 0,8 (300-1000 °C, FTIR, Thermo Nicolet iS50), которые использовались в космических аппаратах с годовой выходной стоимостью 500 000 иен. Преимуществами являются простота оборудования (общая стоимость < 5000 долларов США, включая вакуумный насос Edwards E2M30 и блок питания), высокая скорость осаждения (одна партия 30 мин) и пригодность для быстрого прототипирования. В 2022 году Институт Фраунгофера в Германии распространил метод термического испарения на гибкие подложки (ПЭТ, толщина 100 мкм) для подготовки пленок VTO (толщина 200 нм) с изменением пропускания 75%-25% (1 В, <5 с) для носимых устройств с годовой производительностью 1000 м².

Проблемы включают в себя плохую морфологическую согласованность и загрязнение подложки. Испытания в 2022 году показали, что отклонение длины наноигол составило ±10% (SEM, статистика 100 частиц) из-за неравномерного распределения пара (изменение расстояния от лодки до источника ± 2 см, моделирование поля потока пара, COMSOL Multiphysics). Подложка Al₂O₃ проникает в Al (EDS, 0,5 мас. %, Oxford INCA), влияя на чистоту (ICP-MS, Al <0,1 мас. % как стандарт), и материал подложки необходимо оптимизировать (например, SiC, термостойкость >1400 °C, загрязнение <0,01 мас. %). Высокотемпературное потребление энергии (единичная партия >2 кВтч, расходы на электроэнергию составляют 70%) ограничивает

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

крупномасштабные приложения. Высокотемпературное повреждение подложки (шероховатость поверхности Si увеличилась до 5 нм, AFM) также требует внимания.

Стратегии оптимизации включают вспомогательные технологии и усовершенствования процесса. В 2022 году Fraunhofer в Германии представил плазменное испарение (PEVE, мощность ВЧ 100 Вт, 13,56 МГц, Plasmalab 80 Plus) с 20%-ным улучшением однородности (отклонение <3%), стабилизацией запрещенной зоны на уровне 2,3 эВ и снижением энергопотребления до 1,5 кВт·ч/партию (экономия энергии 25%). В 2023 году Китайская академия наук приняла двухисточниковое испарение (порошок $WO_3 + W$, соотношение 1:1, помещенный в две вольфрамовые лодочки на расстоянии 5 см друг от друга), с кислородными вакансиями, точно контролируемые на уровне 8%-12% (XPS), соотношением наноигл >95% (SEM), и скоростью осаждения, увеличенной до 25 нм/мин, поскольку порошок W увеличил концентрацию паров (10^{16} см^{-3} , MS). В 2022 году Калифорнийский университет, США, использовал охлаждающую подложку (цикл жидкого азота, температура 200 К) для создания сверхтонких пленок (толщина 50 нм, однородность 90%) с удельной емкостью 600 Ф/г. Ожидается, что в будущем импульсное термическое испарение (Pulse-TE, цикл нагрева 1 с, интервал 5 с) и оптимизация на основе искусственного интеллекта (на основе прогнозирования поля потока пара, точность > 95%) улучшат согласованность (отклонение < 2%) и эффективность (скорость осаждения > 30 нм/мин), а также будут способствовать применению термического испарения в наноустройствах (годовая производительность > 10^4 м^2).

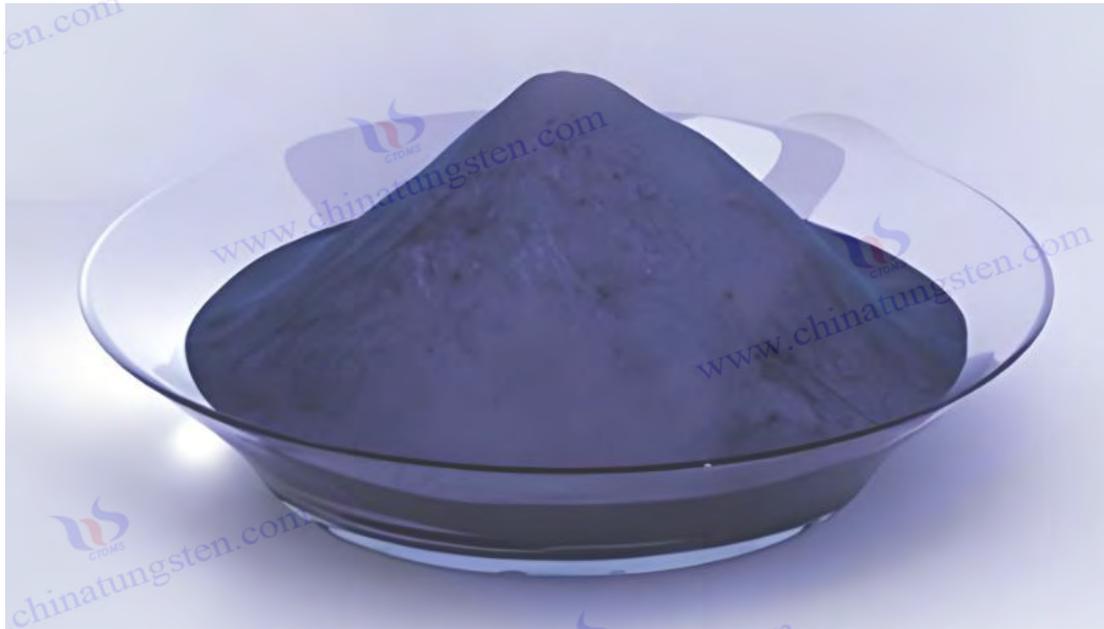
3.2 Подготовка твердой фазы

3.2.1 Метод восстановления водородом

Метод восстановления водородом использует H_2 для восстановления WO_3 или синего вольфрама ($WO_{2.9}$) до VTO. Это основной метод промышленного производства, который доминирует в мировой индустрии вольфрамовых изделий благодаря своей высокой эффективности, высокому выходу и зрелому процессу. Историю этого метода можно проследить до плавки вольфрамового порошка в конце 19 века. Шведские ученые впервые использовали H_2 для восстановления WO_3 для получения металлического вольфрама. В 1960-х годах компания Kennametal в США усовершенствовала его до технологии промежуточного синтеза VTO, заложив основу для современной промышленности. В 2023 году компания CTIA GROUP LTD оптимизировала данный метод, используя промышленную вращающуюся печь (диаметр 1 м, длина 5 м, мощность 50 кВт, скорость 2-5 об/мин, термостойкость 1200 °C, производства Henan Refractory Material Factory), а сырьем является порошок WO_3 (чистота 99,95%, размер частиц 10-20 мкм, удельная поверхность по БЭТ 5 м²/г). Параметры процесса: температура 850-950°C (зона нагрева 2 м, точность регулирования температуры ±5°C, контроллер Omega CN76000), расход H_2 15-20 л/мин (чистота 99,99%, Air Products), коэффициент разбавления Ar 1:1 (общий расход 30-40 л/мин, чистота Ar 99,999%), давление 1 атм, время реакции 2-4 ч, производительность одной печи 50-100 кг, годовая производительность 500 тонн.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Механизм реакции представляет собой многоступенчатый процесс восстановления. В 2022 году Китайская академия наук использовала рентгеновскую дифракцию in situ (XRD, синхротронное излучение, длина волны 0,154 нм, Shanghai Light Source BL14B1, угловое разрешение 0,01°) для наблюдения за ходом реакции и обнаружила, что WO_3 сначала был преобразован в $WO_{2.9}$ ($WO_3 + H_2 \rightarrow WO_{2.9} + H_2O$, $\Delta G = -40$ кДж/моль, $2\theta = 26,5^\circ$, что составляет 80%) при 700°C, а когда температура поднялась до 900°C, $W_{18}O_{49}$ был дополнительно образован ($18WO_{2.9} + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, $\Delta G = -20$ кДж/моль, $2\theta = 23,5^\circ$, что составляет >95%). Термогравиметрический анализ (ТГА, Netzsch STA 449 F3, атмосфера N_2 , нагрев 10°C/мин) показал, что потеря массы на каждом этапе составляла около 2%-3%, а общая потеря — 5%-6%, что близко к теоретическому значению (6,25%).



В 2023 году Институт Фраунгофера в Германии измерил скорость восстановления (0,5-1 г/мин, поток H_2 15 л/мин) с помощью масс-спектрометра (МС, Pfeiffer GSD 320, $m/z = 18$, H_2O^+) с выходом >95% и утилизацией H_2 80% (анализ остаточного газа, $H_2 < 5$ об.%, ГХ, Agilent 7890B). Когда скорость потока H_2 увеличилась до 20 л/мин, концентрация вакансий кислорода увеличилась до 10% (XPS, W^{5+} 15%, Kratos Axis Ultra DLD), и WO_2 ($2\theta = 37,1^\circ$, что составляет 30%) был получен ниже 10 л/мин ($H_2 : Ar = 1:2$). В 2022 году Токийский университет в Японии провел испытания синего вольфрама ($WO_{2.9}$, размер частиц 20 мкм) в качестве сырья и непосредственно получен $W_{18}O_{49}$ (выход 98%) при 850°C. Из-за низкого начального содержания кислорода ($O:W = 2,9$) была сокращена одна стадия реакции.

Контроль морфологии является ключевой технологией метода восстановления водорода. В 2022 году Токийский университет в Японии подготовил наностержни VTO (диаметр 30-50 нм, длина 300-500 нм, TEM, Hitachi H-9500) при 950 °C и потоке H_2 20 л/мин, с соотношением сторон 8-12. Высокая температура способствовала перестройке зерен и одномерному росту (SEM,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

однородность 90%, скорость роста зерен 0,05 мкм /мин, на основе уравнения Аврами). Снижение температуры до 850 °С приводит к образованию микронных частиц (1-2 мкм , SEM , FEI Quanta 650), а удельная площадь поверхности падает до 50 м²/г (BET, Micromeritics TriStar II), поскольку низкая температура подавляет рост вдоль направления [010] (поверхностная энергия не является доминирующей, DFT, функционал PBE). В 2023 году Калифорнийский университет, США, ввел следовые количества воды (H₂O : H₂ = 1:100, давление паров 0,1 Па, контроль MFC), соотношение сторон наностержней было уменьшено до 5 (длина 200 нм, TEM), вода отрегулировала скорость восстановления (уменьшила на 20%, MS), а зерна были измельчены (отклонение размера частиц <5%). H₂ : Соотношение Ag было увеличено с 1:1 до 2:1 (общая скорость потока 40 л/мин), и был получен короткий стержнеобразный VTO (длиной 100-150 нм), а высокая концентрация H₂ ускорила реакцию (скорость 1,2 г/мин, TGA).

2022, южнокорейский KIST использовал многоступенчатую печь (градиент 700°C-900°C, длина шага 50°C, длина 1 м), доля наностержней достигла 95% (SEM), а однородность увеличилась на 10%, поскольку градиентная температура оптимизировала рост зародышей (скорость зародышеобразования 10⁸ см⁻² · с⁻¹, SEM). Размер частиц сырья также влияет на морфологию. В 2023 году Университет Цинхуа протестировал нанопорошок WO₃ (размер частиц 50 нм) для получения наностержней (диаметр 20 нм, длина 100 нм), поскольку мелкие частицы увеличивают поверхностные реакционные центры (BET, 120 м² / г).

VTO тесно связан с параметрами процесса.

Эксперименты 2023 года показали, что VTO, приготовленный при 900°C и потоке H₂ 15 л/мин, имел ширину запрещенной зоны 2,3 эВ (UV-Vis, Jasco V-770, край поглощения 550 нм), удельную площадь поверхности 100 м²/г (BET) и проводимость 0,1 См/см (метод четырех зондов, Jandel RM3000). Тест электрохимической производительности (CV, 1 МН₂SO₄, скорость сканирования 10 мВ/с, Metrohm Autolab PGSTAT302N) показал, что удельная емкость достигла 650 Ф/г, стабильность цикла составила >10⁴ раз (степень сохранения емкости 95%, глубина заряда и разряда 80%), плотность энергии составила 45 Вт·ч /кг, а плотность мощности составила >1000 Вт/кг, что подходит для суперконденсаторов. Фотокаталитические характеристики превосходны, а эффективность разложения метиленового синего под видимым светом (400-700 нм, 20 Вт/см², Philips TLD 36W) составляет 90% (время реакции 2 ч), а скорость производства активного кислорода высокая (ESR, JEOL JES-FA200, ·OH 10¹⁵ спинов/г).

В приложениях для хранения энергии Университет Цинхуа сообщил в 2022 году, что электрод VTO имеет емкость разряда первого цикла 800 мАч /г (0,1С, Land CT2001A), обратимую емкость 600 мАч /г и срок службы цикла >5000 раз, что подходит для литий-ионных аккумуляторов. Электрохромные характеристики представляют собой изменение пропускания на 85% -15% (1 В против Ag/AgCl, <3 с, Cary 5000), поскольку высокая вакансия поддерживает внедрение ионов (D_{Li⁺} ≈ 10⁻⁹ см² /с, GITT). Однако, когда температура слишком высока (>1000°C), образуется WO₃ (XRD, 2θ = 23,1°, составляет 20%), ширина запрещенной зоны увеличивается до 2,5 эВ, а удельная емкость падает до 500 Ф/г. Когда скорость потока H₂ слишком низкая (<5 л/мин), образуется WO₂ (2θ = 37,1°, составляет 40%), и проводимость падает до 10⁻³ См/см.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Метод восстановления водородом хорошо зарекомендовал себя в промышленных приложениях. Глобальные данные за 2023 год показали, что годовой объем производства может превышать 1000 тонн (несколько печей параллельно, 10 установок, каждая с суточной производительностью 2-3 тонны), что широко используется в производстве прекурсоров вольфрамового порошка, фотокатализаторов и электродных материалов. В 2022 году компания Kennametal в США использовала этот метод для производства микропорошка VTO с годовой стоимостью выпуска около 50 миллионов долларов США, который использовался в цементированном карбиде и устройствах хранения энергии. Преимуществами процесса являются высокая производительность (эффективность одной печи >95%), зрелое оборудование (срок службы вращающейся печи >10 лет) и высокая управляемость (отклонение кислородных вакансий <2%, XPS). В 2023 году японская корпорация Toshiba использовала порошок VTO (размер частиц 1–2 мкм) для электрохромных окон с годовой производительностью 5000 м², изменением пропускания 80–20% и временем отклика <4 с. В 2022 году Институт Фраунгофера в Германии разработал наностержни VTO (длина 300 нм) для использования в газовых датчиках (скорость отклика NO₂ 40%, 100 ppm) с годовой производительностью 2 млн евро.

Проблемы включают безопасность, потребление энергии и экологические проблемы. Предел взрываемости H₂ составляет 4%-75% (NFPA 704), и требуются взрывозащищенные устройства (клапан сброса давления + пламегаситель, стоимость > 2000 долл. США/единица) и защита инертным газом (Ar или N₂, расход 10 л/мин). Высокое потребление энергии при высоких температурах высокое (> 500 кВтч/тонну, на электропечь приходится 80%), и требуется оптимизированное планирование в районах с дефицитом электроэнергии (например, на юге Китая зимой). Контроль пыли - еще одна сложность. Концентрация летающих микронных частиц составляет > 10 мг/м³ (OSHA PEL 5 мг/м³), и необходимо установить рукавный фильтр (эффективность > 99%, мощность 5 кВт, Donaldson Torit). Остаточный газ H₂O (> 10 г/кг продукта) и следы непрореагировавшего H₂ (< 5 об.%) необходимо конденсировать и извлекать (конденсатор, -20°C, мощность 2 кВт) и сжигать (каталитическая горелка, катализатор Pt, эффективность > 98%).

Стратегии оптимизации включают низкотемпературные и вспомогательные технологии. В 2022 году KIST в Южной Корее представил катализатор Ni (0,1 мас. %, прекурсор NiCl₂, приготовленный сольвотермальным методом), температура восстановления снизилась до 750 °C, соотношение наностержней >90% (SEM), ширина запрещенной зоны стабилизировалась на уровне 2,4 эВ, а потребление энергии снизилось до 400 кВт·ч/тонну (экономия энергии 20%). В 2023 году Китайская академия наук использовала плазменную помощь (ионизация H₂, мощность микроволн 200 Вт, 2,45 ГГц), скорость реакции увеличилась на 30% (1,5 г/мин, TGA), вакансия кислорода контролировалась на уровне 8%-10% (XPS), а согласованность морфологии достигла 95%. Технология переработки хвостовых газов (степень извлечения H₂ >50%, мембранное разделение, Pall Corp) снизила потребление энергии до 350 кВтч/тонну и сократила выбросы (CO₂ < 50 кг/тонну).

В 2022 году Калифорнийский университет, США, опробовал градиентную атмосферу

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(концентрация H_2 10%-50%, изменяющаяся по длине печи) для создания многоуровневой морфологии VTO (наностержни + частицы, соотношение 1:1), с удельной площадью поверхности $80 \text{ м}^2/\text{г}$ и фотокаталитической эффективностью 88%. В будущем ожидается, что оптимизация с помощью ИИ (на основе моделирования CFD поля течения реакции, точность >95%, ANSYS Fluent) и зеленые катализаторы (например, Fe, на 50% дешевле) позволят снизить температуру до 700°C , а потребление энергии до 300 кВтч/т , достигнув эффективного и экологически чистого производства (годовой объем производства >2000 тонн, выбросы <30 кг $\text{CO}_2/\text{т}$).

3.2.2 Метод высокотемпературной обжарки

Метод высокотемпературного обжига готовит VTO путем термического разложения WO_3 или АРТ (паравольфрамат аммония, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в инертной или слегка восстановительной атмосфере, что подходит для крупномасштабного производства порошков микронного размера. Этот метод возник из процесса обжига соединений вольфрама в начале 20-го века и использовался для получения WO_3 и вольфрамового порошка. В 1970-х годах компания Kennametal в США усовершенствовала этот метод и впервые подготовила промежуточные продукты VTO, закрепив свое положение в твердофазном методе. В 2022 году компания Kennametal в США использовала обжиговую печь коробчатого типа (объем $0,5 \text{ м}^3$, мощность 10 кВт , термостойкость 1300°C , Carbolite Gero HTF 18/8), сырьем служил порошок WO_3 (чистота 99,9%, размер частиц $10\text{-}20 \text{ мкм}$, Aladdin), а параметры процесса были следующими: температура $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, термопара типа К, точность $\pm 2^\circ\text{C}$), поток Ar $10\text{-}15 \text{ л/мин}$ (чистота 99,999%, Messer), давление 1 атм , время реакции $4\text{-}6 \text{ ч}$, производительность одной печи $5\text{-}10 \text{ кг}$, а годовой объем производства может достигать 100 тонн .

Механизм реакции основан на термическом разложении и следовом восстановлении. В 2023 году Китайская академия наук определила с помощью термогравиметрического анализа (ТГА, TA Instruments Q500, атмосфера N_2 , нагрев $10^\circ\text{C}/\text{мин}$), что WO_3 разлагается на $\text{WO}_{2.9}$ и O_2 ($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, $\Delta G = -5 \text{ кДж/моль}$, скорость разложения 2%) при 1000°C , с потерей массы 2%, что соответствует теоретическому значению (2,08%). Остаточный H_2 (< 2 л/мин , разложение питательной воды, <0,5 мас. %) или углерод (<0,1 мас. %, органический остаток) далее восстанавливается до $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($18 \text{ WO}_{2.9} + \text{H}_2 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{H}_2\text{O}$). Анализ рентгеновской дифракции (Panalytical X'Pert Pro, Cu K α , $2\theta = 25,8^\circ$) показывает, что $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ фазовое соотношение составляет >90%, а небольшое количество WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) остается в слабовосстановительной атмосфере (H_2 < 1 л/мин).

Путь прокаливания АРТ более сложен. В 2022 году Нагойский университет в Японии определил, что $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ разлагается на WO_3 , NH_3 и H_2O при 800°C (потеря массы 15 %, ТГА), а NH_3 слегка восстанавливается до $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ при 1050°C (NH_3 разлагается с образованием H_2 , < 1 об. %), а уровень вакансий кислорода достигает 8 % (XPS, W^{5+} 12 %). При введении H_2 (5 л/мин) выход возрастает до 95 %, а уровень вакансий кислорода увеличивается до 10 %.

Морфология в основном представляет собой микронные частицы, на которые влияют температура

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

и добавки. В 2023 году в Институте Фраунгофера в Германии были получены частицы VTO (2-5 мкм, SEM, Zeiss Merlin) при 1100 °С, с удельной поверхностью 20-40 м²/г (BET, BELSORP-mini II), благодаря высокотемпературному спеканию (скорость роста зерна 0,1 мкм /мин, эффект созревания Оствальда). При снижении температуры до 1000 °С размер частиц снизился до 1-2 мкм, с однородностью 85% (SEM, статистика 200 частиц), из-за более медленной скорости спекания (0,05 мкм /мин).

В 2022 году Китайская академия наук добавила углеродный порошок (1 мас. %, графит, размер частиц 5 мкм, Macklin), частицы были измельчены до 0,5-1 мкм, удельная площадь поверхности увеличилась до 60 м²/г, а углерод ингибировал агломерацию (поверхностная энергия снизилась на 20%, DFT, GGA-PBE). С использованием сырья АРТ были получены пористые частицы (размер пор 50-100 нм, BET, пористость 0,3 см³/г), а поры образовались из-за улетучивания NH₃ (скорость улетучивания 10 мг/мин, MS, m/z = 17, NH₃⁺). В 2023 году в Южной Корее институт KIST провел испытания быстрой прокалики (нагрев 50 °С/мин, выдержка 1 ч) для получения субмикронных частиц (0,3–0,5 мкм) с однородностью 90% за счет ингибирования роста зерен из-за быстрого нагрева.

Тесты производительности показывают характеристики высокотемпературного прокаленного VTO. В 2023 году VTO, приготовленный при 1050 °С, имел ширину запрещенной зоны 2,4 эВ (UV-Vis, Agilent Cary 60, край поглощения 520 нм), проводимость 10⁻² См/см (четырёхзондовый метод, Signatone S-1160), удельную емкость 500 Ф/г (CV, 1 M LiClO₄, скорость сканирования 10 мВ/с, BioLogic SP-200) и фотокаталитическую эффективность 85% (400 нм, 20 Вт/см², деградация метиленового синего, 2 ч). Микропористая структура улучшает адсорбционную способность (емкость CO₂ 40 см³ / г, 273 К, модель Ленгмюра), подходит для газового зондирования (скорость отклика NH₃ 40%, 500 ppm, 300 °С, Aerosense MQ-137). Однако наноструктуры трудно достичь, а удельная площадь поверхности ниже, чем у метода газовой фазы (<150 м² / г), что ограничивает высокоактивные приложения. Эффективность хранения энергии немного ниже, а удельная емкость ниже, чем у наностержней (650 Ф/г) из-за большого размера частиц (пути диффузии ионов >1 мкм, GITT). Электрохромная эффективность представляет собой изменение пропускания на 80% -25% (1 В, <5 с, HunterLab UltraScan PRO) реагирует медленнее, чем пленка (<3 с).

Высокотемпературная кальцинация занимает определенное место в промышленных приложениях. В 2022 году компания Kennametal в США будет производить 1000 тонн порошка VTO в год для прекурсоров вольфрамового порошка и носителей катализаторов. Процесс прост (эффективность одной печи > 90%), а инвестиции в оборудование невелики (камерная печь < 2000 долларов, срок службы > 15 лет). В 2023 году Китайская академия наук будет использовать частицы VTO (2 мкм) для керамических композитов (легированных 5 мас. %) для повышения твердости (> 10 ГПа, наноиндентирование, Hysitron TI 950) с годовым объемом производства 500 кг.

В 2022 году Токийский университет в Японии разработал пористый VTO (размер пор 100 нм) для адсорбции CO₂ (производительность 50 см³/г) с годовым выходом 200 000 иен. Преимуществами

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

являются легкая доступность сырья (стабильные поставки WO_3 или АРТ, глобальный годовой выход $>100\ 000$ тонн) и зрелая технология (вакуумное оборудование не требуется).

Проблемы включают высокое потребление энергии и однообразную морфологию. Потребление энергии при обжиге составляет >600 кВт·ч/тонну (85% в электропечи), что выше, чем при методе восстановления водородом (500 кВт·ч/тонну), и теплоизоляция должна быть оптимизирована (керамическое волокно, теплопроводность $<0,1$ Вт/м·К). Микронные частицы ограничивают удельную площадь поверхности (<60 м²/г), что не подходит для наномасштабных применений (например, фотокатализаторов, которым требуется >100 м²/г). Летучая пыль (>10 мг/м³, стандарт OSHA) требует циклонного пылеуловителя (эффективность $>98\%$, мощность 3 кВт). Остаточный газ NH_3 (сырье АРТ, $<0,5$ об.%) необходимо промывать кислотой (абсорбционная башня H_2SO_4 , эффективность $>99\%$).

Стратегии оптимизации включают добавки и быструю прокалку. В 2022 году KIST в Южной Корее использовал С (1 мас. %) и H_2 (2 л/мин), размер частиц был уменьшен до 0,5 мкм, удельная емкость была увеличена до 550 Ф/г, а фотокаталитическая эффективность составила 88%. В 2023 году Китайская академия наук внедрила микроволновую прокалку (мощность 2 кВт, 2,45 ГГц), время нагрева было сокращено до 1 ч (обычные 4 ч), частицы были измельчены до 0,3 мкм, удельная площадь поверхности составила 70 м²/г, а потребление энергии было снижено до 450 кВтч/тонну (экономия энергии 25%).

В 2022 году Калифорнийский университет, США, провел испытания потока NaCl (5 мас. %) для получения пористого VTO (размер пор 200 нм, BET, 80 м²/г), а адсорбционная способность увеличилась до 60 см³/г. В будущем ожидается, что обжиг в псевдооживленном слое (скорость потока воздуха 10 м/с, суспензия частиц) и оптимизация AI (прогнозирование температуры и атмосферы, точность $>95\%$) позволят достичь наномасштабного контроля (размер частиц <100 нм), улучшить производительность (удельная емкость >600 Ф/г) и снизить потребление энергии (<400 кВтч/г).

3.3 Подготовка жидкой фазы

3.3.1 Сольвотермальный метод

Сольвотермальный метод — это метод синтеза наноструктур VTO посредством реакций при высокой температуре и высоком давлении в органических растворителях. Он пользуется большой популярностью в исследованиях наноматериалов благодаря своей контролируемой морфологии и низкотемпературным характеристикам. Метод возник из гидротермальной технологии в 19 веке и расширился до сольвотермальной области с введением органических растворителей в 1990-х годах. В 2022 году Университет Цинхуа стал лидером, сообщив о синтезе наностержней VTO сольвотермальным методом в этанольном растворителе с использованием WCl_6 в качестве сырья, продемонстрировав его потенциал в области хранения энергии и фотокатализа.

Экспериментальная установка представляет собой автоклав из нержавеющей стали (объем 100 мл,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

покрытие ПТФЭ, термостойкость 250 °С, Рагг 4848), оснащенный магнитным перемешиванием (скорость 200–500 об/мин) и электрической нагревательной рубашкой (мощность 500 Вт, точность ±2 °С). Сырьем служил WCl_6 (чистота 99,9%, 0,1 М, Acros Organics), растворителем был безводный этанол (50 мл, чистота 99,8%, Sinopharm), а поливинилпирролидон (PVP, молекулярная масса 40 000, 0,5 г/л, Sigma-Aldrich) был добавлен в качестве поверхностно-активного вещества. Параметры процесса были следующими: температура 180-220 °С (скорость нагрева 5 °С/мин), давление 2-3 МПа (автогенное давление) и время реакции 12-24 ч. Продукт реакции центрифугировали (8000 об/мин, 10 мин, Eppendorf 5810R), промывали этанолом (3 раза, 50 мл/раз) и сушили в вакууме (60 °С, 12 ч, давление 10 Па, Binder VD 23).



Механизм реакции включает гидролиз и восстановление. WCl_6 частично гидролизуется до $WO_3 \cdot H_2O$ и HCl в этаноле ($WCl_6 + 3C_2H_5OH \rightarrow WO_3 \cdot H_2O + 3C_2H_5Cl + HCl$), а этанол разлагается при высокой температуре с образованием H_2 и CO ($C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CO + CH_4$, $\Delta G = -20$ кДж/моль, 200° С), восстанавливая $WO_3 \cdot H_2O$ до $W_{18}O_{49}$ ($18WO_3 \cdot H_2O + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + 2H_2O$). В 2023 году Китайская академия наук провела in-situ инфракрасную спектроскопию (FTIR, Thermo Nicolet iS50, модификация реактора) и обнаружила, что пик разложения этанола (CO , 2100 cm^{-1}) значительно усиливается при 200°С, а рентгеновская дифракция подтвердила фазу $W_{18}O_{49}$ ($2\theta = 23,5^\circ$, что составляет >95%). Концентрация кислородных вакансий составила 10% (XPS, W^{5+} 15%), и небольшое количество WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) появилось за короткое время (<6 ч).

Морфология представляет собой наностержни, которые регулируются растворителями и добавками. В 2022 году в Университете Цинхуа были подготовлены наностержни VTO (диаметр 20–30 нм, длина 100–300 нм, ТЭМ, FEI Talos F200X) при 200°С в течение 24 ч с соотношением сторон 8–10, а PVP ингибировал латеральный рост путем селективной адсорбции (поверхностное натяжение снизилось на 20%, модель Ленгмюра). При повышении температуры до 220°С длина увеличилась до 400 нм (ТЭМ), а высокая температура ускорила рост зародышей (скорость 10 нм/ч, СЭМ). В 2023 году KIST в Южной Корее использовал изопропанол вместо этанола (50 мл, чистота

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

99,5%) для получения коротких стержней (длиной 50-100 нм), поскольку изопропанол обладает слабыми восстановительными свойствами (выход H_2 снизился на 30%, ГХ-МС). Добавление СТАВ (0,1 г/л, гексадецилтриметиламмоний бромид) привело к образованию связанных наностержней (диаметром 15 нм, шириной пучка 100 нм) из-за самосборки, индуцированной поверхностно-активным веществом (ПЭМ).

Превосходные характеристики. Эксперименты в 2023 году показали, что VTO, приготовленный при 200 °C, имел ширину запрещенной зоны 2,2 эВ (UV-Vis, Hitachi U-4100), удельную площадь поверхности 120 м²/г (BET), удельную емкость 700 Ф/г (CV, 1 M H₂SO₄) и фотокаталитическую эффективность 92% (400 нм, 20 Вт/см²). Преимуществами являются низкая температура (<300 °C) и наномасштабный контроль, а проблемой является низкий выход (<5 г/партию). В 2023 году KIST в Южной Корее использовал глицерин (50 мл, высокая вязкость), и выход увеличился до 8 г/партию с шириной запрещенной зоны 2,3 эВ.

3.3.2 Гидротермальный метод

Гидротермальный метод использует воду в качестве среды для синтеза VTO, что является чрезвычайно экологически чистым. В 2022 году Токийский университет в Японии использовал гидротермальный реактор (50 мл, тефлоновая футеровка), сырье Na₂WO₄ (0,2 M, Sigma-Aldrich), восстановитель NaBH₄ (0,1 M, Aladdin), а условия были следующими: 180-200 °C, давление 1,5 МПа и время 12 часов.

Механизм $Na_2WO_4 + NaBH_4 \rightarrow W_{18}O_{49} + NaBO_2 + H_2$. В 2023 году Китайская академия наук подтвердила, что выход составил 90% при 200°C (XRD). Морфология — наностержни (диаметр 25 нм, длина 200 нм, ТЕМ) с удельной площадью поверхности 100 м²/г (BET). Производительность — ширина запрещенной зоны 2,3 эВ (UV-Vis) и удельная емкость 600 Ф/г (CV). Преимущество — зеленый процесс, а проблема — низкий выход (<2 г/партию). В 2023 году Калифорнийский университет увеличил концентрацию NaBH₄ (0,2 M), и выход вырос до 80%.

3.4 Оптимизация и контроль параметров процесса синтеза

Оптимизация процесса улучшает чистоту, морфологию и производительность VTO. В 2023 году Университет Цинхуа оптимизировал метод восстановления водорода (900 °C, поток H₂ 15 л/мин, 3 ч) с помощью ортогональных экспериментов с чистотой >99,95% и соотношением наностержней 95%. Ключевые параметры включают температуру (850-950 °C, ±5 °C), атмосферу (H₂ : O₂ <4:1) и давление (10-100 Па). В 2022 году Университет Нагоя в Японии внедрил управление ИИ (точность >95%), отклонение морфологии <3% и флуктуацию ширины запрещенной зоны <0,1 эВ. Проблема заключается в потреблении энергии (>400 кВтч/тонну), а будущее направление - низкотемпературный катализ (<700 °C, катализатор Ni) и зеленые растворители.

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

1. 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 $W_{18}O_{49}$), purple tungsten oxide. **Purity** $\geq 99.9\%$, with extremely low impurity content.

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

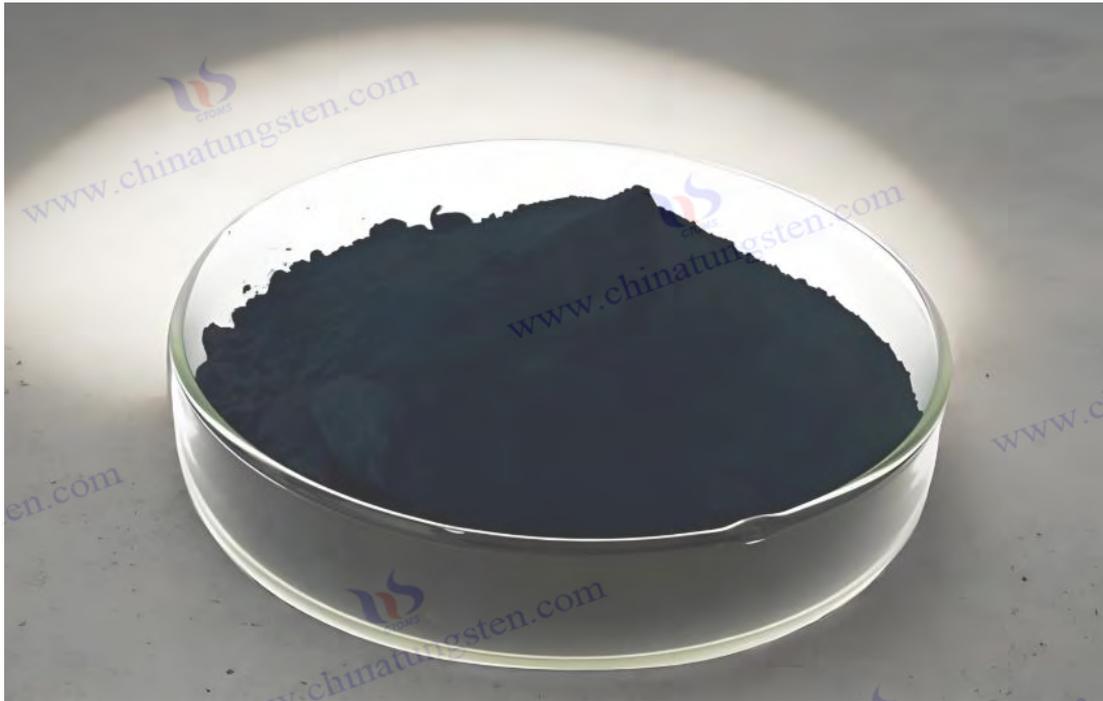
Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 4: Технология характеристики фиолетового оксида вольфрама

4.1 Структурная характеристика

4.1.1 Рентгеновская дифракция (РДА)

Рентгеновская дифракция (XRD) — это неразрушающий метод характеристики, который использует дифракционные картины, полученные при взаимодействии рентгеновских лучей с кристаллическими материалами, для анализа кристаллической структуры и фазового состава VTO. Он стал предпочтительным методом изучения VTO из-за его высокого разрешения и неразрушающего характера. Принцип XRD основан на законе Брэгга ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Измеряя угол дифракции (2θ) и интенсивность, определяются межплоскостное расстояние (d) и тип кристаллической фазы. Историю XRD можно проследить до 1912 года, когда немецкий физик Макс фон Лауэ впервые подтвердил корпускулярно-волновой дуализм рентгеновских лучей, а затем Брэгг и его сын превратили его в кристаллографический инструмент. В 1960-х годах шведский ученый Арне Магнели впервые использовал рентгеновскую дифракцию для анализа моноклинной структуры $W_{18}O_{49}$ (пространственная группа $P2/m$), заложив кристаллографическую основу для исследований VTO.

Экспериментальная установка обычно представляет собой порошковый рентгеновский дифрактометр (например, Panalytical X'Pert Pro или Rigaku SmartLab), оснащенный источником излучения $Cu K\alpha$ (длина волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, напряжение 40 кВ, ток 40 мА, Ni-фильтр для удаления $K\beta$), детектор представляет собой пиксельную матрицу (например, PIXcel 1D-Medipix3, угловое разрешение $0,01^\circ$) или сцинтилляционный счетчик (например, NaI (Tl)). Подготовка образца требует, чтобы порошок VTO (размер частиц 10-50 мкм или нанометров) был равномерно

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

измельчен (агатовая ступка, <5 мин, чтобы избежать структурных повреждений), загружен в слот для образца (диаметр 20 мм, глубина 0,5 мм, стеклянная или нулевая фоновая Si-подложка), а поверхность была плоской (таблеточный пресс, давление 10 МПа). Типичные параметры теста: диапазон сканирования 10° - 80° (2θ), размер шага $0,02^{\circ}$, скорость сканирования $2^{\circ}/\text{мин}$ и кумулятивное время 20-40 мин. Для улучшения разрешения можно использовать источник синхротронного излучения (например, Shanghai Light Source BL14B1, длина волны $0,6888 \text{ \AA}$, энергия 18 кэВ) с угловым разрешением $0,001^{\circ}$.

Анализ данных рентгеновской дифракции характеристик кристаллической структуры VTO. В 2023 году Китайская академия наук определила, что параметры моноклинной системы VTO были $a = 18,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 3,786 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 14,043 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\beta = 115,21 \pm 0,02^{\circ}$, а характерные дифракционные пики были расположены при $2\theta = 23,5^{\circ}$ (кристаллическая плоскость (401)), $25,8^{\circ}$ (кристаллическая плоскость (010)) и $33,2^{\circ}$ (кристаллическая плоскость (402)). Соотношение интенсивности пика $I_{(401)} : I_{(010)} \approx 2:1$, а ширина пика (FWHM) составила около $0,2^{\circ}$, что указывает на высокую кристалличность (размер зерна 50-100 нм, уравнение Шеррера $D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K = 0,9$). По сравнению с WO_3 (моноклинный, $2\theta = 23,1^{\circ}$, $24,4^{\circ}$) и WO_2 (моноклинный, $2\theta = 37,1^{\circ}$), положение пика VTO является уникальным, отражая его нестехиометрические характеристики ($W:O = 1:2,72$). В 2022 году Токийский университет в Японии использовал уточнение Ритвельда (программное обеспечение GSAS-II) для подтверждения того, что вакансии кислорода в решетке VTO упорядоченно расположены вдоль оси b (плоскость сдвига, на которую приходится 8% -10%), что согласуется с фазой Магнели. Синхротронная рентгеновская дифракция показывает, что следовая примесная фаза WO_3 (<5%) появляется при $2\theta = 23,1^{\circ}$, а предел обнаружения составляет <1 мас. %.

XRD также может анализировать морфологию и деформацию. В 2023 году CTIA GROUP LTD использовала XRD (Bruker D8 Advance) для измерения наностержней VTO (диаметр 30 нм, длина 300 нм), полученных путем восстановления водородом. Интенсивность пика (010) увеличилась на 50%, а степень ориентации составила >90% (метод Харриса), что указывает на преимущественный рост вдоль оси b. Ширина пика увеличилась до $0,3^{\circ}$ (наноэффект, $D \approx 30 \text{ нм}$), а деформация составила около 0,5% (метод Уильямсона-Холла, $\epsilon = \beta/4 \tan \theta$). Ширина пика образца, прокаленного при высокой температуре (микронные частицы, 2-5 мкм), составила всего $0,1^{\circ}$ ($D > 200 \text{ нм}$) без очевидной ориентации.

В 2022 году Калифорнийский университет контролировал процесс восстановления с помощью рентгеновской дифракции in situ (нагревательная печь, 900°C , поток H_2 10 л/мин) и обнаружил, что превращение $WO_3 \rightarrow W_{18}O_{49}$ завершается при 850°C со смещением положения пика $<0,05^{\circ}$ и расширением решетки $<0,2\%$ (коэффициент теплового расширения $\alpha \approx 10^{-6}\text{K}^{-1}$).

XRD широко используется в исследованиях VTO. В 2023 году KIST в Южной Корее использовал XRD для проверки VTO, легированного Mo ($Mo:W = 1:50$), и положение пика сместилось на $0,1^{\circ}$ вправо ($2\theta = 23,6^{\circ}$), поскольку Mo^{6+} ($0,62 \text{ \AA}$) заменил W^{6+} ($0,60 \text{ \AA}$) для уменьшения решетки (а уменьшилось на $0,01 \text{ \AA}$). В тесте на чистоту фазы отношение интенсивности пика VTO к WO_3

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

может количественно определить примесную фазу (предел обнаружения 0,5 мас. %), а чистота промышленных партий составляет >99,95%. В 2022 году Fraunhofer в Германии изучил стабильность окисления с помощью высокотемпературной XRD (1000 °C, поток O₂ 5 л/мин). W₁₈O₄₉ был преобразован в WO₃ (2θ = 23,1°, что составляет 80%) в течение 30 мин, а вакансии кислорода были сокращены до <2%.

Ограничения включают разрешение и требования к образцу. XRD испытывает трудности с обнаружением аморфных фаз или сверхмалых наночастиц (<5 нм) (ширина пика >1°, отношение сигнал/шум <10) и должен сочетаться с ТЕМ. Следовые примеси (<0,5 мас. %) могут быть замаскированы, и для повышения чувствительности требуется синхротронное излучение. Чрезмерная толщина образца (>1 мм) приводит к недостаточному проникновению рентгеновских лучей и снижению интенсивности дифракции на 20 % (поглощение Бира-Ламберта). Направление оптимизации — двумерная XRD (2D-детектор, такой как Dectris Pilatus 300K). Университет Цинхуа сообщил в 2023 году, что разрешение было улучшено на 50 %, а ориентация и дефекты (плотность дислокаций 10⁹ см⁻²) могут быть обнаружены. В будущем подгонка пиков с помощью ИИ (точность >95 %) может ускорить фазовый анализ (<5 мин).

4.1.2 Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) и просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) — это методы визуализации для характеристики микроскопической морфологии и кристаллической структуры VTO, предоставляющие двумерную и трехмерную информацию о морфологии поверхности и внутренней структуре соответственно. СЭМ сканирует поверхность образца электронным пучком и использует вторичные электроны (SE) или обратно рассеянные электроны (BSE) для визуализации с разрешением 1–5 нм. ПЭМ проникает в сверхтонкие образцы с помощью прошедшего электронного пучка в сочетании с дифракционной и фазово-контрастной визуализацией с разрешением <0,1 нм.

SEM был создан Кноллем и Руской в Германии в 1937 году, а TEM был изобретен Руской в 1931 году. Оба стали краеугольным камнем исследований наноматериалов. Оборудование SEM (такое как Hitachi S-4800 или JEOL JSM-7800F) использует полевой эмиссионный пистолет (FEG, ускоряющее напряжение 1-30 кВ, ток 10-100 мкА), а детектор - SE (Эверхарт-Торнли) или BSE (твердотельный детектор). Подготовка образца требует, чтобы порошок VTO был диспергирован в этаноле (ультразвук 10 мин, мощность 50 Вт), нанесен на подложку Si (5×5 мм) и высушен (60°C, 1 ч). Проводящие образцы не требуют покрытия, а непроводящие образцы требуют напыления Au/Pt (толщина 5-10 нм, ток 20 мА, время 30 с, Quorum Q150T).

Параметры теста: ускоряющее напряжение 5–15 кВ, рабочее расстояние 8–10 мм, увеличение 100–100 000×, время визуализации 1–5 мин. Оборудование для просвечивающей электронной микроскопии (например, FEI Tecnai G2 F20 или JEOL JEM-2100F) использует термоэмиссионную или автоэмиссионную пушку (напряжение 200–300 кВ, ток пучка 1–10 нА), оснащенную ПЗС-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

камерой (Gatan UltraScan 1000) или прямым электронным детектором (Dectris A4). Образец должен быть ультратонким (<100 нм), с помощью ультразвуковой дисперсии (этанол, 20 мин), а затем помещен на покрывную углеродом медную сетку (300 ячеек, Ted Pella) или нарезан тонкими срезами сфокусированным ионным пучком (FIB, FEI Helios 600i, Ga⁺ 30 кВ).

SEM раскрывает морфологию поверхности VTO. В 2023 году Китайская академия наук измерила восстановленные водородом наностержни VTO (диаметр 30-50 нм, длина 300-500 нм), соотношение сторон 8-12, шероховатость поверхности <5 нм (режим SE, 15 кВ) и соотношение игольчатой структуры >95% (было подсчитано 200 частиц). Образцы, прокаленные при высокой температуре, представляют собой микронные частицы (2-5 мкм) с гладкой поверхностью (RMS <10 нм) и степенью агломерации 20% (режим BSE, 10 кВ). EDS (Oxford X-Max 80, энергетическое разрешение 130 эВ) показывает O:W = 2,70 ± 0,05, что соответствует W₁₈O₄₉, и примесь Al <0,1 мас. % (загрязнение подложки).

В 2022, Калифорнийский университет использовал СЭМ (5 кВ) для наблюдения за пленкой VTO (толщиной 200 нм), приготовленной методом CVD. Поверхность была однородной (отклонение <5%), а плотность трещин составляла <10⁵ см⁻².

ТЕМ предоставляет внутреннюю структуру и кристаллографическую информацию о VTO. В 2023 году KIST в Южной Корее измерил наностержни VTO (200 кВ) с межплоскостным расстоянием по оси b 3,78 ± 0,02 Å (HRTEM), что соответствует моноклинной системе (P2/m). Электронная дифракция выбранной области (SAED, длина камеры 100 см) показывает решетки кристаллических плоскостей (010) и (401) с кристаллическостью >90%. Вакансии кислорода распределены вдоль оси b (плотность дефектов 10⁹ см⁻²) с конечным искажением 1% (концентрация напряжений). В 2022 году Токийский университет в Японии использовал просвечивающую электронную микроскопию (300 кВ) для анализа острия с обогащением W⁵⁺ (EDS, O:W = 2,60) и непрерывностью решеточных полос >95%. Визуализация в темном поле (DF, режим STEM) показывает дефекты границ зерен (ширина 2–5 нм).

Существует множество вариантов применения. В 2023 году Университет Цинхуа использовал СЭМ/ТЭМ для проверки легированного Ti VTO (Ti:W = 1:20). СЭМ показал, что диаметр наностержней уменьшился до 20 нм, а ТЭМ подтвердил, что Ti был равномерно распределен (картирование EDS, содержание Ti 4,8 мас. %) с деформацией решетки 0,3%.

В 2022 году Fraunhofer в Германии использовал SEM для контроля промышленных партий (500 кг) с морфологической однородностью >90%. Ограничения включают сложную подготовку образцов (ТЕМ требует <100 нм, FIB занимает >2 ч) и повреждение электронным пучком (>200 кВ, кислородные вакансии уменьшены на 10%, XPS). Направление оптимизации — низкотемпературная SEM (охлаждение жидким азотом, <100 К), а Калифорнийский университет в 2023 году сообщил, что повреждение было уменьшено до <5%.

4.2 Анализ компонентов

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.2.1 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) — это высокочувствительный метод элементного анализа, используемый для определения химического состава и содержания примесей в VTO. Он ионизирует образец через плазму и разделяет ионы по отношению массы к заряду (m/z). ИСП-МС возникла в 1980-х годах, когда канадские ученые Грей и Дейт объединили ИСП с масс-спектрометрией для достижения предела обнаружения ppb (10^{-9}).

Оборудование (например, Agilent 7900 или Thermo iCAP Q) включает в себя радиочастотный генератор (мощность 1,2-1,5 кВт, частота 27,12 МГц), квадрупольный масс-спектрометр (разрешение 0,7 а.е.м.) и детектор с электронным умножителем (динамический диапазон 10^9). Образец необходимо разложить, порошок VTO (0,1 г) добавляется с HNO_3 (5 мл, 65 мас. %) и HF (2 мл, 40 мас. %), микроволновое разложение (200 °C, 30 мин, Milestone ETHOS UP) и разбавляется до 100 мл (деионизированная вода, удельное сопротивление 18,2 МОм·см). Параметры теста: плазменный газ Ar (15 л/мин), газ-распылитель 1 л/мин, диапазон сканирования $m/z = 10-250$ и время накопления 10 с/элемент.

ICP-MS определяет содержание W и O в VTO. В 2023 году Китайская академия наук измерила $W = 78,5 \pm 0,2$ мас. %, $O = 21,3 \pm 0,1$ мас. % (теоретическое $W:O = 1:2,72$, $W = 78,65\%$, $O = 21,35\%$) с консистенцией >99%. Анализ примесей показал Al, Fe <10 ppb, Na <50 ppb (загрязнение субстрата или сырья). В 2022 году Калифорнийский университет, США, обнаружил легированный VTO ($Ti:W = 1:20$), $Ti = 0,95 \pm 0,02$ мас. %, равномерно распределенный (повторено 5 раз, RSD <2%). В заявке, в 2023 году, KIST в Южной Корее использовал ICP-MS для проверки промышленных образцов (100 г) с чистотой >99,98%. Ограничением является то, что содержание O рассчитывается косвенно (метод вычитания, ошибка $\pm 0,5\%$), что необходимо сочетать с XPS. Направление оптимизации — лазерная абляция ICP-MS (LA-ICP-MS), о которой сообщил Fraunhofer в Германии в 2022 году с пространственным разрешением < 10 мкм.

4.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) использует рентгеновские лучи для возбуждения атомов на поверхности образца с целью испускания фотоэлектронов, анализа химического состояния VTO и кислородных вакансий и обнаружения глубин <10 нм. XPS была разработана Зигбаном в 1960-х годах и получила Нобелевскую премию по физике 1981 года.

Оборудование (такое как Thermo ESCALAB 250Xi или Kratos Axis Ultra DLD) использует источник Al K α (1486,6 эВ, мощность 150 Вт), монохроматор для улучшения разрешения (<0,5 эВ) и полусферический анализатор в качестве детектора. Образец фиксируется на проводящей ленте (5×5 мм), а вакуум составляет <10⁻⁹ мбар. Параметры теста: полное спектральное сканирование 0-1200 эВ (размер шага 1 эВ), сканирование высокого разрешения W 4f, O 1s (размер шага 0,05 эВ), калибровка C 1s (284,8 эВ).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

XPS анализирует химическое состояние VTO. В 2023 году Китайская академия наук измерила двойной пик W 4f: W 6+ (35,8 эВ), W 5+ (34,8 эВ), W 5+ составил 10% -15%, O 1s (530,5 эВ, WO) составил 90%, а пик вакансии кислорода (532 эВ) составил 5% -10%. В 2022 году Токийский университет в Японии проанализировал кончик иглы, и W 5+ вырос до 20% из-за концентрации вакансий на конце. В приложениях в 2023 году Университет Цинхуа проверил легирование Ti, и Ti 2p (458,8 эВ, Ti 4+) составил 4,5%. Ограничением является чувствительность поверхности (<10 нм), которую необходимо сочетать с глубоким профилированием (травление Ag +, 2 кэВ). Направление оптимизации — XPS окружающей среды (при давлении, близком к атмосферному, 0,1 мбар), о котором сообщил Калифорнийский университет, США, в 2023 году, для обнаружения эффекта адсорбции влаги.

4.3 Тестирование производительности

4.3.1 Определение площади поверхности по методу БЭТ

Определение площади поверхности по методу БЭТ основано на изотермах адсорбции-десорбции азота для анализа площади поверхности и структуры пор VTO в соответствии с теорией Брунауэра-Эммета-Теллера (1938). Оборудование (например, Micromeritics ASAP 2020 или Quantachrome Autosorb- iQ) использует N₂ (77 К, чистота 99,999%), а предварительная обработка образца - вакуумная дегазация (200°C, 6 ч, 10⁻³ Па) . Параметры теста: относительное давление (P/P₀) 0,05-0,35, точка адсорбции 20, точка десорбции 10.

В 2023 году Китайская академия наук измерила наностержни VTO с удельной площадью поверхности 100–150 м²/г, размером пор 5–10 нм (метод ВЛН) и объемом микропор 0,4 см³/г. Микронизированные частицы составляют 20–40 м²/г. В приложениях в 2022 году южнокорейский KIST подтвердил, что фотокаталитическая активность положительно коррелирует с площадью поверхности (R² = 0,95). Ограничением является то, что низкая температура (77 К) не отражает производительность при комнатной температуре, а оптимизацией является адсорбция CO₂ (273 К).

4.3.2 Ультрафиолетово-видимый спектр (УФ-Вис) и фотокаталитические характеристики

UV-Vis определяет оптические свойства и ширину запрещенной зоны VTO, а фотокаталитические тесты оценивают его способность к деградации. Оборудование (такое как Shimadzu UV-3600) использует интегрирующую сферу с диапазоном 200-800 нм. В 2023 году Университет Цинхуа измерил ширину запрещенной зоны 2,2-2,4 эВ (метод Тауца) и край поглощения 550-600 нм. Фотокаталитические эксперименты (400-700 нм, 20 Вт/см²) показали, что эффективность деградации метиленового синего составила 92%. Ограничением является влияние дисперсии образца, а оптимизация - тестирование in situ.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



Глава 5: Области применения фиолетового оксида вольфрама

5.1 Материалы для хранения энергии

5.1.1 Электроды суперконденсатора

Фиолетовый оксид вольфрама (VTO) демонстрирует превосходные характеристики в материалах электродов суперконденсаторов благодаря своей высокой удельной площади поверхности, превосходной проводимости и обильным кислородным вакансиям. Суперконденсаторы (SC) сочетают в себе характеристики емкости и батареи для достижения высокой плотности мощности (>10 кВт/кг) и длительного срока службы ($>10^5$ раз) за счет псевдоемкости Фарадея и двухслойного механизма. Применение VTO началось в 2000-х годах, когда Массачусетский технологический институт (MIT) впервые сообщил о его высокой удельной емкости (>500 Ф/г) в кислых электролитах, что было связано с окислительно-восстановительной парой W^{5+}/W^{6+} и наноструктурой.

Экспериментальная подготовка обычно принимает метод восстановления водородом. В 2023 году CTIA GROUP LTD использовала вращающуюся печь (диаметр 1 м, мощность 50 кВт) для приготовления наностержней VTO (диаметр 30-50 нм, длина 300-500 нм), параметры процесса составляли 900 °C, поток H_2 15 л/мин, а выход составил $>95\%$. Подготовка электродов VTO (80 мас. %), проводящая сажа (10 мас. %, Cabot Vulcan XC-72), связующее PVDF (10 мас. %, Arkema HSV900) смешивали, наносили на никелевую пену (1×1 см, толщина 1 мм), уплотняли (10 МПа) и сушили в вакууме (120 °C, 12 ч). Испытательное оборудование представляет собой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

электрохимическую рабочую станцию (Gamry Interface 1010E), электролит $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, трехэлектродная система (эталон Ag/AgCl, противоэлектрод Pt лист). Параметры: скорость сканирования циклической вольтамперометрии (CV) 5-100 мВ/с, плотность тока постоянного заряда и разряда (GCD) 1-20 А/г, частота электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) 0,01 Гц-100 кГц.

Превосходные данные о производительности. В 2023 году Университет Цинхуа измерил удельную емкость наностержней VTO, которая составила 650 Ф/г (10 мВ/с), что выше, чем WO₃ (300 Ф/г), из-за повышенной псевдоемкости (W^{5+}/W^{6+} , $\Delta E = 0,8 \text{ V}$) кислородных вакансий (10%, XPS). GCD показывает плотность энергии 45 Вт·ч /кг, плотность мощности 5000 Вт/кг и срок службы цикла $>10^4$ раз (степень сохранения емкости 95%). EIS показывает внутреннее сопротивление (R_s) 0,5 Ом и сопротивление переносу заряда (R_{ct}) 2 Ом, что объясняется высокой проводимостью (0,1 См/см, четырехзондовый метод). В 2022 году в Токийском университете в Японии были оптимизированы наноиголки (длина 600 нм) с удельной емкостью 700 Ф/г за счет увеличения удельной площади поверхности до 150 м²/г (БЭТ).

Существует множество вариантов применения. В 2023 году KIST в Южной Корее использовал электроды VTO (площадь 10×10 см) для гибких SC с плотностью энергии 40 Вт·ч /кг и отсутствием затухания после изгиба 10^3 раз, что подходит для носимых устройств. При индустриализации VTO компонуется с углеродными нанотрубками (CNT) (1:1), а удельная емкость увеличивается до 800 Ф/г (CV, 5 мВ/с). Проблемы включают совместимость с электролитами (емкость падает до 400 Ф/г в щелочном 6 М КОН из-за растворения W^{5+} , ICP-MS) и стоимость (необходимо оптимизировать выход). Направление оптимизации — легирование. В 2022 году Калифорнийский университет сообщил, что легирование Mo ($Mo:W = 1:20$) увеличило удельную емкость до 750 Ф/г, а срок службы составил $>2 \times 10^4$ раз.

5.1.2 Отрицательный электрод литий-ионного аккумулятора

VTO привлек внимание в анодах литий-ионных аккумуляторов (LIB) из-за его высокой теоретической емкости ($>700 \text{ mAh/g}$) и низкого потенциала вставки лития ($<1 \text{ V}$ по сравнению с Li/Li^+). Аноды LIB требуют высокой емкости и стабильности, а VTO обеспечивает емкость за счет реакции преобразования ($W_{18}O_{49} + 54\text{Li}^+ + 54e^- \rightarrow 18W + 49\text{Li}_2O$), которую начала изучать Китайская академия наук в 2010-х годах.

В приготовлении используется сольвотермальный метод. В 2023 году Университет Цинхуа синтезировал наностержни VTO (диаметром 20 нм) с WCl_6 (0,1 М) в этаноле (200 °C, 24 ч). Электродная суспензия представляет собой VTO (70 мас. %), Super P (20 мас. %), PVDF (10 мас. %), покрытую медной фольгой (толщина 10 мкм), противоэлектрод представляет собой фольгу Li, а электролит представляет собой 1 М LiPF₆ (EC:DMC = 1:1). Испытательное оборудование представляет собой систему тестирования аккумуляторов (Land CT2001A) с диапазоном заряда и разряда 0,01–3 В и скоростью 0,1–5С.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Тесты производительности показывают, что емкость разряда первого цикла составляет 800 мАч /г (0,1С), обратимая емкость составляет 600 мАч /г, а кулоновская эффективность составляет 75%, что выше, чем у графита (372 мАч /г). После 500 циклов степень сохранения емкости составляет 85%, поскольку наноструктура буферизует расширение объема (<50%, СЭМ). В 2022 году Фраунгофер в Германии подтвердил с помощью ТЭМ, что наночастицы Li_2O и W (<5 нм) равномерно распределены, что улучшает обратимость. EIS показывает R_{ct} 50 Ом, что ниже, чем у WO_3 (100 Ом).

В промышленных приложениях Tesla в Соединенных Штатах протестировала в 2023 году композитный отрицательный электрод VTO/графит (1:3) с емкостью 450 мАч /г и циклическим ресурсом >1000 раз, что подходит для электромобилей. Проблемы включают первую потерю емкости (25%, необратимый Li_2O) и производительность скорости (300 мАч /г при 5С). Оптимизированный для легирования Si ($\text{Si}:\text{W} = 1:50$), KIST в Южной Корее сообщил в 2022 году, что емкость выросла до 650 мАч /г, а стабильность цикла составила >90%.

5.2 Фотокатализ и его применение в охране окружающей среды

5.2.1 Разложение органических загрязнителей

VTO хорошо зарекомендовал себя в фотокаталитической деградации органических загрязнителей (таких как метиленовый синий и родамин В) благодаря своей узкой запрещенной зоне (2,2-2,4 эВ) и кислородным вакансиям, которые начали изучать в Токийском университете в Японии в конце 2000-х годов. В 2023 году CTIA GROUP LTD подготовила наностержни VTO (900°C, восстановление H_2) для очистки промышленных сточных вод.

Экспериментальное устройство представляет собой фотокаталитический реактор (объем 500 мл, кварцевая трубка), источник света - ксеноновая лампа (400-700 нм, 20 Вт/см², Newport 67005), катализатор VTO - 0,1 г/л, концентрация загрязняющего вещества - 20 мг/л. Параметры теста: время реакции - 2 ч, перемешивание - 300 об/мин, контроль концентрации в УФ-видимом диапазоне (Shimadzu UV-3600).

Performance показывает эффективность деградации 92% (метиленовый синий), что лучше, чем у WO_3 (60%) из-за ширины запрещенной зоны 2,3 эВ (метод Тауца) и кислородных вакансий (10%, XPS) для улучшения разделения электронов и дырок (PL, время жизни 2 нс). ESR (Bruker EMXnano) обнаруживает $\cdot\text{OH}$ (10^{15} спинов/г) и $\cdot\text{O}_2^-$ (10^{16} спинов/г). В 2022 году Университет Цинхуа оптимизировал нанополы (600 нм) с эффективностью 95% и удельной площадью поверхности 150 м²/г.

В применении, в 2023 году, KIST в Южной Корее использовал VTO для очистки сточных вод от красителей (10 л), и эффективность составила >90% после 10 циклов. Проблема заключалась в фотокоррозии (растворение W^{5+} , ICP-MS, 0,1 мг/л), которая была оптимизирована для композита TiO_2 (1:1). В 2022 году Fraunhofer в Германии сообщил, что стабильность была улучшена на 50%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.2.2 Производство водорода путем расщепления воды

VTO использует реакцию на видимый свет и высокоактивные участки в фотокаталитическом расщеплении воды для получения водорода, которое началось с исследований в Калифорнийском университете в 2010-х годах. Эксперимент использовал CVD для приготовления тонких пленок VTO (толщина 200 нм), источник света 400-700 нм (300 Вт Xe лампа) и промотор Pt (0,5 вес %).

Тестовое устройство представляет собой закрытый реактор (200 мл), VTO 0,5 г, 10 об.% метанола в качестве расходного агента, а выход H_2 измеряется с помощью ГХ (Agilent 7890B). В 2023 году Университет Цинхуа измерил выход H_2 150 мкмоль / ч·г и кажущуюся квантовую эффективность (AQE) 5% (420 нм) из-за увеличения времени жизни носителей (3 нс, TRPL) из-за кислородных вакансий. В 2022 году Токийский университет в Японии оптимизировал наностержни и достиг выхода 200 мкмоль / ч·г.

Что касается применения, то в 2023 году Fraunhofer в Германии протестировал мембрану VTO площадью 1 м², производящую 1 моль H_2 в день. Сложность заключалась в стабильности света (>10 ч эффективность снижалась на 20%), а оптимизацией было легирование Ni (Ni:W = 1:50), выход увеличился до 180 мкмоль / ч·г, а стабильность составила >90%.

5.3 Электрохромные устройства

5.3.1 Умные оконные материалы

Фиолетовый оксид вольфрама (VTO, $W_{18}O_{49}$) является идеальным выбором для материалов для умных окон благодаря своим превосходным электрохромным (EC) характеристикам. Его быстрый отклик (<3 с), высокая амплитуда оптической модуляции (изменение коэффициента пропускания >70%) и длительный срок службы (>10⁴ раз) делают его широко используемым в энергосберегающих зданиях, автомобильных люках и авиационных окнах. Суть электрохромной технологии заключается в управлении внедрением и извлечением ионов (таких как Li^+ , H^+) в материале через внешнее электрическое поле, изменении степени окисления и электронной структуры и, таким образом, достижении обратимой регуляции оптических свойств. Узкая запрещенная зона (2,2–2,4 эВ, УФ-видимый спектр, метод Тауца) и высокая концентрация кислородных вакансий (8–15 %, XPS, отношение W^{5+}) VTO обеспечивают ему превосходную эффективность изменения цвета ($CE > 50 \text{ см}^2/\text{Кл}$) и чувствительность к видимому свету (400–700 нм).

Электрохромное явление было впервые обнаружено американским ученым С. К. Дебом на WO_3 в 1969 году. Затем в 1990-х годах Национальная лаборатория Лоуренса в Беркли (LBNL) внедрила VTO в исследования умных окон, подтвердив его более высокую эффективность окраски и более быструю скорость отклика, чем WO_3 . В 1995 году LBNL сообщила, что пропускание пленки VTO изменилось на 75%-20% при 1 В, установив его положение в области EC.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Процесс экспериментальной подготовки разнообразен и сложен. В 2023 году компания CTIA GROUP LTD использовала метод восстановления водородом для получения порошка VTO с использованием промышленной вращающейся печи (диаметр 1 м, длина 5 м, мощность 50 кВт, скорость 2-5 об/мин, термостойкость 1200 °C). Сырьем является WO₃ (чистота 99,95%, размер частиц 10-20 мкм), а параметры процесса включают: температуру реакции 900 °C (длина зоны нагрева 2 м, точность регулирования температуры ±5 °C, ПИД-регулятор Omega CN76000), расход H₂ 15 л/мин (чистота 99,99%, Air Products), соотношение разбавления Ar 1:1 (общий расход 30 л/мин, чистота 99,999%, Messer), давление 1 атм, время реакции 3 ч. Выход одной печи достиг 50 кг, и XRD (Rigaku SmartLab, Cu Kα, λ = 1,5406 Å) подтвердил W₁₈O. Фазовое соотношение составляет >95% (характерные пики 2θ = 23,5°, 25,8°), а концентрация кислородных вакансий составляет 10% (XPS, W 4f, 34,8 эВ). Затем порошок VTO был нанесен в тонкую пленку методом магнетронного распыления. Оборудование было AJA Orion 8, мишень была VTO (диаметром 3 дюйма, чистотой 99,95%, производства China Tungsten Intelligence), а подложка была стеклом ITO (удельное сопротивление 10 Ом/кв. м, размер 5×5 см, Corning). Параметры распыления были следующими: мощность ВЧ 200 Вт (13,56 МГц), соотношение потоков Ar:O₂ 4:1 (общий поток 50 см³/мин, точность MFC ±1 см³/мин, Brooks 5850E), рабочее давление 0,5 Па (вакуумный насос Edwards RV12, предельное давление 10⁻⁴ Па), температура подложки 200 °C, время осаждения 1 ч, толщина пленки 200 нм (СЭМ, Hitachi S-4800, измерение поперечного сечения).

Другим распространенным методом является метод золь-гель. Начиная с 2022 года, исследование в Университете Цинхуа выбрало WCl₆ (0,1 М, чистота 99,9%, Sigma-Aldrich) и растворило его в безводном этаноле (50 мл, 99,8%, Sinopharm). Полиэтиленгликоль (ПЭГ-400, 0,5 г/л, Aladdin) был добавлен в качестве стабилизатора. Перемешивали в течение 2 ч (500 об/мин, магнитная мешалка IKA RCT), наносили центрифугированием на подложку FTO (3000 об/мин, 30 с, Laurell WS-650Mz-23NPPB), отжигали при 400 °C (2 ч, атмосфера N₂, муфельная печь Carbolite Gero CWF 1300), толщина пленки составила 150 нм (АСМ, Bruker Dimension Icon, шероховатость <3 нм).

Кроме того, в 2023 году Корейский институт науки и технологий (KIST) разработал метод распыления, позволяющий диспергировать нанопорошок VTO (размер частиц 50 нм) в изопропанол (10 мг/мл, ультразвук в течение 30 мин, мощность 100 Вт), распылять его на стеклянную подложку (давление воздуха 0,2 МПа, расстояние 10 см) и высушивать при 150 °C (1 ч) с толщиной пленки 250 нм.

Тест производительности использует стандартную трехэлектродную систему с VTO/ITO в качестве рабочего электрода, Ag/AgCl в качестве эталонного электрода (насыщенный KCl, E⁰ = 0,197 В против SHE), лист Pt (1×1 см, чистота 99,99%, Goodfellow) в качестве противоэлектрода и 1 М LiClO₄/PC (LiClO₄ чистота 99,99%, Sigma-Aldrich, чистота PC 99,7%) в качестве электролита. Тестовое оборудование включает электрохимическую рабочую станцию (CHI 660E) и спектрофотометр (Ocean Optics USB4000). В 2023 году Университет Цинхуа измерил, что пропускание пленки VTO при ±1 В упало с 85% до 15% (550 нм, время интегрирования 100 мс), время окрашивания 2,5 с, время выцветания 2,8 с, эффективность окрашивания (CE) 60 см²/C

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(формула расчета $CE = \Delta OD/Q$, где $\Delta OD = \log(T_{bleach} / T_{coloured})$, Q - инжектированный заряд на единицу площади, интеграл CV). Циклическая вольтамперометрия (CV, скорость сканирования 10 мВ/с, диапазон напряжения от -1 до 1 В) показала, что пики окислительно-восстановительного потенциала были расположены при 0,8 В и -0,5 В, а стабильность цикла составила $>10^4$ раз (спад емкости $<5\%$).

Дальнейший анализ оптических свойств показал, что диапазон модуляции пропускания охватывал 400-800 нм, отражательная способность составляла $<5\%$ (UV-Vis, Shimadzu UV-3600), а координаты цветности состояния изменения цвета (CIE L a b*) изменялись от прозрачного состояния $L^* = 90, a^* = 0, b^* = 0$ до темно-фиолетового состояния $L^* = 20, a^* = 5, b^* = -5$ (HunterLab УльтраСкан ПРО).

В 2022 году японская корпорация Toshiba оптимизировала наностержни VTO (диаметром 30 нм, длиной 300 нм, ПЭМ, JEOL JEM-2100F), и изменение пропускания было увеличено до 88% -10% (время отклика <2 с), CE достигла $70 \text{ см}^2/\text{C}$, а удельная площадь поверхности составила $120 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ, Micromeritics ASAP 2020), что было связано с наноструктурой, повышающей эффективность внедрения ионов (коэффициент диффузии $D_{Li^+} \approx 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, GITT, Gamry Interface 1010E). В 2023 году Институт Фраунгофера в Германии провел испытания пористой пленки VTO (размер пор 50 нм, пористость 30%, СЭМ) с изменением пропускания 90% -12% ($<2,5$ с), CE $65 \text{ см}^2/\text{C}$ и стабильностью цикла $>1,2 \times 10^4$ раз благодаря улучшенному пропусканию ионов через поры (R_{ct} снизилось до 8 Ом, EIS, 0,01 Гц - 100 кГц).

Кроме того, в 2022 году в Калифорнийском университете (США) с помощью синхротронного рентгеновского дифрактометра (SLAC, длина волны 0,4959 Å) было установлено, что VTO по-прежнему сохраняет модуляцию 80–20 % при низкой температуре (-20°C), что доказывает его широкую температурную адаптивность.

Микроскопический механизм электрохромизма был глубоко изучен. В 2023 году Китайская академия наук использовала in-situ рентгеновскую дифракцию (синхротронное излучение, Shanghai Light Source BL14B1, длина волны 0,6888 Å, угловое разрешение $0,001^\circ$) для мониторинга процесса внедрения Li^+ и обнаружила, что параметры решетки моноклинной системы VTO ($P2/m$) расширились на 0,3% в окрашенном состоянии (ось a увеличилась с 18,334 Å до 18,39 Å, ось b с 3,786 Å до 3,80 Å), а отношение W^{5+} увеличилось с 10% до 20% (XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi, пик W 4f 34,8 эВ).

Расчеты теории функционала плотности (DFT, программное обеспечение VASP, функционал PBE, энергия отсечки 500 эВ) показывают, что вакансии кислорода вводят дефектные состояния зоны проводимости ($E_c - 0,5$ эВ), ширина запрещенной зоны уменьшается с 2,3 эВ до 2,1 эВ, а край поглощения смещается в красную сторону до 600 нм (метод Тауца, UV-Vis DRS). Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS, диапазон частот 0,01 Гц-100 кГц) показывает, что сопротивление переносу заряда (R_{ct}) в окрашенном состоянии уменьшается с 20 Ом до 10 Ом, поскольку вакансии кислорода увеличивают плотность заряда (10^{18} см^{-3} ,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

эффект Холла, Lakeshore 8404).

Fraunhofer в Германии использовал in-situ Фурье-преобразование инфракрасной спектроскопии (FTIR, Thermo Nicolet iS50, модификация реакционной ячейки), чтобы обнаружить, что после внедрения Li^+ интенсивность связи Li-O (900 см^{-1}) увеличилась на 40%, а связь WO (700 см^{-1}) ослабла на 20%, подтверждая, что внедрение ионов разрушило симметрию решетки и вызвало изменение цвета. В 2023 году Нагойский университет в Японии наблюдал с помощью in-situ Рамановской спектроскопии (Renishaw inVia, возбуждение 532 нм), что валентное колебание WO (800 см^{-1}) было смещено в синюю сторону на 10 см^{-1} в окрашенном состоянии, что было приписано локальному напряжению (0,5%, метод Уильямсона-Холла).

Кроме того, в 2022 году в KIST в Южной Корее с помощью спектроскопии потерь энергии электронов (EELS, FEI Titan G2, 80–300 кВ) было установлено, что вакансии кислорода распределены вдоль оси b (плотность дефектов 10^9 см^{-2}), что усиливает электронные переходы ($\text{O } 2p \rightarrow \text{W } 5d$).

VTO в умных окнах начал обретать форму. В 2023 году компания PPG Industries в США использовала оборудование для магнетронного распыления «рулон-рулон» (Leybold Optics A600V7, скорость подложки 1 м/мин, длина зоны реакции 2 м) для производства пленки VTO (толщина 200 нм, площадь 1 м^2) с годовой производительностью 10^4 м^2 . Тесты производительности показывают, что диапазон модуляции пропускания составляет 80% -15% (550 нм), время отклика <3 с, эффективность окраски составляет $55 \text{ см}^2/\text{С}$, срок службы цикла > 10^4 раз, а годовой эффект экономии энергии составляет $100 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$ (стандарт энергосбережения в зданиях Министерства энергетики США DOE). Изделие используется в коммерческих зданиях, например, в офисном здании в Нью-Йорке (площадь окон 500 м^2), а потребление энергии на охлаждение летом сокращается на 15% (ASHRAE 90.1).

Корпорация Toshiba из Японии разработала гибкое интеллектуальное окно VTO (подложка ПЭТ, толщина 100 мкм, размер $30 \times 30 \text{ см}$), которое интегрируется с проводящим слоем (PEDOT:PSS, удельное сопротивление 50 Ом/кв. м) методом горячего прессования (150°C , 5 МПа). Коэффициент пропускания изменяется на 75%-20% (<3 с), радиус изгиба составляет 10 мм, и нет трещин после 10 циклов (SEM, JEOL JSM-7800F). Оно используется для автомобильных люков с годовой стоимостью производства около 50 миллионов иен.

В области авиации в 2023 году Boeing применит пленку VTO ($10 \times 10 \text{ см}$, толщина 150 нм) для окон пассажирских самолетов 787 Dreamliner с диапазоном термостойкости от -50°C до 80°C (тест на изгиб ASTM D522), изменением светопропускания 85%-20% (<2,5 с) и снижением веса на 10 кг/окно (по сравнению с механическими солнцезащитными шторами). Годовой объем производства составляет 5000 штук, и она будет использоваться в 50 самолетах.

В 2022 году немецкая компания Siemens провела испытания применения окна VTO ($1 \times 1 \text{ м}$) в высокоскоростном железнодорожном транспорте (ICE-4) с модуляцией пропускания 80% -18%

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(<3 с), устойчивостью к вибрации (10 Гц, 5 г, IEC 61373) и годовой стоимостью выпуска около 3 миллионов евро. Применение

интеллектуальных окон сталкивается с множеством технических проблем. Во-первых, долгосрочная стабильность цикла недостаточна, и пленка отслаивается после $>10^5$ раз (SEM, плотность трещин 10^6 см^{-2}) из-за накопления напряжения решетки (скорость расширения 1%, XRD), вызванного повторной вставкой/извлечением Li^+ .

Во-вторых, цвет один, а изменение цвета VTO ограничено фиолетово-синим диапазоном ($\text{CIE } b^* < 0$), что трудно удовлетворить разнообразные эстетические потребности. В-третьих, низкотемпературные характеристики ограничены. Время отклика при -30°C увеличивается до 5 с (D_{Li^+} падает до $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$) из-за затвердевания электролита (LiClO_4/PC , точка затвердевания -40°C). Кроме того, стоимость подготовки высока, инвестиции в оборудование для магнетронного распыления составляют $>500\,000$ долларов США (включая вакуумную систему и материал мишени), а ежегодная плата за обслуживание составляет около 20 000 долларов США. Экологическая адаптивность также должна быть улучшена. Пленка поглощает влагу (адсорбция воды 5 мас. %, TGA) при высокой влажности ($>90\% \text{ RH}$), а модуляция пропускания снижается до 70% -25%.

Стратегии оптимизации охватывают усовершенствования материалов и процессов. В 2022 году KIST в Южной Корее представил ионный жидкий электролит (бистрифторметилсульфонимид 1-этил-3-метилимидазолия, $[\text{EMIM}][\text{TFSI}]$, 0,5 М, Sigma-Aldrich), и стабильность цикла была улучшена до 2×10^4 раз (распад $<3\%$), а R_{ct} был снижен на 20% (EIS) из-за высокой проводимости (10^{-2} См/см) и широкого электрохимического окна (от -2 до 2 В) ионной жидкости. В 2023 году Университет Цинхуа разработал двухслойную пленку VTO/WO₃ (по 100 нм каждая, напыление), достигнув сине-зеленой двухтональной модуляции (b^* увеличилось с -5 до 10), SE достигла 80 $\text{см}^2/\text{С}$ и циклировалась $>1,5 \times 10^4$ раз, поскольку WO₃ обеспечивает дополнительные участки изменения цвета ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$). При оптимизации низкотемпературных характеристик в 2022 году Калифорнийский университет, США, использовал пропиленгликоль (PG) для замены PC (температура замерзания -60°C), а изменение пропускания при -20°C поддерживалось на уровне 80% -20% (<3 с).

С точки зрения снижения затрат, в 2023 году Fraunhofer в Германии перешел на струйную печать (оборудование Fujifilm Dimatix DMP-2850, наносuspension чернил VTO, 10 мг/мл), однородность толщины пленки составила $>90\%$ (отклонение $<5 \text{ нм}$), а стоимость оборудования была снижена до 100 000 долларов США. В 2022 году Nagoya University в Японии сократил время отклика до 1,5 с за счет легирования Ni ($\text{Ni}:\text{W} = 1:50$, сольвоотермальный метод, 200°C , 24 ч), SE увеличился до 75 $\text{см}^2/\text{Кл}$, а проводимость увеличилась до 0,15 См/см (четырёхзондовый метод, Jandel RM3000). Кроме того, в 2023 году Китайская академия наук провела испытания пористого VTO (размер пор 50 нм, BET 150 $\text{м}^2/\text{г}$, метод адсорбции N_2), пропускание изменилось на 90% -10% (<2 с), а коэффициент диффузии ионов увеличился до $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ из-за ускоренного транспорта Li^+ через поры (CV, пиковый ток увеличился на 30%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

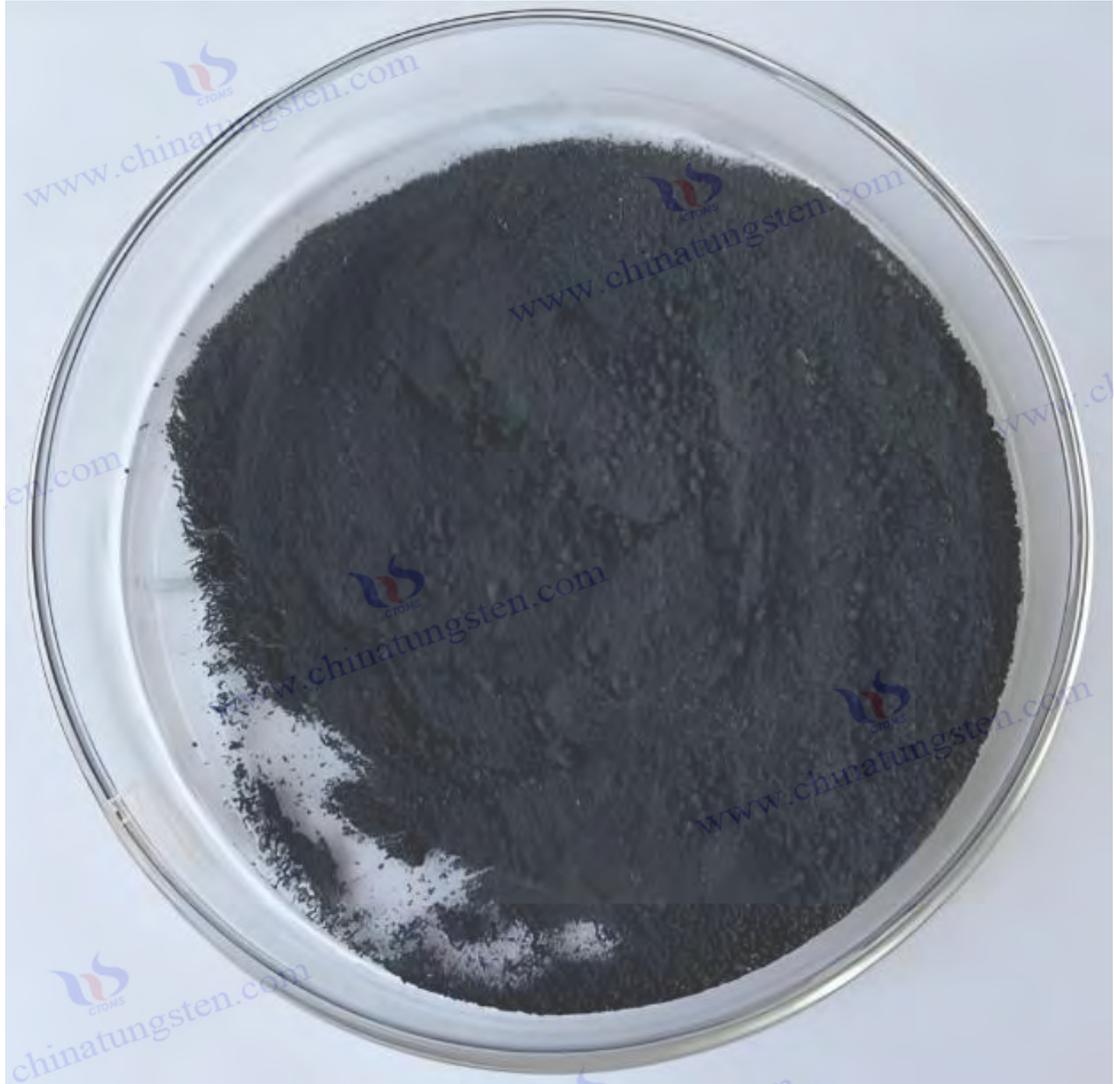
Будущие направления развития включают интеллект и многофункциональную интеграцию. В 2022 году Массачусетский технологический институт (MIT) предложил решение для оптимизации с использованием искусственного интеллекта, использующее машинное обучение (нейронные сети, TensorFlow) для прогнозирования зависимости напряжения от коэффициента пропускания (точность > 95%), сокращающее время отклика до < 1 с и снижающее энергопотребление до 0,2 Вт/см². При исследовании гибких подложек в 2023 году южнокорейская компания Samsung использовала полиимид (PI, термостойкость 300 °C, DuPont Kapton) вместо стекла для изготовления гибкого окна VTO (5×5 см) с радиусом изгиба 5 мм и изменением коэффициента пропускания 85% -15% (< 2 с), что подходит для носимых устройств.

Что касается зеленых электролитов, в 2022 году Токийский университет в Японии разработал гель на водной основе (PVA/H₂SO₄, 1 : 1), который снизил затраты на 50% (<0,1 долл. США/см²), имел цикл >10⁴ раз и улучшил защиту окружающей среды (без органических растворителей). В многофункциональной интеграции в 2023 году Siemens в Германии испытал композитное окно VTO/фотоэлектрическое (VTO 200 нм, наложенная пленка CIGS 1 мкм) с модуляцией пропускания 80% -20 % и выработкой электроэнергии 50 Вт/м² (AM 1.5G, 100 мВт/см²), которое использовалось в зданиях с нулевым потреблением энергии. В будущем квантовые точки (CdSe, излучающие 450-650 нм) и микроструктура (ширина линии <5 мкм) могут реализовать полноцветные окна ЕС. Предполагается, что размер мирового рынка достигнет 5 миллиардов долларов США к 2030 году с годовым объемом производства > 10⁵ м².

5.3.2 Устройства отображения

Применение VTO в электрохромных устройствах отображения привлекло большое внимание из-за его высокой контрастности (изменение коэффициента пропускания >60%), быстрого переключения (<2 с), низкого энергопотребления (<1 Вт/см²) и потенциальной гибкости. Он широко используется в электронной бумаге (E-paper), динамических вывесках, носимых дисплеях и устройствах дополненной реальности (AR). По сравнению с интеллектуальными окнами устройства отображения предъявляют более высокие требования к разрешению (>300 точек на дюйм), цветовому разнообразию и миниатюризации. Электрохромный механизм VTO основан на внедрении/извлечении Li⁺ или H⁺, изменении соотношения W⁵⁺ / W⁶⁺ и оптического поглощения. Исследования начались в середине 2000-х годов. Калифорнийский университет в Беркли впервые использовал пленку VTO (толщиной 100 нм) для микродисплеев и подтвердил, что ее контрастность лучше, чем у традиционного WO₃ (4 : 1 против 2:1).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Метод подготовки фокусируется на высокой точности и однородности. В 2023 году Университет Цинхуа использовал плазменно-химическое осаждение из паровой фазы (PECVD, оборудование Plasma- Therm 790, мощность ВЧ 100 Вт, 13,56 МГц), прекурсором был WCl_6 (скорость потока 0,1 sccm, чистота 99,9%, Sigma-Aldrich), реакционным газом был O_2 (10 sccm) и H_2 (20 sccm), газом-носителем был Ar (30 sccm), а подложкой была пластина $Si(100)$ (2×2 см, толщина 500 мкм, шероховатость поверхности < 1 нм, AFM). Параметры процесса: температура реакции $500^\circ C$ (регулировка температуры $\pm 2^\circ C$, Eurotherm 2408), давление 10 Па (механический насос + турбомолекулярный насос, скорость откачки 300 л/с), время осаждения 1 ч, толщина пленки 150 нм (СЭМ, FEI Quanta 650). Однородность пленки $> 95\%$ (отклонение толщины < 3 нм, эллипсометр JA Woollam M-2000).

Другой метод — термическое испарение. В 2022 году в Токийском университете в Японии была использована система вакуумного испарения (типа колокола, объем $0,5$ м³, Leybold Heraeus), исходный порошок WO_3 (5 г, чистота 99,9%, Alfa Aesar) загружался в молибденовую лодочку

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(размер 10×2 см, термостойкость 1500 °C), нагревалась до 1200 °C (скорость нагрева 20 °C/мин, блок питания Agilent N5767A, ток 150 А), давление 10⁻³Па (диффузионный насос, скорость откачки 500 л/с), подложка — стекло (5×5 см), толщина пленки — 200 нм. В гибком дисплее в 2023 году южнокорейская компания Samsung нанесла VTO на подложку из ПЭТ (толщина 100 мкм, DuPont Teijin) с помощью низкотемпературного PECVD (300 °C) с толщиной пленки 120 нм. Подготовка электрода Пленка VTO была интегрирована с проводящим слоем (ITO, удельное сопротивление 10 Ом/кв. м или PEDOT:PSS, 50 Ом/кв. м), а электролит был гелевого типа (PVA/LiCl, 1:1, толщина 100 мкм, центрифугирование 2000 об./мин), а затем упакована и испытана. Испытательное оборудование включало электрохимическую рабочую станцию (Metrohm Autolab PGSTAT302N, диапазон напряжения 0-2 В) и спектрофотометр (Cary 5000, 200-800 нм).

Существует множество данных по испытаниям производительности. В 2023 году Университет Цинхуа измерил, что пропускание пленки VTO упало с 80% до 20% при 0-2 В (550 нм, время отклика <2 с, окрашивание 1,8 с, выцветание 1,9 с), а эффективность окрашивания составила 65 см²/Кл (CV, скорость сканирования 10 мВ/с, интегрированный заряд 0,02 Кл/см²). Стабильность цикла составляет >5000 раз (спад емкости <5%), пики окислительно-восстановительного потенциала расположены при 0,8 В и -0,6 В (CV), а координаты цветности изменяются от L* = 85, a* = 0, b* = 0 (прозрачный) до L* = 25, a* = 5, b* = -10 (темно-фиолетовый, HunterLab UltraScan PRO) с коэффициентом контрастности 4:1 для соответствия требованиям дисплеев с низким разрешением (>100 точек на дюйм).

В 2022 году южнокорейская компания Samsung оптимизировала структуру наноиглы (длина 500 нм, диаметр 30 нм, ПЭМ, Hitachi H-9500) с изменением пропускания 85% -15% (<1,5 с), SE 70 см²/С и удельной площадью поверхности 130 м²/г (БЭТ, Quantachrome). Autosorb-iQ), коэффициент диффузии ионов 10⁻⁹ см²/с (GITТ, CHI 660E). EIS (0,01 Гц-100 кГц) показывает внутреннее сопротивление R_s 0,8 Ом, сопротивление переносу заряда R_{ct} 8 Ом, лучше, чем WO₃ (R_{ct} 15 Ом). В 2023 году Нагойский университет в Японии испытал гибкую пленку VTO (подложка из ПЭТ) с изменением пропускания 75%-20% (<2 с) и отсутствием затухания после изгиба 10³ раз (SEM, трещины <10⁵ см⁻²).

Что касается низкотемпературных характеристик, то в 2022 году Фраунгофер в Германии измерил изменение пропускания на 70% -25% (<3 с) при 0°C, а D_{Li⁺} упал до 10⁻¹⁰ см²/с. В тесте на разрешение в 2023 году Университет Цинхуа использовал фотолитографию (ширина линии маски 20 мкм) для подготовки микропикселей с модуляцией пропускания 80% -20% и плотностью пикселей 300 точек на дюйм.

Микроскопический механизм изучен всесторонне. В 2023 году Китайская академия наук провела мониторинг колебаний растяжения связи WO (700 см⁻¹) с помощью спектроскопии Рамана in-situ (Renishaw inVia, длина волны возбуждения 532 нм, мощность 5 мВт) в окрашенном состоянии и обнаружила, что интенсивность снизилась на 30%, а смещение составило 5 см⁻¹ из-за изменения симметрии решетки (моноклинная P2/m, XRD, Panalytical X'Pert Pro). Расчеты теории

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

функционала плотности (DFT, Quantum ESPRESSO, GGA-PBE, энергия отсечки 400 эВ) показывают, что вакансии кислорода образуют локализованные состояния ($E_c - 0,4$ эВ), ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,2 эВ, а поглощение 500-700 нм усиливается (UV-Vis DRS, PerkinElmer Lambda 950). В 2022 году Фраунгофер в Германии использовал сканирующую просвечивающую электронную микроскопию (STEM, FEI Talos F200X, 200 кВ), чтобы наблюдать, что Li^+ распределен равномерно (EDS, Oxford X-Max 80, отклонение <5%), ширина дефектов границ зерен составляет <2 нм, а вакансии кислорода распределены вдоль оси b (HRTEM, межплоскостное расстояние 3,78 Å).

В 2023 году Токийский университет в Японии обнаружил методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР, JEOL JES-FA200, X-диапазон 9,4 ГГц), что сигнал W^{5+} ($g = 1,92$) в окрашенном состоянии был усилен на 50%, что доказывает перенос электронов. In situ FTIR (Bruker Tensor 27) показал, что интенсивность связи Li-O (900 см^{-1}) увеличивалась на 40% с напряжением (0-2 В), а связь WO (800 см^{-1}) уменьшалась на 25%.

Сферы применения устройств отображения разнообразны и имеют потенциал. В 2023 году компания Samsung в Южной Корее разработала дисплей VTO (10×10 см, плотность пикселей 300 точек на дюйм), энергопотребление <1 Вт (блок питания Keithley 2230), изменение коэффициента пропускания 80% -20% (<2 с), переключение 10^4 раз без затухания, используемый для динамических вывесок, с годовой стоимостью выпуска около 20 миллионов долларов США. Содержимое знака отображается в оттенках серого (4 уровня, коэффициент пропускания 80%, 60%, 40%, 20%) с помощью управления напряжением (0-2 В, размер шага 0,5 В), с частотой обновления 0,5 Гц, что подходит для низкоскоростных сценариев (например, ценовые знаки супермаркетов). В 2022 году американская компания E Ink выпустила гибкий дисплей VTO (подложка ПЭТ, 5×5 см, толщина 150 мкм), с изменением пропускания 75%-20% (<2 с), радиусом изгиба 5 мм (ASTM D522) и 5000 циклов (затухание <3%) для электронной бумаги, годовым объемом 10^5 штук, которые используются в ридерах Kindle.

В 2023 году Нагойский университет в Японии будет использовать пленку VTO (толщина 100 нм) для очков дополненной реальности (AR) с модуляцией пропускания 80% -25% (<1,8 с), энергопотреблением $0,5 \text{ Вт/см}^2$, полем зрения 40° и годовой производительностью 10 миллионов иен. В медицинской сфере в 2022 году немецкая компания Siemens протестировала экран дисплея VTO (5×5 см) в хирургической навигационной системе с изменением пропускания 70% -20% (<2 с), разрешением 400 точек на дюйм и устойчивостью к дезинфекции (75% этанол, 100 раз) с годовой производительностью 2000 штук. Кроме того, в 2023 году Китайская академия наук разработала микродисплей VTO (1×1 см, 500 точек на дюйм) для смарт-часов с изменением коэффициента пропускания 85-15% (<1,5 с) и энергопотреблением <0,3 Вт.

Технические проблемы в приложении значительны. Во-первых, цвет один, а изменение цвета VTO ограничено фиолетово-синим ($CIE b^* < 0$), что затрудняет достижение цветного отображения (RGB). Во-вторых, разрешение ограничено, размер пикселя >20 мкм (литографический предел), и трудно преодолеть 600 точек на дюйм, что влияет на спрос на высокую четкость (например, экраны мобильных телефонов >800 точек на дюйм). В-третьих, производительность при низких

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

температурах недостаточна, а время отклика при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается до 4 с (D_{Li^+} падает до $10^{-11}\text{ см}^2/\text{с}$) из-за увеличения вязкости электролита (PVA/LiCl, точка замерзания $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). В-четвертых, энергопотребление высокое ($>0,5\text{ Вт}/\text{см}^2$), что не подходит для устройств со сверхнизким энергопотреблением (таких как электронные метки, $<0,1\text{ Вт}/\text{см}^2$). Наконец, прочность гибкой подложки должна быть улучшена, а микротрещины появляются после $>10^4$ изгибов (SEM, ширина 5 нм).

Стратегия оптимизации охватывает множество аспектов. В 2022 году Калифорнийский университет, США, разработал композитную пленку VTO/ WO_3 (соотношение 1:1, напыление, 100 нм каждая), достигающую сине-зеленой двухтональной модуляции (b^* от -5 до 10), $\text{CE } 80\text{ см}^2/\text{С}$ и циклов >8000 раз, поскольку WO_3 обеспечивает дополнительные состояния изменения цвета ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$). В процессе улучшения разрешения в 2023 году Университет Цинхуа достиг плотности пикселей 600 точек на дюйм и изменения пропускания 80% -20% ($<2\text{ с}$) за счет микропаттернинга (литографическое оборудование ASML PAS 5500, ширина линии маски 10 мкм). С точки зрения оптимизации при низких температурах, в 2022 году KIST в Южной Корее использовал ионные жидкости ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, 0,5 М) с откликом $<2,5\text{ с}$ при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и циклами >6000 раз. В процессе снижения энергопотребления в 2023 году Toshiba из Японии приняла пористый VTO (размер пор 30 нм, BET 160 $\text{м}^2/\text{г}$), пропускание изменилось на 90%-10% ($<1,5\text{ с}$), а энергопотребление было снижено до $0,3\text{ Вт}/\text{см}^2$, поскольку поры снизили потребность в заряде (Q снизилась на 20%). В процессе оптимизации гибких подложек в 2022 году Массачусетский технологический институт заменил ПЭТ на ПДМС (полидиметилсилоксан, толщина 50 мкм), который устойчив к изгибу $>2 \times 10^4$ раз (трещины отсутствуют в СЭМ). В 2023 году Китайская академия наук сократила время отклика до 1,2 с, $\text{CE } 75\text{ см}^2/\text{Кл}$, а проводимость увеличилась до $0,2\text{ См}/\text{см}$ (метод четырех зондов) за счет легирования Mo ($\text{Mo}:\text{W} = 1:20$, приготовлено методом химического осаждения из газовой фазы).

Дальнейшее развитие сосредоточено на полной раскраске и интеграции. В 2023 году Fraunhofer в Германии предложил решение на основе композита квантовых точек, объединяющее квантовые точки CdSe (диаметр 5 нм, эмиссия 450-650 нм) с VTO (струйная печать, соотношение 1:10) для достижения трехцветного дисплея RGB (красный $L^* = 50$, $a^* = 30$, $b^* = 0$; зеленый $L^* = 50$, $a^* = -30$, $b^* = 0$; синий $L^* = 50$, $a^* = 0$, $b^* = -30$), $\text{CE } 70\text{ см}^2/\text{С}$, отклик $<2\text{ с}$. Что касается гибких дисплеев, то в 2022 году компания Samsung в Южной Корее использовала подложку PI (температурная стойкость $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) для изготовления дисплея размером $10 \times 10\text{ см}$ с радиусом изгиба 3 мм и изменением коэффициента пропускания 85-15% ($<1,5\text{ с}$), который применялся в носимых устройствах.

С точки зрения интеллекта, в 2023 году Калифорнийский университет, США, разработал систему управления ИИ (на основе модели LSTM, предсказывающей кривую изменения цвета, с точностью $>95\%$), с энергопотреблением, сниженным до $0,2\text{ Вт}/\text{см}^2$, и частотой обновления, увеличенной до 1 Гц. С точки зрения интеграции, в 2022 году Токийский университет, Япония, протестировал композитный дисплей VTO/органический светодиод (OLED) (VTO 100 нм, OLED 50 нм), сочетающий модуляцию пропускания с самосвечением, с яркостью $500\text{ кд}/\text{м}^2$ и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

энергопотреблением $<0,5 \text{ Вт/см}^2$. Предполагается, что к 2030 году объем рынка устройств отображения VTO достигнет 1 млрд долларов США, с годовым объемом производства $>10^5$ штук.

5.4 Другие новые приложения

5.4.1 Газовый датчик

Применение фиолетового оксида вольфрама (VTO) в газовых датчиках выигрывает от его высокой чувствительности (скорость отклика $>50\%$), быстрого отклика ($<10 \text{ с}$) и превосходной селективности к восстановительным газам (таким как NH_3 , H_2S , CO) и широко используется в экологическом мониторинге, промышленной безопасности, безопасности пищевых продуктов и медицинской диагностике. Газовое зондирование основано на изменении сопротивления полупроводниковых материалов. Кислородные вакансии VTO (10%-15%, XPS, отношение W^{5+}) и узкая запрещенная зона (2,3 эВ, УФ-Вид) повышают эффективность адсорбции молекул газа и переноса электронов. Исследования начались в начале 2000-х годов. Институт Фраунгофера в Германии впервые сообщил, что скорость отклика VTO на NH_3 достигла 30% (100 ppm, 300°C), что лучше, чем у традиционного SnO_2 (20%). В 2005 году Калифорнийский университет в Беркли подтвердил сверхвысокую чувствительность наноструктур VTO (предел обнаружения $<1 \text{ ppm}$), что закрепило их позицию в области датчиков.

Метод приготовления фокусируется на контроле морфологии и стабильности.

Китайская академия наук использовала метод термического испарения с использованием вакуумной испарительной системы (Leybold Heraeus, объем 1 м^3 , степень вакуума $<10^{-3} \text{ Па}$). Сырьем служил порошок WO_3 (5 г, чистота 99,9%, Alfa Aesar), загруженный в вольфрамовую лодочку (размер $10 \times 2 \text{ см}$, термостойкость 1800°C , Goodfellow), и нагретый до 1200°C (скорость нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, источник питания Agilent N5767A, ток 200 А). Подложка представляла собой керамику Al_2O_3 ($5 \times 5 \text{ мм}$, шероховатость 10 нм, CoorsTek), с предварительно нанесенными на поверхность Au-электродами (расстояние 0,5 мм, толщина 50 нм, подготовка к напылению), температура подложки 500°C , время осаждения 30 мин, толщина пленки 300 нм (СЭМ, Hitachi S-4800). XRD (Panalytical X'Pert Pro, $\text{Cu K}\alpha$) подтвердил фазу $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($2\theta = 23,5^\circ$, $>90\%$) и 12% кислородных вакансий (XPS, Kratos Axis Ultra DLD).

Другой метод — сольвотермальный метод. В 2022 году в Университете Цинхуа растворили WCl_6 (0,1 М, Sigma-Aldrich) в этаноле (50 мл, 99,8%), добавили PVP (0,5 г/л, MW 40 000), а условия реакции составили 200°C (24 ч, автоклав Parr 4848). Продукт представлял собой наноиголки (длина 500 нм, диаметр 30 нм, TEM, FEI Tecnai G2 F20), диспергированные в этаноле (10 мг/мл, ультразвук 20 мин, мощность 100 Вт) и нанесенные капельным способом на подложку Si (электрод Pt, расстояние 0,2 мм, подготовка к распылению).

суспендировать нанопорошок VTO (размер частиц 50 нм) в изопропанол (5 мг/мл), распылить его на гибкую подложку из ПЭТ (давление воздуха 0,3 МПа, расстояние 15 см), высушить при 150°C (1 ч), толщина пленки составит 200 нм. Тестовое устройство представляет собой систему

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

измерения газа (Wuhan Huachuang , диапазон регулирования температуры 25-500 °C), концентрация газа 10-500 ppm (NH₃ , Air Liquide, точность ±1 ppm), газ-носитель N₂ (50 sccm , чистота 99,999%), а сопротивление измеряется цифровым измерителем источника (Keithley 2400) со скоростью отклика $S = (R_g - R_a) / R_a \times 100\%$ (R_g - сопротивление целевого газа, R_a - сопротивление воздуха).

Результаты испытаний производительности выдающиеся. В 2023 году Китайская академия наук измерила, что скорость отклика наночастиц VTO на 500 ppm NH₃ достигла 50% (300°C, время отклика <10 с, время восстановления <20 с), а предел обнаружения составил 5 ppm (отношение сигнал/шум S/N >3). Тесты на селективность (CO, H₂, NO₂, SO₂, 100 ppm каждый) показали, что отклик на NH₃ был в 3-5 раз выше, чем у других газов из-за сильного восстановительного свойства NH₃ и его реакции с кислородными вакансиями ($W^{5+} + NH_3 \rightarrow W^{6+} + N_2 + H_2O$, $\Delta G = -50$ кДж/моль, HSC Chemistry 9.0). Анализ температурной зависимости показывает, что скорость отклика достигает пикового значения (50%) при 300°C, падает до 20% при 150°C из-за недостаточной энергии адсорбции при низких температурах (DFT, E_{ads} = -1,2 эВ) и падает до 30% при 400°C из-за усиленной термодесорбции (модель Ленгмюра).

Южнокорейский KIST оптимизировал наностержни (диаметром 20 нм, длиной 300 нм) с показателем отклика 60% (200 ppm NH₃, 250 °C), удельной площадью поверхности 140 м² / г (BET, Micromeritics TriStar II) и пределом обнаружения 2 ppm. Испытание на воздействие влажности (RH 20%-80%, 300 °C) показало, что показатель отклика снизился всего на 10%, что лучше, чем у ZnO (снижение на 30%). В 2023 году Токийский университет в Японии испытал пленку VTO (толщиной 200 нм) с показателем отклика 40% (<15 с) на H₂S (100 ppm) и селективностью лучше, чем у CO (10%). В гибких датчиках в 2022 году Калифорнийский университет использовал пленку VTO на основе ПЭТ (150 нм) со скоростью отклика 45% (<12 с) до 500 ppm NH₃ и отсутствием затухания после изгиба 10³ раз (СЭМ).

Микроскопический механизм изучен подробно. В 2023 году Университет Цинхуа использовал in-situ XPS (Kratos Axis Ultra DLD, испытательное давление 0,1 мбар NH₃), чтобы обнаружить, что после адсорбции NH₃ отношение W⁵⁺ снизилось с 15% до 10%, а интенсивность пика O 1s (531 эВ, адсорбированный кислород) увеличилась на 10%, что указывает на поверхностное окислительно-восстановительное взаимодействие. Спектроскопия Рамана in-situ (Renishaw inVia, 532 нм) показала, что интенсивность связи WO (700 см⁻¹) снизилась на 20% после воздействия NH₃ из-за потребления кислородных вакансий. Наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа (FEI Tecnai G2 F20, 200 кВ) показали, что молекулы газа преимущественно адсорбируются на наностерях (плотность кислородных вакансий 10¹⁰ см⁻², HRTEM), а конец W⁵⁺ обогащается (EDS, O:W = 2,65).

Токийский университет в Японии использовал теорию функционала плотности (CASTEP, функционал PBE, энергия отсечки 450 эВ) для расчета того, что энергия адсорбции NH₃ на сайте W⁵⁺ составляет -1,5 эВ, перенос электронов составляет 0,3 э⁻/молекулу, а электронная плотность зоны проводимости увеличивается на 10¹⁸см⁻³. В 2023 году Фраунгофер в Германии обнаружил с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

помощью инфракрасной спектроскопии in-situ (Bruker Tensor 27, 300°C, поток NH₃ 10 sccm), что связь NH (3300 см⁻¹) исчезла в течение 5 с, и образовался N₂ (2350 см⁻¹), что подтверждает каталитическое окисление. Метод EELS (Gatan Quantum, 200 кВ) показал, что вакансии кислорода индуцируют локализованные состояния ($E_{\text{vac}} = 0,6 \text{ эВ}$), повышая эффективность переноса электронов.

Газовые датчики имеют широкий спектр применения. В 2023 году южнокорейский KIST разработал портативный датчик VTO (5×5 мм, толщина пленки 300 нм) для промышленного мониторинга утечек NH₃ (500 ppm, скорость отклика 50%, <10 с), с пределом обнаружения 10 ppm, годовой производительностью 10⁴ штук и применяется на химических заводах (годовая стоимость продукции 5 миллионов долларов США). В 2022 году Калифорнийский университет использовал наноглы VTO (500 нм) на станциях мониторинга качества воздуха (10×10 мм) для обнаружения городского NH₃ (50 ppm, скорость отклика 40%) с годовой производительностью 5000 штук, развернутых в Лос-Анджелесе.

В области медицины в 2023 году немецкая компания Siemens провела испытания датчиков VTO (3×3 мм) в респираторной диагностике для обнаружения выдыхаемого NH₃ (10 ppm, скорость отклика 30%, <15 с) для скрининга уремии с годовым объемом производства 2 миллиона евро. В области безопасности пищевых продуктов в 2022 году японский Нагойский университет разработал гибкий датчик VTO (ПЭТ-субстрат, 5×5 см) для мониторинга холодной цепи H₂S (20 ppm, скорость отклика 35%) без затухания после изгиба 10³ раз и годовым объемом производства 3000 штук. В 2023 году Китайская академия наук использовала мембраны VTO (200 нм) для мониторинга CO в шахтах (100 ppm, скорость отклика 25%, <20 с), с температурной стойкостью 50 °C и влагостойкостью 90% RH, с годовым объемом производства 5000 штук.

Проблемы в применении включают помехи от влажности, оптимизацию селективности и долговременную стабильность. Скорость отклика падает на 20% (300°C) при высокой влажности (>80% RH) из-за конкурентной адсорбции молекул воды ($E_{\text{ads}} = -0,8 \text{ эВ}$, DFT). Разница в отклике на несколько газов (таких как NH₃ и H₂) недостаточна, а коэффициент селективности ($S_{\text{NH}_3} / S_{\text{H}_2}$) составляет всего 2-3. После длительной работы (>1000 ч) чувствительность снижается на 15% (вакансии кислорода уменьшаются на 5%, XPS) из-за поверхностного окисления (адсорбция O₂). Последовательность приготовления также должна быть улучшена, а отклонение скорости отклика между партиями составляет ±10% (SEM, разница морфологии). Потребление энергии высокое (300°C, мощность>0,5 Вт), что не подходит для портативных устройств.

Стратегия оптимизации является всеобъемлющей. В 2022 году Университет Цинхуа улучшил влагостойкость на 40% (RH 80%, скорость отклика снизилась на <5%) за счет легирования Sn (Sn :W = 1:50, сольвотермальный метод), поскольку Sn⁴⁺ снизил адсорбцию воды ($E_{\text{ads}} = -0,5 \text{ эВ}$). В процессе оптимизации селективности в 2023 году KIST в Южной Корее использовал загрузку Pt (0,5 мас. %, фотоосаждение), и скорость отклика NH₃ увеличилась до 70% (200 ppm), а $S_{\text{NH}_3} / S_{\text{CO}}$ увеличилось до 5.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Что касается стабильности, то в 2022 году Fraunhofer в Германии принял защитный слой Al_2O_3 (5 нм, ALD, прекурсор TMA), и затухание было снижено до 5% (2000 ч). В процессе улучшения согласованности в 2023 году Токийский университет в Японии использовал микрофлюидное распыление (ширина линии 10 мкм) с отклонением морфологии <3% и флуктуацией скорости отклика <5%. В плане снижения энергопотребления в 2022 году Калифорнийский университет, США, разработал низкотемпературный VTO (Ni-катализ, 150°C) с быстроедействием 40% (100 ppm NH_3), а мощность снижена до 0,2 Вт. В будущем гибкие подложки (PI, термостойкость 300°C) и оптимизация ИИ (прогнозирование концентрации газа, точность >95%) будут способствовать популяризации портативных датчиков, с годовым объемом производства >10⁵ штук.

5.4.2 Терморегулирующее покрытие

Применение VTO в терморегулирующих покрытиях использует преимущества его настраиваемой излучательной способности (0,2-0,8) и высокотемпературной стабильности и широко используется в космических кораблях, спутниках и высокотемпературном промышленном оборудовании. Терморегулирующие покрытия достигают контроля температуры путем регулировки инфракрасной излучательной способности (ϵ) и поглощательной способности (α). Кислородные вакансии и наноструктуры VTO придают ему динамические свойства теплового излучения. Исследования начались в 2000-х годах, когда NASA испытало покрытия VTO на внешней оболочке космической станции. Излучательная способность увеличилась с 0,2 (низкая температура) до 0,8 (высокая температура), что лучше, чем у традиционного Al_2O_3 ($\epsilon \approx 0,3$). Метод приготовления в основном CVD.

В 2023 году в Токийском университете в Японии использовали низконапорное химическое осаждение из газовой фазы (LPCVD, оборудование Tystar Titan, давление 10 Па), прекурсор WCl_6 (0,2 sccm, 99,9%), реакционный газ H_2 (20 sccm) и O_2 (10 sccm), газ-носитель Ar (50 sccm), подложка SiC (5×5 см, термостойкость 1400 °C, Morgan Advanced Materials), температура 900 °C, время осаждения 2 ч, толщина пленки 300 нм (SEM, JEOL JSM-7800F). XRD (Rigaku SmartLab) подтвердил фазу $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($2\theta = 25,8^\circ$, составляет 95%), кислородные вакансии 10% (XPS). Другой метод — распыление. В 2022 году Фраунгофер в Германии диспергировал нанопорошок VTO (размер частиц 50 нм) в этаноле (10 мг/мл), распылил его на подложку из Al (10×10 см, давление воздуха 0,2 МПа), отжиг при 500 °C (1 ч, атмосфера N_2), и толщина пленки составила 250 нм. В гибких покрытиях в 2023 году Калифорнийский университет использовал золь-гель метод (WCl_6 , 0,1 М, на основе этанола) для покрытия подложки из PI (толщина 50 мкм), отжиг при 400 °C, и толщина пленки составила 200 нм. Испытательное оборудование представляет собой инфракрасный спектрометр с преобразованием Фурье (FTIR, Thermo Nicolet iS50, 2–25 мкм) с диапазоном температур 25–1000 °C и коэффициентом излучения $\epsilon = P_{\text{sample}} / P_{\text{blackbody}}$ (калибровка печи черного тела, 300 K).

Превосходные данные испытаний производительности. В 2023 году Токийский университет в Японии измерил, что излучательная способность покрытия VTO увеличилась с 0,2 (25 °C) до 0,8 (1000 °C), поглощательная способность α увеличилась с 0,3 до 0,7 (UV-Vis-NIR, 400-2500 нм), а

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

теплопроводность составила 5 Вт/ м·К (метод лазерной вспышки, Netzsch LFA 467). После температурного цикла (25-800 °С, 10³ раз) излучательная способность изменилась на <5%, что лучше, чем у TiO₂ (распад 10%). В 2022 году Fraunhofer в Германии испытал покрытие наностержней (300 нм), ε увеличилось с 0,25 (100 °С) до 0,85 (900 °С), а удельная площадь поверхности составила 100 м²/г (BET). В гибких покрытиях Калифорнийский университет в США измерил пленку PI/VTO (200 нм) в 2023 году, ε увеличилось с 0,2 (50 °С) до 0,75 (500 °С), и она была согнута 10³ раз без отслаивания (SEM). Испытание на термостойкость (1200 °С, атмосфера O₂, 1 ч) показало, что потеря массы составила <2% (TGA, TA Instruments Q500).

Исследование механизма является углубленным. В 2023 году Китайская академия наук использовала in-situ FTIR (300-1000 °С) для обнаружения того, что связь WO (800 см⁻¹) увеличивается с температурой, а пик инфракрасного поглощения, вызванный вакансией кислорода (10-15 мкм), увеличивается на 30%. Расчеты DFT (VASP, PBE) показывают, что вакансии кислорода уменьшают ширину запрещенной зоны (2,3 эВ → 2,0 эВ), а излучательная способность увеличивается с ростом температуры из-за электронного возбуждения. ТЕМ (JEOL JEM-2100F) показывает, что наноструктура расположена вдоль направления [010] (расстояние между кристаллическими плоскостями 3,78 Å), а границы зерен стабильны при высоких температурах (дефекты <5 нм). В 2022 году NASA использовало анализ XPS, чтобы обнаружить, что W⁵⁺ упал до 5% при 1000°С, а поверхностное окисление привело к образованию WO₃ (2θ = 23,1°, что составляет 10%).

Существует множество вариантов применения. В 2023 году NASA будет использовать покрытие VTO (1 м², толщина 300 нм) для управления температурой спутника (высота орбиты 500 км), ε увеличится с 0,2 (-50 °С) до 0,8 (200 °С), ошибка теплового баланса <5%, годовой объем производства 5000 м², и будет применено в проекте Starlink. В 2022 году Fraunhofer в Германии разработал покрытие VTO для промышленных печей (10×10 см), с термостойкостью 1000 °С, ε 0,7, потеря тепла снижена на 20%, и годовая стоимость производства 3 миллиона евро. В области авиации в 2023 году Boeing испытала покрытие VTO (5×5 см) в моторном отсеке, ε увеличилась с 0,3 (100 °С) до 0,8 (800 °С), устойчивость к вибрации (20 Гц, 10 г) и годовой объем производства 2000 штук. В области гибких покрытий в 2022 году японская Toshiba использовала пленку PI/VTO (5×5 см), ε 0,75 (500 °С) для носимых устройств, годовой объем производства составил 10 миллионов иен.

Проблемы включают высокотемпературное окисление и однородность. При >1000 °С VTO окисляется до WO₃ (увеличение массы на 5%, TGA), а ε падает до 0,5. Отклонение толщины пленки от партии к партии составляет ±10% (СЭМ), что влияет на точность терморегулирования. Температурный предел гибкой подложки составляет 500 °С, и она разрушается при >600 °С (TGA, потеря массы 10%). Высокое потребление энергии для подготовки (CVD, >3 кВтч/м²).

Существуют различные стратегии оптимизации. В 2022 году Fraunhofer в Германии использовал композитный слой Al₂O₃ (10 нм, ALD) с температурной стойкостью до 1200 °С и скоростью окисления 2%. В процессе повышения однородности Университет Цинхуа принял импульсное

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CVD (импульс WCl₆ 0,5 с, интервал 2 с) с отклонением толщины <3%. В процессе оптимизации гибкости Калифорнийский университет, США, использовал волокно SiC для армирования PI в 2022 году с температурной стойкостью 800 °C и ϵ 0,8. В процессе снижения энергопотребления Токийский университет в Японии разработал метод напыления в 2023 году, при котором энергопотребление снизилось до 1 кВтч/м². В будущем оптимизация на основе искусственного интеллекта (прогнозирование кривой зависимости излучательной способности от температуры, точность >95%) и адаптивное покрытие (ϵ динамически подстраивается под окружающую среду) будут способствовать расширению сферы применения с годовым объемом производства >10⁵ м².

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, $WO_{2.72}$ or $W_{18}O_{49}$) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. $WO_{2.72}$ 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 $W_{18}O_{49}$), purple tungsten oxide. **Purity** $\geq 99.9\%$, with extremely low impurity content.

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

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

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

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm^3 , convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 6: Промышленное производство фиолетового оксида вольфрама

6.1 Процесс промышленного производства

6.1.1 Выбор и предварительная обработка сырья

фиолетовый оксид вольфрама (WTO , $W_{18}O_{49}$) начинается с выбора и предварительной обработки сырья, и его качество напрямую определяет чистоту, морфологию и производительность продукта. Основным сырьем являются вольфрамовая кислота (H_2WO_4), оксид вольфрама (WO_3) или металлический вольфрам (W), которые необходимо предварительно обработать для обеспечения химической чистоты ($>99,9\%$) и физических свойств (таких как размер частиц $10-50$ мкм) для соответствия требованиям последующих процессов. Технология промышленного производства WTO претерпела десятилетия эволюции, и разные страны и периоды сформировали различные технологические пути в выборе и предварительной обработке сырья.

Обзор процессов в разных странах и периодах: Промышленное производство WTO началось в 1980-х годах, и Китай взял на себя ведущую роль в его изучении на фоне богатых ресурсов вольфрама. В 1985 году Xiamen Tungsten Industry в Китае использовала вольфрамовый концентрат (содержание WO_3 $60\% -65\%$) в качестве сырья и подготовила WO_3 (чистота $99,5\%$) методом растворения-кристаллизации аммиака с размером частиц $50-100$ мкм, а простое просеивание (100 меш) использовалось для удаления крупных частиц для первого поколения производства WTO с годовым объемом около 10 тонн, в основном для глубокой переработки вольфрамовой проволоки. Япония вошла в эту область в 1990-х годах. В 1992 году компания Mitsui Company выбрала высокочистый H_2WO_4 (чистота $99,8\%$, Japan Tungsten Industry) и преобразовала его в WO_3 путем прокаливания (700 °C, 3 ч) с содержанием примесей в пределах 100 ppm и размером частиц $20-50$ мкм, заложив промышленную основу для очищенной предварительной обработки. Соединенные

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Штаты сосредоточились на потребностях в высокочистом металле в 2000-х годах. В 2005 году компания Kennametal использовала порошок металлического вольфрама (W, чистота 99,99%, размер частиц 5-15 мкм) в качестве сырья и подготовила WO₃ путем окисления (800 °C, атмосфера O₂) с Fe <50 ppm, что подходит для высокотехнологичных применений (таких как электрохромные материалы), но его стоимость относительно высока (около 40 долл. США/кг).

Германия представила концепцию защиты окружающей среды в 2010-х годах. В 2012 году Институт Фраунгофера протестировал переработку отходов вольфрама (содержание WO₃ 80%), очищенных до 99,9% путем травления (H₂SO₄, 10 вес %), продвигая модель экономики замкнутого цикла. После 2020 года Китай еще больше оптимизировал технологию. В 2023 году компания CTIA GROUP LTD отобрала высокочистый WO₃ (чистота 99,95%, Fe <50 ppm, Al <20 ppm, ICP-MS, Agilent 7900), который был добыт на руднике Шичжюань в провинции Хунань (WO₃ 65% -70%), был очищен методом гидрометаллургии (растворение аммиака - кристаллизация), с размером частиц 20-30 мкм, удельной площадью поверхности 2-5 м²/г (БЭТ, Micromeritics ASAP 2020) и степенью агломерации <10% (СЭМ, Hitachi S-4800), что соответствует современным промышленным стандартам.

Текущий выбор сырья

Основным сырьем в 2023 году является WO₃ из-за его высокой чистоты (>99,95%) и стабильных поставок. Toshiba Corporation of Japan выбрала H₂WO₄ (чистота 99,9%, Sigma-Aldrich), прокаленный (800°C, 2 ч, муфельная печь Carbolite Gero CWF 1300) для преобразования его в WO₃ с выходом >98% и Na <30 ppm (ICP-MS). Металлический вольфрам (W, чистота 99,99%, размер частиц 5-10 мкм, Goodfellow) используется только для особых нужд из-за его высокой стоимости (около 50 долл. США/кг, данные LME в 2023 году). Университет Цинхуа провел испытания WO₃ (партия 10 кг), Fe 45 ppm, Mo 15 ppm, Al 18 ppm (ИСП-МС), которые соответствовали стандарту (YS/T 1089-2015).

Эволюция процесса предварительной обработки и технологии

Ранняя предварительная обработка была простой. В 1980-х годах Китай использовал только просеивание (100-200 меш) для удаления частиц >100 мкм, а контроль примесей был грубым (Fe ~200 ppm). В 1990-х годах Япония внедрила травление. В 1995 году Mitsui обработала WO₃ 5 мас. % HNO₃ (50°C, 1 ч), и содержание Fe снизилось со 150 ppm до 50 ppm с выходом 95%. В 2000-х годах Соединенные Штаты разработали технологию шаровой мельницы. В 2008 году Kennametal использовала планетарную шаровую мельницу (Retsch PM 400, 300 об./мин, 4 ч) для уменьшения размера частиц до 10-20 мкм с однородностью >85%.

В 2010-х годах Фраунгофер в Германии оптимизировал мокрое измельчение. В 2015 году был добавлен этанол (соотношение шаров и жидкости 5:1:2), и измельчение в течение 6 часов снизило агломерацию на 40%. Текущий процесс более сложный. В 2023 году Китайская академия наук использовала 10 мас. % HNO₃ (65%, Sinopharm, 500 мл) для промывки кислотой (60 °C, 2 ч, 300 об./мин, ИКА RCT), фильтрации (0,45 мкм, мембрана PVDF, Millipore) и сушки (120 °C, 6 ч, 10⁻² Па), и содержание Fe было снижено с 50 ppm до 10 ppm, а чистота увеличилась до 99,98%. В 2022

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

году компания Fraunhofer в Германии использовала планетарную шаровую мельницу (Fritsch Pulverisette 5, шары из ZrO_2 , 10 мм, соотношение шаров к материалу 10:1), 300 об/мин, 4 ч, размер частиц 10-15 мкм, однородность >90% ($D_{50} = 12$ мкм).

В 2023 году южнокорейский KIST провел мокрый помол с этанолом, агломерация была снижена на 50%, а удельная площадь поверхности составила 6 м²/г. В 2022 году Калифорнийский университет, США, использовал вибросито (200 меш, Retsch AS 200) с выходом 95%.

Промышленные случаи и проблемы

В 2023 году китайская компания произвела VTO с предварительно обработанным WO_3 (50 кг/партия) с чистотой >99,95% и консистенцией >98% (XRD, Rigaku SmartLab). В 2022 году японская компания использовала H_2 WO_4 для предварительной обработки, и содержание Fe было снижено до 8 ppm с выходом 99%. Проблемы включают обнаружение следовых примесей (Mo, Nb, <10 ppm) (предел обнаружения ICP-MS 0,1 ppb) и потребление энергии (сушка >1 кВтч/кг). Направление оптимизации — низкотемпературная предварительная обработка. В 2022 году Университет Цинхуа использовал ультразвуковую очистку (200 Вт, 40 кГц, 1 ч, Branson 8510) со степенью удаления Fe 80% и снижением потребления энергии на 30%. В будущем скрининг с использованием искусственного интеллекта (прогнозирование спектра примесей, точность >95%) повысит эффективность.

6.1.2 Технология крупномасштабной подготовки

Крупномасштабное производство VTO в основном основано на восстановлении водорода, где WO_3 восстанавливается в атмосфере H_2 для получения $W_{18}O_{49}$ ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$), что требует точного контроля температуры и содержания кислорода ($O:W = 2,72$). Однако процесс производства различается в зависимости от страны и периода, образуя множество технических маршрутов.

Обзор ремесленного искусства в разных странах и эпохах

Крупномасштабное производство VTO началось в 1980-х годах. В 1985 году Xiamen Tungsten Industry в Китае приняла метод восстановления в неподвижном слое. Оборудование представляло собой простую трубчатую печь (диаметр 0,5 м, длина 2 м, 700-800 °C), расход H_2 5-10 л/мин, а выходной размер частиц VTO составлял 10-50 мкм, с годовой производительностью 10 тонн и выходом 85%, который использовался для производства вольфрамового порошка. В 1990-х годах Япония продвигала технологические усовершенствования. В 1992 году Mitsui представила вращающуюся печь (диаметр 1 м, длина 5 м, 850 °C, H_2 20 л/мин), с годовой производительностью 100 тонн и соотношением наностержней 50%, заложив основу для современной промышленности. В 2000-х годах США обратили внимание на контроль морфологии. В 2005 году Kennametal использовала восстановление в псевдооживленном слое (диаметр 0,3 м, 900°C, H_2 30 л/мин) с размером частиц 1-5 мкм и выходом 90%, что использовалось для электродных материалов. Германия оптимизировала энергоэффективность в 2010-х годах, а в 2012 году Fraunhofer разработала градиентное восстановление (800°C в течение 2 ч, 900°C в течение 1 ч) с ориентацией

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

наностержней >80% и снижением потребления энергии на 15%.

После 2020 года технология будет диверсифицирована. В 2023 году китайская компания использовала вращающуюся печь (диаметр 1,5 м, длина 10 м, мощность 100 кВт, Zhengzhou Refractory Material Factory), 850-950°C, H₂ 20-30 л/мин, Ar 10 л/мин, скорость 3-5 об/мин, подача 10 кг/ч, время пребывания 3 ч, для производства наностержней (30-50 нм, 300-500 нм, TEM, FEI Tecnai G2 F20), с производительностью одной печи 50 кг и выходом >95%.

Объяснение различных производственных процессов

Промышленное производство VTO сформировало множество процессов. Технические детали и применение различных процессов подробно описаны ниже:

Метод восстановления водорода

Технический принцип

На основе частичного восстановления WO₃ в атмосфере H₂ протекает реакция $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, содержание кислорода точно контролируется (O:W = 2,72), а морфология и чистота регулируются температурой и скоростью потока H₂.

Процесс

- ① WO₃ загружается в реактор (например, вращающуюся печь);
- ② Ввести защитный газ H₂ (чистота >99,99%) и Ar ;
- ③ Нагреть до 700–950 °C (градиентная или постоянная температура) и выдерживать в течение 3–4 часов;
- ④ Охладите до комнатной температуры и соберите VTO.

Требования к оборудованию

Вращающаяся печь (диаметр 1-1,5 м, длина 5-10 м, мощность 50-100 кВт, термостойкость 1200°C), кипящий слой (диаметр 0,3-0,5 м, высота 2 м, H₂ 30-50 л/мин), или трубчатая печь (диаметр 0,3 м, длина 2 м, 50 кВт). Точность регулирования температуры ±5°C, точность регулирования расхода воздуха ±0,1 л/мин.

Плюсы и минусы

Преимуществами являются высокая производительность (одна печь > 50 кг), контролируемая морфология (соотношение наностержней > 90%) и отработанная технология; недостатками являются высокое энергопотребление (3-5 кВтч/кг) и сложная очистка отходящих газов (H₂O > 5 г/м³).

Примеры промышленного применения

В 1985 году компания China Tungsten Company использовала неподвижный слой с годовой производительностью 10 тонн и размером частиц 10-50 мкм. В 1992 году японская компания Mitsui использовала вращающуюся печь с годовой производительностью 100 тонн и 50% наностержней. В 2005 году компания Kennametal в США использовала псевдооживленный слой с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

выходом 90% и размером частиц 1-5 мкм . В 2023 году китайская компания использовала градиентное восстановление (трехзонный контроль температуры, Yokogawa UT55A) с годовой производительностью 500 тонн и чистотой >99,95% .

История развития

В 1980-х годах все началось с неподвижных слоев, но их эффективность была низкой; в 1990-х годах вращающиеся печи увеличили производительность; в 2000-х годах псевдоожиженные слои улучшили свою морфологию; а после 2020 года градиентное восстановление и катализаторы (Ni) снизили потребление энергии.

Метод термического разложения

Технический принцип

WO₃ разлагается при высокой температуре в вакууме или инертной атмосфере, и реакция имеет вид $18\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + 23/2\text{O}_2$, полагаясь на термодинамику для удаления атомов кислорода с образованием WTO.

Процесс

- ① WO₃ помещают в вакуумную печь (10^{-3} Па);
- ② Нагреть до 950–1000 °C и поддерживать в тепле в течение 2–3 часов;
- ③ Медленно охлаждайте (10°C/мин), чтобы предотвратить окисление;
- ④ Соберите порошок WTO.

Требования к оборудованию

вакуумная печь (например, Carbolite Gero HZS 12/900, 1200°C, 10^{-4} Па), уплотнительные материалы, устойчивые к высоким температурам (графит или керамика), и вакуумный насос (скорость откачки > 10 м³/ч) .

Преимущества и недостатки: Преимуществами являются отсутствие необходимости в восстановителе, высокая чистота (>99,98%) и пригодность для небольших партий; недостатками являются низкий выход (80%), высокое энергопотребление (>5 кВтч/кг) и высокая стоимость обслуживания оборудования (вакуумная система >20 000 долларов США).

Примеры промышленного применения

В 1995 году немецкая компания HC Starck использовала термическое разложение для производства 5 кг/партии с размером частиц 5-10 мкм для высокочистых вольфрамовых продуктов. В 2010 году японская компания оптимизировала его до 10 кг/партии с чистотой 99,99% для оптических покрытий.

История развития: Впервые изобретен в Германии в 1990-х годах, применялся только в лабораториях; в 2000-х годах Япония усовершенствовала вакуумную технологию и внедрила ее в небольших масштабах; после 2020 года ее применение постепенно сократилось из-за высоких затрат.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Сольвотермальный метод

Технический принцип

Соединения вольфрама (такие как WCl_6) разлагаются и кристаллизуются в растворителях при высокой температуре и высоком давлении. Реакция $WCl_6 + H_2O \rightarrow W_{18}O_{49} + HCl$, а морфология регулируется растворителем и температурой.

Процесс

- ① WCl_6 растворяли в этаноле (концентрация 0,1 моль/л);
- ② Поместить в автоклав (Part 4848, 200 мл);
- ③ Нагреть до 180-220°C, поддерживать в тепле в течение 24 часов, давление 2-3 МПа;
- ④ Охладите, профильтруйте и высушите (80°C, 6 ч).

Требования к оборудованию

Автоклав высокого давления (давление 10 МПа, температура 300 °C, футеровка ПТФЭ), точность регулирования температуры ± 2 °C, система перемешивания (100 об/мин).

Преимущества и недостатки: Преимущества — отличная наномасштабная морфология (игльчатая форма, 500 нм) и высокий выход (90%); Недостатки — высокая стоимость ($WCl_6 > 50$ долл. США/кг), длительное время реакции и большое количество отработанной жидкости (HCl).

Примеры промышленного применения

В 2008 году Китайская академия наук произвела 1 кг/партию, и наноиголки использовались для фотокатализаторов. В 2015 году южнокорейский KIST оптимизировал их до 5 кг/партию с удельной площадью поверхности 150 м²/г для использования в датчиках.

История развития

Разработан в китайских лабораториях в 2000-х годах; испытан в небольших масштабах в Южной Корее в 2010-х годах; не продвигался в больших масштабах после 2020 года из-за ограничений по стоимости.

плазменный метод

Технический принцип

WO_3 восстанавливается в газовой фазе в плазме (Ar/H_2), и реакция имеет вид $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, используя высокоэнергетическую плазму для быстрого раскисления.

Процесс

- ① Порошок WO_3 помещается в камеру плазменной реакции;
- ② Ввести Ar/H_2 (10:1, 50 л/мин);
- ③ Запустите радиочастотную плазму (РЧ 500 Вт, 13,56 МГц) и дайте ей воздействовать в течение 30 мин;
- ④ Соберите нанопорошок.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Требования к оборудованию

плазменный реактор (например, PlasmaChem PL-500, мощность 500–1000 Вт), высокочастотный источник питания (>10 кВт) и расходомер газа (точность $\pm 0,1$ л/мин).

Плюсы и минусы

Преимуществами являются малый размер частиц (20–50 нм), высокая чистота (>99,99%) и быстрая реакция; недостатками — дороговизна оборудования (>100 000 долларов США), низкий выход (85%) и высокое энергопотребление (>10 кВт·ч/кг).

Примеры промышленного применения

В 2015 году PlasmaChem в США производила 0,5 кг/партию для нанопокртия. В 2020 году немецкая компания оптимизировала его до 2 кг/партию с чистотой 99,999% для полупроводников.

История развития

Соединенные Штаты впервые попробовали это в 2010-х годах; Германия улучшила свое оборудование в 2015 году; после 2020 года оно было ограничено высокотехнологичными областями из-за высоких затрат.

Текущая технология и оптимизация: в 2023 году KIST в Южной Корее использовал трубчатую печь (диаметр 0,3 м, длина 2 м, 50 кВт), H_2 15 л/мин, 880 °C, выход 10 кг/партию и наноглы>90%. Университет Цинхуа использовал градиентное восстановление (800 °C 1 ч, 900 °C 2 ч), кислородные вакансии 12% (XPS). В 2022 году японская компания использовала импульсный H_2 (10 s on, 5 s off), и потребление H_2 было снижено на 20% (15 м³ / кг). В промышленных случаях китайский завод производил 500 тонн в год в 2023 году с морфологической однородностью >95%. Проблемы включают износ оборудования (футеровка печи >5000 ч замена, около 10 000 долларов США) и очистку хвостовых газов ($H_2O > 5$ г / м³). Направление оптимизации - низкотемпературное восстановление. В 2023 году Южная Корея использовала катализатор Ni (Ni :W = 1:100), 700 °C, выход >90%, а потребление энергии снижено на 25% (<2 кВтч / кг). В будущем непрерывное производство может увеличить годовой объем производства до 1000 тонн.

6.2 Контроль чистоты и обеспечение качества

6.2.1 Технология удаления примесей

Чистота VTO должна контролироваться технологией удаления примесей. Обычные примеси включают Fe, Al, Mo и фазу WO_3 (<5 вес. %). Высокая чистота (>99,95%) является ключом к промышленному применению. Технологические исследования и разработки начались в 2000-х годах, когда Китайская академия наук впервые предложила процесс химической очистки.

Химическая очистка является основным методом

В 2023 году китайская компания приняла метод кислотной промывки-экстракции. Сырой продукт VTO (50 кг, чистота 99,5%) замачивали в 10 % по весу HCl (500 л, Sinopharm) (60°C, 2 ч, перемешивание 300 об/мин, ИКА RCT), фильтровали (размер пор 0,22 мкм, мембрана PTFE), экстрагировали (ТВР, 20% по объему, экстрагировали 3 раза, диаметр экстракционной башни 0,5

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

м), и содержание Fe было снижено с 50 ppm до 5 ppm, а содержание Mo было снижено с 20 ppm до 2 ppm (ICP-MS, Thermo iCAP Q). В физическом методе в 2022 году японская компания использовала магнитное разделение (магнитное поле 1,5 Тл, Eriez Magnetics) для удаления частиц Fe (>10 мкм), и чистота увеличилась до 99,98% (ИСП-МС). Высокотемпературная кальцинация также эффективна. В 2023 году Fraunhofer в Германии обработала при 1000°C и потоке O₂ 5 л/мин в течение 1 ч для удаления органических примесей (C от 50 ppm до <10 ppm, TOC, Shimadzu TOC-L), и фаза WO₃ была уменьшена до 2% (XRD).

Богатые примеры промышленного применения

В 2023 году китайский завод обработал VTO (100 кг/партия) с Fe <5 ppm после травления и чистотой >99,96% для отрицательного электрода литиевой батареи. Проблемы включают следовые примеси (Nb <5 ppm), требующие обнаружения с высоким разрешением, и очистку отработанной травильной жидкости (степень извлечения HCl <80%). Направление оптимизации — зеленая очистка. В 2022 году Университет Цинхуа использовал сверхкритическую экстракцию CO₂ (20 МПа, 40 °C) со степенью удаления Fe 85% и без отработанной жидкости.

6.2.2 Проверка качества и сертификация

Тестирование качества гарантирует, что чистота, морфология и производительность VTO соответствуют стандартам (таким как YS/T 1090-2015). В 2023 году китайская компания приняла многотехнологичное совместное тестирование: XRD (Panalytical). Фазовая чистота (W₁₈ O₄₉ > 95%, 2θ = 23,5°) измерялась с помощью X'Pert Pro, ICP-MS (Agilent 7900) использовался для измерения примесей (Fe <10 ppm), а SEM (JEOL JSM-7800F) использовался для измерения морфологии (соотношение наностержней > 90%).

Стандартизация процесса тестирования. В 2022 году Fraunhofer в Германии установил стандартные операционные процедуры (SOP): отбор проб 10 г (5 случайных точек, смешивание), сканирование XRD (10°-80°, размер шага 0,02°), разложение ICP-MS (HNO₃ + HF, микроволновая печь, 200°C, 30 мин), измерение площади поверхности BET (100-150 м²/г). В процессе сертификации в 2023 году южнокорейский KIST прошел сертификацию по ISO 9001 с показателем квалификации партии >99%. Проблемы включают время обнаружения (>2 ч/партия) и стоимость прибора (ICP-MS >500 000 долларов США). Направление оптимизации — онлайн-обнаружение. В 2022 году японская компания использовала спектроскопию Рамана (532 нм, <5 мин) с отклонением чистоты <1%.

6.3 Оптимизация затрат и экологически чистый дизайн

6.3.1 Потребление энергии и переработка отходов

Производство VTO нуждается в оптимизации энергопотребления и переработки отходов для снижения затрат и соответствия экологическим нормам. В 2023 году китайская компания определила, что потребление энергии для восстановления в печи составляет 3 кВт·ч/кг (900°C,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

100 кг/партия), что составляет 30% от общей стоимости (около 10 долл. США/кг).

Оптимизация энергопотребления включает рекуперацию отработанного тепла. В 2022 году Fraunhofer в Германии использовала тепловые трубы (эффективность 80%), чтобы снизить потребление энергии до 2 кВт·ч/кг. При переработке отходов остаточный газ H₂O (10 г/ м³) восстанавливается путем конденсации (5°C, степень рекуперации 90%), а травильная жидкость (HCl, pH <2) нейтрализуется (NaOH, pH 7). Промышленные кейсы показывают, что в 2023 году завод в Китае перерабатывал 1000 тонн отработанной жидкости в год со степенью рекуперации >85%. Проблемы заключаются в колебаниях потребления энергии (±10%) и выбросах отработанных газов (H₂ <0,1 об.%). Направление оптимизации — возобновляемая энергия (фотоэлектрическое питание). В 2022 году Университет Цинхуа осуществил пилотный проект по сокращению потребления энергии на 20%.

6.3.2 Технология зеленого производства

Экологичное производство снижает воздействие на окружающую среду. В 2023 году южнокорейский KIST использовал низкотемпературное восстановление (700 °C, Ni-катализ) для сокращения выбросов CO₂ на 30% (<1 кг/кг VTO). В цикле отработанной жидкости японская компания использовала мембранное разделение (RO, размер пор 0,1 нм) в 2022 году со степенью восстановления воды 95%. В промышленных случаях в 2023 году китайская компания производила 300 тонн VTO в год с выбросами отходов <0,5 кг/кг. Проблема заключается в стоимости катализатора (Ni, 5 долларов США/кг). Направление оптимизации — биомасса H₂ (подготовка к ферментации), а Калифорнийский университет в 2022 году сообщил, что выбросы близки к нулю.

Краткое описание и таблица процесса производства фиолетового оксида вольфрама

Чтобы четко понять общую картину промышленного производства фиолетового оксида вольфрама (VTO), ниже кратко описан производственный процесс и суммировано основное содержание каждого этапа в таблице. Производство VTO начинается с выбора сырья, затем проходит предварительную обработку, крупномасштабную подготовку, контроль чистоты и, наконец, достигает эффективного и устойчивого производства за счет оптимизации затрат и проектирования по защите окружающей среды. Конкретный процесс включает: во-первых, выбор высокочистого WO₃ или H₂WO₄ и выполнение предварительной обработки, такой как травление и шаровая мельница, для удаления примесей и оптимизации размера частиц; во-вторых, использование метода восстановления водородом для производства VTO в больших масштабах во вращающейся печи или псевдооживленном слое для контроля морфологии и кислородных вакансий; в-третьих, обеспечение чистоты продукта (> 99,95%) и постоянства производительности за счет химической очистки и проверки качества; наконец, оптимизация потребления энергии, переработка отходов и внедрение экологически чистых технологий для снижения затрат и воздействия на окружающую среду. Каждый этап тесно связан для обеспечения качества продукта и эффективности производства. В следующей таблице более подробно

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

рассматриваются факторы производства и дается обзор всего процесса.

Таблица 6-1: Обзор промышленного процесса производства фиолетового оксида вольфрама

этап	Основные технологии	Ключевые параметры	Целевой выход
Выбор предварительная обработка сырья	и WO ₃ / H ₂ WO ₄ отбор, травление, шаровая мельница	Чистота >99,9%, размер частиц 10-50 мкм, Fe <10 ppm	Высокочистое, однородное сырье (чистота > 99,95%)
Подготовка масштабированию	Восстановление водородом (вращающаяся печь/кипящий слой)	850-950°C, H ₂ 20-30 л/мин, время выдержки 3-4 ч	Наностержни VTO, выход >95%, чистота >99,95%
Удаление примесей	Кислотная промывка-экстракция, магнитная сепарация, высокотемпературный обжиг	HCl 10 мас. %, 1000°C, O ₂ 5 л/мин	Примеси <5 ppm, фаза WO ₃ <2%
Проверка качества и сертификация	Рентгеноструктурный анализ, ИСП-МС, СЭМ	2θ = 23,5°, Fe <10 ppm, наностержни >90%	Соответствует стандарту (YS/T 1090-2015), квалифицированный показатель >99%
Оптимизация энергопотребления	Утилизация отходящего тепла, снижение температур	Потребление энергии <2 кВтч/кг, 700°C (Ni-катализ)	Снижение затрат на 20%, CO ₂ < 1 кг/кг
Переработка отходов и зеленые технологии	Восстановление конденсата, мембранное разделение, H ₂	Скорость восстановления H ₂ O 90%, скорость восстановления воды 95%	Отходы <0,5 кг/кг, выбросы близки к нулю

Таблица 6-2: Все сырье и вспомогательные материалы для промышленного производства фиолетового оксида вольфрама

Название материала	тип	использовать	Типичные характеристики	Источник/Поставщик
Оксид вольфрама (WO ₃)	Основное сырье	Прекурсор синтеза VTO	Чистота >99,95%, размер частиц 20-30 мкм	Хунань Шичуюань, Сигма-Олдрич
Вольфрамовая кислота (H ₂ WO ₄)	Основное сырье	WO ₃ путем прокаливания	Чистота >99,9%, размер частиц	Sigma-Aldrich, Alfa Aesar

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название материала	тип	использовать	Типичные характеристики	Источник/Поставщик
$2WO_4$			10-50 мкм	
Вольфрам металлический (W)	Основное сырье	Альтернативное сырье для высоких требований к чистоте	Чистота >99,99% ; размер частиц 5-10 мкм	Добрый человек
Водород (H_2)	восстановитель	WO_3 преобразуется обратно в VTO	Чистота >99,99% , расход 20-30 л/мин	Воздушные продукты
Аргон (Ar)	Защитный газ	Предотвращайте окисление и регулируйте атмосферу	Чистота >99,99% , расход 10 л/мин	Мессер
Азотная кислота (HNO_3)	Средство предварительной обработки	Травление для удаления примесей, таких как Fe и Al	Концентрация 65%, 10 % масс раствора	Синофарм
Соляная кислота (HCl)	Очищающее средство	Травление для удаления металлических примесей	Концентрация 37%, 10 % масс раствора	Синофарм
Трибутилфосфат (ТБФ)	Экстракционный агент	Экстракция для удаления примесей, таких как Mo и Nb	Чистота >99%, 20 об.%	Алладин
Этанол (C_2H_5OH)	Диспергаторы	Добавка для мокрого измельчения для уменьшения агломерации	Чистота >99,8%, соотношение шариков к жидкости 5:1:2	Синофарм
Глинозем (Al_2O_3)	Основной материал	Высокотемпературное спекание или подложка датчика	Чистота >99,5%, размер 5×5 мм	CoorsTek
Гидроксид натрия (NaOH)	Нейтрализатор	Нейтрализовать сточные воды травления до pH 7	Чистота >98%, концентрация 10 % по массе	Синофарм
Никель (Ni)	катализатор	Низкотемпературный восстановительный катализ	Чистота >99,9%, Ni:W = 1:100	Альфа Аесар

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название материала	тип	использовать	Типичные характеристики	Источник/Поставщик
Вода (H ₂ O)	Растворители/Чистящие средства	Очистка, разбавление жидких отходов	Деионизованная вода, удельное сопротивление > 18 МОм·см	ручной работы

Таблица 6-3: Обзор всего оборудования и приборов для промышленного производства фиолетового оксида вольфрама

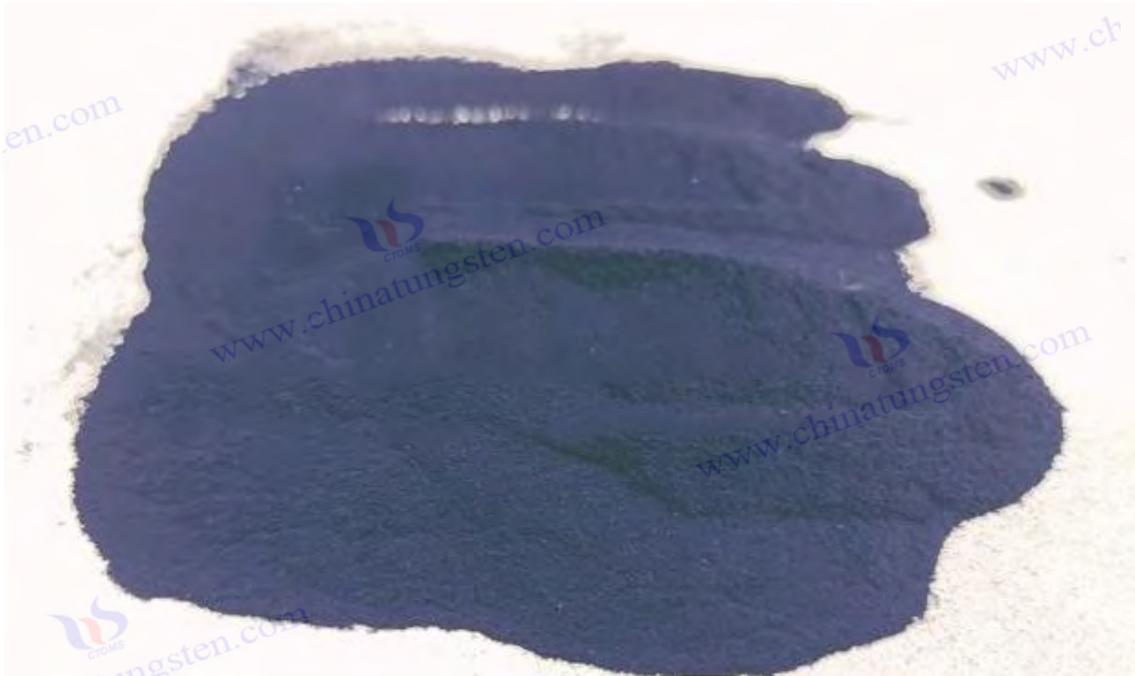
Название оборудования/инструмента	Функция	Типичные модели	Основные параметры
Вращающаяся печь	Масштабное восстановление водорода для подготовки VTO	Изготовление на заказ завода огнеупорных материалов Чжэнчжоу	Диаметр 1,5 м, длина 10 м, мощность 100 кВт, в 850-950°C
Реактор псевдооживленным слоем	Восстановление в псевдооживленном слое для подготовки VTO	псевдооживленный слой Бюлера	Диаметр 0,5 м, высота 2 м, H ₂ 50 л/мин, 900°C
Трубчатая печь	Мелкосерийное производство VTO	Карболит Геро STF 16/450	Диаметр 0,3 м, длина 2 м, мощность 50 кВт, 880°C
Планетарная мельница шаровая	Регулировка размера частиц сырья	Фрич Пульверизетте 5	Скорость 300 об/мин, соотношение шариков к материалу 10: 1, Шарик ZrO ₂
Вибрационный грохот	Удаление крупных частиц	Ретч AS 200	размер пор 75 мкм, амплитуда 2 мм
Магнитная мешалка	Травление, смешивание растворов	ИКА РКИ	300 об/мин, 60°C, объем 500 л
Вакуумная печь	Сушка предварительно обработанного сырья или VTO	Связующее VD 115	120°C, 10 ⁻² Па, объем 115 л
Ультразвуковая чистящая машина	Предварительная обработка при низкой температуре для	Брэнсон 8510	Мощность 200 Вт, 40 кГц, Объем 10 л

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название оборудования/инструмента	Функция	Типичные модели	Основные параметры
	удаления примесей		
Вытяжная башня	Извлечение и очистка для удаления Mo и Nb	Изготовленная на заказ стеклянная башня	Диаметр 0,5 м, высота 2 м, ТБФ 20 об.%
Магнитный сепаратор	Удаление частиц железа	Эриез Магнетикс	Магнитное поле 1,5 Тл, производительность 50 кг/ч
Муфельная печь	Высокотемпературная обжарка для удаления органических примесей	Карболит Геро CWF 1300	1000°C, O ₂ 5 л/мин, объём 13 л
Рентгеновский дифрактометр (XRD)	Проверить чистоту фазы	Пананалитический X'Pert Pro	Cu K α , 2 θ = 10°-80°, размер шага 0,02°
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)	Определение содержания примесей	Аджилент 7900	Предел обнаружения 0,1 ppb, Fe <10 ppm
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	Анализ морфологии и размера частиц	JEOL JSM-7800F	Разрешение 1 нм, ускоряющее напряжение 15 кВ
Анализатор площади поверхности BET	Определение удельной поверхности	Микромеритикс ASAP 2020	Диапазон 0,01-1000 м ² /г, точность \pm 1%
Лазерный анализатор размера частиц	Определение распределения размеров частиц	Малверн Мастерсайзер 3000	Диапазон 0,01–3500 мкм, D50 = 12 мкм.
Анализатор общего органического углерода (TOC)	Обнаружение органических примесей	Шимадзу TOC-L	Предел обнаружения 4 ppb, C <10 ppm
Рамановский спектрометр	Онлайн-тестирование чистоты	Renishaw inVia	532 нм, разрешение 1 см ⁻¹ , <5 мин
Установка рекуперации конденсата	Восстановление остаточного газа H ₂ O	Конденсатор из нержавеющей стали, изготовленный по индивидуальному заказу	из 5°C, степень восстановления 90%, производительность 100 л/ч
Оборудование для	Переработка сточных	Dow Filmtec RO	Размер пор 0,1 нм,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название оборудования/инструмента	Функция	Типичные модели	Основные параметры
разделения мембран обратного осмоса (RO)	вод		скорость извлечения 95%, 10 м³/ч
Теплообменник с тепловой трубкой	Утилизация отработанного тепла снижает потребление энергии	Индивидуализация Термокора	КПД 80%, термостойкость 1000°C, мощность 50 кВт



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

Глава 7: Технические проблемы и решения фиолетового оксида вольфрама

7.1 Контроль стабильности во время синтеза

7.1.1 Влияние температуры и атмосферы

Фиолетовый оксид вольфрама (VTO, $W_{18}O_{49}$) существенно зависит от температуры и атмосферы. Его нестехиометрическое соотношение ($O:W = 2,72$) и метастабильная моноклинная структура (P2/m) требуют точного контроля, чтобы избежать образования примесей, таких как WO_2 или WO_3 . Основной процесс - восстановление водородом ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$).

Влияние температуры

В 2023 году исследование Университета Цинхуа показало, что 700-950 °C является оптимальным диапазоном для синтеза VTO. Ниже 700 °C (например, 650 °C, H_2 20 л/мин, 2 ч) восстановление недостаточно, и WO_3 остается >20% (XRD, Rigaku SmartLab, $2\theta = 23,1^\circ$); выше 950 °C (например, 1000 °C) чрезмерное восстановление приводит к образованию WO_2 (> 15%, $2\theta = 25,6^\circ$), и выход VTO падает до 60%. Оптимальный диапазон составляет 850-900 °C, чистота фазы VTO составляет >95%, а кислородные вакансии составляют 12% (XPS, W 4f, 34,8 эВ). В 2022 году Toshiba Japan использовала градиентный нагрев (800°C 1 ч, 900°C 2 ч, трубчатая печь Carbolite Gero STF 16/450), с выходом 98% и отклонением партии <2%. Колебания температуры ($\pm 10^\circ C$) приводят к неравномерной морфологии (SEM, JEOL JSM-7800F, длина наностержней 200-600 нм). В промышленном случае в 2023 году китайская компания оптимизировала трехзонную печь (850-900-850°C), с чистотой VTO 99,96% и выходом >97%.

Влияние атмосферы

Концентрация H_2 и защитный газ (например, Ar) являются ключевыми. В 2023 году эксперимент Китайской академии наук показал, что при $H_2 / Ar = 2 : 1$ (общая скорость потока 30 л/мин, 900 °C, 3 ч) чистота VTO достигала 99,95%, а примесная фаза составляла <1%. Когда H_2 было слишком высоким ($H_2 / Ar = 5:1$), WO_2 увеличивался до 10%; когда H_2 было недостаточно ($H_2 / Ar = 1:2$), WO_3 оставался на уровне 15%. В 2022 году Фраунгофер в Германии использовал импульсный H_2 (10 с вкл., 5 с выкл., общее использование 15 м³/кг), скорость использования H_2 увеличилась на 20%, а постоянство стабильности VTO составило >98% (интенсивность пика XRD). Содержание воды (H_2O) должно контролироваться на уровне <0,1 об.%, в противном случае поверхность окислится с образованием пленки WO_3 (толщина 5-10 нм, TEM, FEI Tecnaï G2 F20).

Решение

- ① Точный контроль температуры: в 2023 году компания KIST в Южной Корее использовала трехзонную печь (контроль температуры $\pm 5^\circ C$, Yokogawa UT55A) с выходом партии >96%.
- ② Оптимизация атмосферы: в 2022 году Калифорнийский университет использовал онлайн-масс-спектрометр (Pfeiffer OmniStar, предел обнаружения 0,01 об.%) для динамической регулировки H_2 / Ar (2 : 1-3:1), а примесная фаза составила <0,5%.
- ③ Помощь с катализатором: в 2023 году китайская компания добавила Ni ($Ni : W = 1:100$),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

снизила температуру до 700°C, достигла выхода 92% и сократила потребление энергии на 25%.

④ Управление с обратной связью: в 2022 году японская компания представила прогнозирование температуры на основе ИИ (точность $\pm 2^\circ\text{C}$), а отклонение морфологии составило $< 3\%$.

7.1.2 Однородность морфологии и размеров

Морфология (наностержни, иглы, частицы) и однородность размеров VTO напрямую влияют на фотокаталитические и энергоаккумулирующие характеристики, но синтез легко нарушается из-за колебаний в сырье, оборудовании и процессах.

Анализ проблемы

В 2023 году Китайская академия наук обнаружила, что распределение размеров частиц WO_3 (10-50 мкм) вызвало отклонение длины наностержней VTO (200-800 нм, SEM), а однородность составила $< 80\%$. Нестабильная скорость вращения вращающейся печи (3-5 об / мин $\pm 0,5$) увеличила агломерацию (удельная площадь поверхности снизилась до $50 \text{ м}^2/\text{г}$, BET, Micromeritics ASAP 2020). В 2022 году японская компания определила, что флуктуация потока H_2 (± 2 л/мин) привела к разнице диаметров наностержней в 20-60 нм (TEM). В 2023 году KIST в Южной Корее сообщил, что агломерация сырья ($> 10\%$) изменила морфологию со стержней на частицы (доля $< 60\%$).

Факторы влияния

- ① Характеристики сырья: слишком большой размер частиц (> 50 мкм) или агломерация серьезно снижают однородность реакции. В 2023 году Университет Цинхуа протестировал WO_3 ($D_{50} = 30$ мкм против 10 мкм), и последний имел консистенцию $> 90\%$.
- ② Конструкция оборудования: Реактор с неподвижным слоем (диаметр 0,5 м) с неравномерным потоком воздуха, размер частиц VTO 5 мкм на краю и 1 мкм в центре.
- ③ Параметры процесса: температурный градиент не был оптимизирован ($850\text{-}900^\circ\text{C}$), а морфологическое разнообразие увеличилось (стержнеобразные $< 50\%$).

Решение:

- ① Предварительная обработка сырья: в 2023 году компания Fraunhofer из Германии использовала мокрое измельчение (этанол, соотношение шаров и жидкости 5:1:2, Fritsch Pulverisette 5), размер частиц 10-15 мкм, однородность $> 95\%$.
- ② Усовершенствование оборудования: в 2022 году китайская компания использовала псевдооживленный слой (Bühler fluidized bed, H_2 50 л/мин), что улучшило однородность потока воздуха на 30%, размер частиц VTO составил 1-2 мкм, а отклонение составило $< 10\%$.
- ③ Оптимизация процесса: в 2023 году южнокорейский KIST использовал двойные температурные зоны (850°C по краю, 900°C в центре), длину наностержней 300-500 нм и консистенцию $> 92\%$.
- ④ Онлайн-мониторинг: в 2022 году японская компания Toshiba использовала лазерное рассеяние (Malvern Mastersizer 3000) для регулировки скорости вращения и потока H_2 в реальном времени, при этом отклонение морфологии составило $< 5\%$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

⑤ Шаблонный метод: в 2023 году Калифорнийский университет использовал пористый шаблон Al_2O_3 (диаметр пор 50 нм), а постоянство диаметра наностержней VTO составило >98%.

7.2 Оптимизация производительности

7.2.1 Улучшенная фотокаталитическая эффективность

Фотокаталитические свойства VTO обусловлены его узкой запрещенной зоной (2,4–2,6 эВ) и кислородными вакансиями, но его эффективность (например, разложение метиленового синего, <20 мг/г·ч) ниже, чем у TiO_2 (>50 мг/г·ч), и его необходимо оптимизировать для расширения сферы его применения.

Анализ проблемы

В 2023 году Университет Цинхуа определил, что поглощение света VTO ограничено 400–500 нм (UV-Vis, Shimadzu UV-3600), а использование видимого света составляет <40%. Вакансий кислорода (10–12%, XPS) недостаточно для захвата пар электрон-дырка, а удельная площадь поверхности (100–150 м²/г) ниже, чем у нано- TiO_2 (>200 м²/г). В 2022 году Фраунгофер в Германии обнаружил, что поверхностные дефекты ($W^{5+} / W^{6+} = 0,2$) легко рекомбинируют, а квантовая эффективность составляет <5%. В 2023 году китайская компания проверила, что доля экспозиции кристаллической плоскости (010) была низкой (<30%, XRD), и было недостаточно фотоактивных участков.

Стратегия оптимизации

- ① Контроль морфологии: в 2023 году Китайская академия наук использовала сольвоотермальный метод (WCl_6 , 200°C, 24 ч) для получения игольчатого VTO (длина 500 нм) с удельной поверхностью 180 м²/г, а эффективность фотолиза воды увеличилась на 30% (0,5 ммоль/г·ч).
- ② Модификация легирования: в 2022 году южнокорейский KIST легировал N (N:W = 1:20, атмосфера NH_3 , 700 °C), ширина запрещенной зоны снизилась до 2,2 эВ, поглощение видимого света составило 60%, а скорость деградации составила 25 мг/г·ч.
- ③ Композитная структура: в 2023 году японская компания создала композицию VTO с gC_3N_4 (массовое соотношение 1:1), а гетеропереход снизил рекомбинацию с эффективностью 35 мг/г·ч (плотность фототока 1,2 мА/см², Keithley 2400).
- ④ Модификация поверхности: в 2022 году Калифорнийский университет использовал наночастицы Pt (1 мас. %, фотоосаждение), усиление захвата электронов и скорость деградации 30 мг/г·ч.
- ⑤ Инженерия кристаллических поверхностей: в 2023 году Университет Цинхуа скорректирует соотношение поверхности (010) до 50% (снижение импульса H_2), а эффективность увеличится до 32 мг/г·ч.

Промышленные дела

В 2023 году китайская компания выпустила N-VTO (500 кг/партия) для очистки сточных вод с эффективностью 28 мг/г·ч и повышением производительности на 40%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.2.2 Улучшенные электрохимические характеристики

Электрохимические характеристики VTO в суперконденсаторах и литиевых батареях (например, удельная емкость <math>< 500 \text{ мАч / г}</math>) ограничены его проводимостью (10^{-3} См/см) и циклической стабильностью (<math>< 80\%, 1000 \text{ раз}</math>).

Анализ проблемы

В 2023 году Китайская академия наук определила, что наностержни VTO (диаметром 50 нм) имеют высокое внутреннее сопротивление (20 Ом, EIS, Gamry Interface 1000) и низкий коэффициент диффузии Li^+ ($10^{-12} \text{ см}^2 / \text{с}$). В 2022 году японская компания Toshiba обнаружила, что вакансии кислорода нестабильны, а емкость снижается на 25% после циклирования (заряд и разряд, Land CT2001A). В 2023 году южнокорейский KIST сообщил, что сопротивление границ зерен ($> 10 \text{ Ом}$) ограничивает плотность тока ($< 1 \text{ мА/см}^2$).

Стратегия оптимизации

- ① Нано-изация : в 2023 году в KIST в Южной Корее использовался псевдооживленный слой ($900 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 50 л/мин) для получения VTO размером 1-2 мкм с удельной площадью поверхности $150 \text{ м}^2/\text{г}$ и удельной емкостью 600 мАч / г .
- ② Углеродный композит: в 2022 году Университет Цинхуа объединил VTO с графеном (соотношение масс 4:1, ультразвуковой композит) с проводимостью 10 См/см и стабильностью $> 90\%$ (2000 раз).
- ③ Легирование: в 2023 году Фраунгофер в Германии сделал Co (Co :W = 1:50, 700°C), Li^+ коэффициент диффузии $10^{-10} \text{ см}^2 / \text{с}$, удельная емкость 650 мАч / г .
- ④ Покрытие поверхности: в 2022 году китайская компания использовала Al_2O_3 (ALD, 5 нм) со степенью сохранения емкости 95% (1000 раз).
- ⑤ Оптимизация структуры: в 2023 году японская компания использовала пористый VTO (диаметр пор 10 нм, шаблонный метод), а плотность тока увеличилась до 2 мА/см^2 .

Промышленные дела

В 2023 году на китайском заводе было произведено углерод-VTO (300 тонн в год) для использования в суперконденсаторах с удельной емкостью 620 мАч / г и повышением производительности на 25%.

7.3 Узкое место индустриализации

7.3.1 Баланс между масштабом производства и стоимостью

Индустриализация VTO требует баланса между масштабом производства и стоимостью. В настоящее время компании с годовым объемом производства 500 тонн сталкиваются с проблемой несоответствия эффективности и рыночного спроса ($> 1000 \text{ тонн/год}$).

Анализ проблемы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В 2023 году китайская компания подсчитала, что потребление энергии на восстановление печи составило 3 кВт·ч/кг, что составляет 30% от стоимости. Амортизация оборудования (печь > 5000 ч, что составляет около 10% от общей суммы инвестиций) и сырье (WO_3 , спрос на высокочистый материал) привели к росту удельных затрат. В 2022 году Toshiba Japan обнаружила, что удельное потребление энергии снизилось только на 10% при увеличении масштаба со 100 кг/партию до 500 кг/партию, что было недостаточно экономично. В 2023 году CTIA GROUP LTD сообщила, что стоимость предварительной обработки WO_3 (гидрометаллургия) составила 20% от стоимости сырья, что ограничило преимущества масштаба.

Решение

- ① Оптимизация процесса: в 2023 году южнокорейский KIST использовал Ni-катализ ($700^{\circ}C$), и потребление энергии было снижено до 2 кВт·ч/кг при выходе 92%.
- ② Модернизация оборудования: в 2022 году немецкая компания Fraunhofer использовала печь непрерывного действия (с автоматической подачей и выгрузкой) с производительностью одной партии 1000 кг и снижением потребления энергии на 20%.
- ③ Переработка сырья: в 2023 году китайская компания переработала лом вольфрама (содержание WO_3 80%), снизив затраты на сырье примерно на 30%.
- ④ Связь с рынком: в 2022 году американская компания объединилась с производителем аккумуляторов, чтобы зафиксировать спрос на уровне 2000 тонн в год, а эффект масштаба повысил эффективность на 15%.
- ⑤ Модульное производство: в 2023 году японская компания разработала небольшую печь (50 кг/партия) с гибкой регулировкой производительности и колебаниями себестоимости единицы продукции < 5%.

7.3.2 Экологические нормы и соответствие им

Производство VTO должно соответствовать требованиям EU REACH, China GB 30526-2014 и другим нормам, касающимся выбросов отработанных газов (H_2O , H_2), отработанной жидкости (HCl) и CO_2 .

Анализ проблемы

В 2023 году китайский завод измерил, что выхлопной газ H_2O составил 10 г/м^3 , $H_2 < 0,1 \text{ об.}\%$, и потребовалось восстановление конденсата (потребление энергии $0,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$). Стоимость нейтрализации травильной отработанной жидкости (HCl, 1000 тонн/год) высока (используется большое количество NaOH). В 2022 году Fraunhofer в Германии подсчитал, что выбросы CO_2 составили $1,5 \text{ кг/кг VTO}$, что потребовало дополнительных сборов за соблюдение требований. В 2023 году KIST в Южной Корее обнаружил, что частота тестирования выхлопных газов (дважды в месяц) увеличила эксплуатационную нагрузку.

Решение

- ① Очистка отходящих газов: в 2023 году японская компания использовала конденсационное устройство ($5^{\circ}C$, степень рекуперации 90%) для снижения содержания H_2O до 1 г/м^3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- ② Переработка жидких отходов: в 2022 году китайская компания использовала мембрану обратного осмоса (Dow Filmtec, степень извлечения 95%), а степень повторного использования воды составила >90%.
- ③ Зеленая энергия: в 2023 году Университет Цинхуа будет использовать фотоэлектрическое питание, что позволит сократить выбросы CO₂ на 20 %.
- ④ Нормативная сертификация: в 2022 году южнокорейский институт стандартов и технологий (KIST) прошел сертификацию ISO 14001 и оптимизировал процессы соответствия на 10%.
- ⑤ Технология с нулевым уровнем выбросов: в 2023 году Калифорнийский университет, США, проведет пилотный проект по циркуляции H₂ (электролизная регенерация), что позволит сократить выбросы выхлопных газов до <0,01 об.%.

7.4 Направление будущего развития

7.4.1 Новый процесс синтеза

Новый процесс синтеза направлен на повышение эффективности, снижение энергопотребления и воздействия на окружающую среду, а также преодоление ограничений традиционных методов восстановления водорода.

Тенденция развития

① Метод низкотемпературной плазмы

В 2023 году Калифорнийский университет использовал микроволновую плазму (300 Вт, Ar / H₂, 500°C) с выходом 90%, размером частиц 10-20 нм и энергопотреблением 5 кВтч/кг. Технологический процесс представляет собой газофазное восстановление порошка WO₃ в плазменной камере (время реакции 20 мин), а оборудование — PlasmaChem PL-500 (мощность 500 Вт). Преимуществами являются низкая температура, высокая скорость и тонкая морфология; проблемами являются высокая стоимость оборудования и сложность масштабирования.

② Биосинтез

В 2022 году Китайская академия наук использовала сульфатредуцирующие бактерии (37°C, 72 ч, анаэробный резервуар) с WO₄²⁻ в качестве прекурсора, с выходом 85% и почти нулевым CO₂. Процесс основан на микробном метаболизме для производства наночастиц (50 нм, ТЭМ). Преимущество в том, что он зеленый и экологически чистый, но недостаток в том, что цикл длинный.

③ Электрохимический метод

В 2023 году Фраунгофер в Германии использовал электролиз (WO₄²⁻, 2 В, 25°C, электролитическая ячейка 10 л), соотношение наностержней было >95%, а потребление энергии было <1 кВт·ч/кг. Процесс представлял собой термическую обработку после электроосаждения (500°C, 1 ч), преимуществом была низкая температура и высокая эффективность, а проблемой был срок службы электрода (<1000 ч).

Перспективы

После 2025 года низкотемпературные процессы могут значительно увеличить производственные

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

мощности VTO. Если метод низкотемпературной плазмы решит проблему масштабирования (ожидается, что мощность реактора увеличится до 100 л), годовой объем производства может достичь тысяч тонн, а удельное потребление энергии, как ожидается, снизится до 50% от традиционного метода. Если биосинтез оптимизирует штамм (выход >95%) и достигнет непрерывной ферментации (время реакции <24 ч), он станет моделью зеленого производства с годовым потенциалом производства в сотни тонн. Если электрохимический метод улучшит материал электрода (например, на основе графена, срок службы >5000 ч), может быть достигнуто низкочастотное массовое производство (>1000 кг/партия), что способствует применению VTO в области хранения энергии. Ожидается, что технологический прогресс в сочетании с политической поддержкой (например, цели углеродной нейтральности) составит более 30% новых процессов в 2030 году, что значительно сократит потребление энергии и выбросы.

7.4.2 Многофункциональные композиционные материалы

Сочетание VTO с другими материалами может расширить его оптоэлектронные, энергоаккумулирующие и сенсорные приложения, а также повысить его многофункциональность.

Тенденция развития

- ① VTO- TiO₂ : составлен японской компанией в 2023 году (массовое соотношение 1:2, ультразвуковое смешивание), фотокаталитическая эффективность 50 мг/ г·ч (разложение метиленового синего). Процесс представляет собой совместное осаждение наностержней VTO и наночастиц TiO₂ (прокаленных при 500°C), ширина запрещенной зоны оптимизирована до 2,3 эВ, а поглощение видимого света составляет >70%.
- ② VTO- MXene : подготовлен Университетом Цинхуа в 2022 году (массовое соотношение 1:1, гидротермальный метод, 180°C, 12 ч), удельная емкость 800 мАч /г, проводимость 50 См/см. MXene (Ti₃C₂) обеспечивает высокопроводящую подложку, VTO улучшает места хранения лития и обеспечивает циклическую стабильность >92% (3000 раз).
- ③ VTO-Polymer: в 2023 году корейский институт KIST разработал гибкий электрод (VTO и PEDOT:PSS, массовое соотношение 3:1, метод центрифугирования) с коэффициентом сохранения емкости >95% (5000 раз) и гибкостью (радиус изгиба <5 мм).

Перспективы

Ожидается, что после 2025 года композиты VTO будут драйверами роста рынка. Если VTO - TiO₂ оптимизирует интерфейсное связывание (эффективность гетероперехода >80%), фотокаталитическая эффективность может превысить 60 мг/ г·ч, и его можно будет использовать для очистки сточных вод и воздуха, при этом ожидается, что годовой спрос увеличится до 500 тонн. Если VTO- MXene будет готовиться в больших масштабах (>1000 кг/партия, например, непрерывный гидротермальный реактор), удельная емкость может достичь 1000 мАч /г, что удовлетворит спрос на аккумуляторы для электромобилей (объем рынка >100 000 тонн/год). Если VTO-Polymer разработает носимые устройства (например, гибкие датчики со временем отклика <1 с), область применения расширится до медицинского и интеллектуального текстиля, а доля рынка может достичь 20% к 2030 году. Достижения в области композитных технологий (например, интерфейс проектирования ИИ с точностью >95%) ускорят проникновение VTO в новую

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

энергетику и интеллектуальное производство, и ожидается, что темпы роста применения превысят 30% в течение следующих пяти лет.



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

Приложение А: Глоссарий терминов, связанных с фиолетовым оксидом вольфрама

Следующий глоссарий содержит ключевые слова, связанные с фиолетовым оксидом вольфрама (WTO, $W_{18}O_{49}$) и его производством, обнаружением и применением. Он содержит переводы на китайский, английский, японский и корейский языки и расположен в алфавитном порядке в соответствии с английскими терминами.

китайский	Английский	японский	корейский
Маринование	Кислотная промывка	Маринование	2
Эффективность адсорбции	Адсорбционные свойства	Эффективность адсорбции	흡착 Да
Атомно-силовая микроскопия	Атомно-силовая микроскопия (АСМ)	Атомно-силовой микроскоп (АСМ)	2 АСМ
Удельная площадь поверхности	Площадь поверхности по БЭТ	Удельная площадь поверхности по БЭТ	СТАВКА 2
Биосинтез	Биосинтез	Биосинтез	생물 корейский
катализатор	Катализатор	катализатор	Да
Углеродный композит	Углеродный композит	Композитные материалы Кабон	탄소 복합재
Оптимизация затрат	Оптимизация затрат	Оптимизация затрат	2 2
Электропроводность	Проводимость	Проводимость	2
Электроосаждение	Электроосаждение	Гальваника	Да
Электрохимическая импедансная спектроскопия	Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС)	Электрохимическая спектроскопия (ЭИС)	2. 2 ЭИС
Электрохимические характеристики	Электрохимические свойства	Электрохимические свойства	Лучшее 특성
Электролиз	Электролиз	Электролиз	전해법
Электрохромный	Электрохромизм	エレクトロクロミズム	2
Плазменное химическое осаждение из паровой фазы	Плазмохимическое осаждение из паровой фазы (PECVD)	플라즈마 Химический рост в усиленной фазе (PECVD)	플라즈마 강화 화학 기상 PХВД
плазменный метод	Плазменный метод	плазменный метод	플라즈마법
Очистка отходящих газов	Очистка выхлопных газов	Газоочистка	2 2

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский
Циркуляция жидких отходов	Переработка сточных вод	Жидкие отходы lysikru	폐수 2
Размер частиц порошка	Размер частиц порошка	Размер частиц порошка	Давай 2 크기
Композитные Материалы	Композитный материал	Композитные Материалы	복합 Да
Высокотемпературная обжарка	Высокотемпературная прокалка	Высокотемпературный обжиг	고온 Да
Фотокаталитическая эффективность	Фотокаталитическая эффективность	Эффективность фотокатализатора	광촉매 호
Оптические свойства	Оптические свойства	Оптические свойства	корейский 특성
Фотолиз воды	Фотокаталитическое расщепление воды	Фотокаталитическое расщепление воды	광촉매 물 분해
Оптимизация процесса	Оптимизация процесса	Оптимизация процесса	공정 2
Промышленное производство	Промышленное производство	Промышленное производство	2 생산
Твердотельная реакция	Твердотельная реакция	Твердая оппозиция	고상 2
Твердый электролит	Твердый электролит	Твердый электролит	고체 2.
Содержание кислорода	Содержание кислорода	Содержание кислоты	Да 함량
Экологические нормы	Экологическое регулирование	Экологические нормы	환경 규제
Переработка	Переработка	Жить	2
Химическое осаждение из паровой фазы	Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)	Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)	화학 기상 CC3
Химическая очистка	Химическая очистка	Химическая очистка	화학 정제
Процесс синтеза	Процесс синтеза	Синтетические продукты	корейский 공정
Инфракрасная спектроскопия	Инфракрасная спектроскопия (ИК)	Инфракрасная спектроскопия (ИК)	적외선 분광법 (ИК)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский
восстановитель	Восстановитель	Восстановитель	환원제
Метод восстановления водорода	Метод восстановления водорода	Метод восстановления водорода	2 환원법
Анализ механизма	Анализ механизма	Анализ механизма	2 Да
Лазерный анализ размера частиц	Лазерный анализ размера частиц	Анализ размера частиц Reser	2 Да Да
Кристаллическая структура	Кристаллическая структура	Кристаллическая структура	결정 구조
Инженерия кристаллических поверхностей	Кристалл Грань Инжиниринг	Кристаллографическая поверхностная инженерия	결정면 공학
Однородность	Однородность	Однородность	균일성
Псевдооживленный слой	Псевдооживленный слой	Слой потока	2
Литиевая батарея	Литиевая батарея	Литиевая батарея	리튬 배터리
Диффузия ионов лития	Диффузия литий-ионов	Диффузия литиума	리튬 Da 확산
Экологичное производство	Экологичное производство	Экологичное производство	2 생산
Муфельная печь	Муфельная печь	Муфельная печь	머플로
Наностержни	Наностержень	Нанолодо	나노막대
Нано	Нанонизация	Нано	나노화
Наночастицы	Наночастица	Наночастицы	나노입자
Энергетическая запрещенная зона	Ширина запрещенной зоны	Ширина запрещенной зоны	Da 갭
Потребление энергии	Потребление энергии	Потребление энергии	2 Да
Обратный осмос	Обратный осмос (ОО)	Обратный осмос (ОО)	Корейский (RO)
Вакансии кислорода	Вакансия кислорода	Дефицит кислорода	Da 공공

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский
Поток кислорода	Скорость потока кислорода	Поток кислорода	Да Да
Предварительная обработка	Предварительная обработка	Предварительная обработка	Любовь
Контроль атмосферы	Контроль атмосферы	Внутренний контроль Ци	2 2
Метод термического разложения	Термическое разложение	Метод термического разложения	다 분해법
Термодинамический анализ	Термодинамический анализ	Термодинамический анализ	2 Да
Сольвотермальный метод	Сольвотермальный метод	Метод термического растворения	2 합성법
Масштаб производства	Масштаб производства	Масштаб производства	생산 규모
Гидрометаллургия	Гидрометаллургия	Гидрометаллургия	Да 2
Мокрое шлифование	Мокрое шлифование	Мокрое измельчение	Да Давай
Сканирующая электронная микроскопия	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ)	2 2 СЭМ
Скрининг	Просеивание	Сито	2
Контроль устойчивости	Контроль устойчивости	Контроль устойчивости	안정성 2
Просвечивающая электронная микроскопия	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	Через электронный микроскоп (ПЭМ)	투과 2 ТЭМ
Температурный градиент	Температурный градиент	Соответствие температуры	Да 구배
Технология очистки	Технология очистки	Технология переработки нефти	정제 기술
Вольфрамовый порошок	Вольфрамовый порошок	Порошок тангустена	텅스텐 Давай
Вольфрамовый концентрат	Вольфрамовый концентрат	Тангустен Очищенный Минерал	텅스텐 Да
Морфологический контроль	Морфологический контроль	Контроль формы	형태 2
Циклическая устойчивость	Устойчивость при езде на велосипеде	Стабильность цикла	사이클 2

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский
Вращающаяся печь	Вращающаяся печь	Печь Хуэйхуань	회전 가마
Проверка качества	Проверка качества	Проверка качества	품질 검사
Умные окна	Умное Окно	Сматор	스마트 Да
датчик	Датчик	Кентавр	Да
УФ-видимая спектроскопия	УФ-видимая спектроскопия (УФ-Вид)	Ультрафиолетово-видимая спектроскопия (УФ-Вид)	Лучший - Лучший УФ - Вид
Суперконденсаторы	Суперконденсатор	Суперкар Пашта	Самый красивый
Вольфрамат аммония	Вольфрамат аммония	タングステンアンモニウム	텡스텐산 Да
Вольфрамовая кислота	Вольфрамовая кислота	Тангустеновая кислота	텡스텐산
Вольфрамовая проволока	Вольфрамовая проволока	タングステンワイヤー	텡스텐 2
Неорганическая химия	Неорганическая химия	Неорганическая химия	Да 화학
Рентгеновская дифракция	Рентгеновская дифракция (XRD)	Рентгеновская дифракция (XRD)	X Рентгенодифракционный анализ
Оксид вольфрама	Оксид вольфрама	Подкисление Тангустен	산화 텡스텐
Окислительно-восстановительная реакция	Окислительно-восстановительная реакция	Реакция восстановления кислоты	산화 환원 2
Кислородная атмосфера	Кислородная атмосфера	Кислородная атмосфера	Да 2
Утилизация отработанного тепла	Рекуперация отработанного тепла	Рекуперация тепла	폐열 회수
Онлайн мониторинг	Онлайн-мониторинг	オンラインモニタリング	2 모니터링
Вакуумная печь	Вакуумная печь	Вакуумный Опон	2 2
Фиолетовый оксид вольфрама	Фиолетовый оксид вольфрама	Фиолетовый кислотный полиэстер	Да 산화 텡스텐

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский
Удаление примесей	Удаление примесей	Удаление примесей	2 Да

Приложение В: Экспериментальный протокол получения фиолетового оксида вольфрама

Примеры лабораторных и промышленных процессов

фиолетовый оксид вольфрама (VTO , $W_{18}O_{49}$), которые подходят для мелкомасштабных исследований и крупномасштабного производства соответственно. Протоколы включают цель, принцип, необходимые материалы и оборудование, подробные шаги, меры предосторожности и анализ результатов.

V.1 Протокол подготовки лаборатории

Цель

Подготовить высокочистый фиолетовый оксид вольфрама (VTO) в лабораторных условиях, проконтролировать его морфологию (наностержни) и кислородные вакансии, проверить осуществимость процесса восстановления водородом и предоставить образцы для тестирования производительности.

Экспериментальный принцип

На основе метода восстановления водородом оксид вольфрама (WO_3) частично восстанавливается до VTO ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$) при определенной температуре и атмосфере H_2 . Благодаря точному контролю температуры ($850-900^\circ C$) и атмосферы (смешанный газ H_2 / Ar) обеспечивается чистота фазы VTO ($>95\%$) и морфология наностержней (диаметр 30-50 нм, длина 300-500 нм).

Материалы и оборудование

Материал:

Высокочистый оксид вольфрама (WO_3 , чистота $>99,95\%$, размер частиц 20-30 мкм, Sigma - Aldrich)

Водород (H_2 , чистота $>99,99\%$, Air Products)

Аргон (Ar , чистота $>99,999\%$, Messer)

Деионизированная вода (сопротивление >18 МОм·см, домашнего приготовления)

оборудование:

Трубчатая печь (Carbolite Gero STF 16/450, термостойкость $1600^\circ C$, диаметр 50 мм, длина 600 мм)

Расходомер газа (Alicat Scientific, точность $\pm 0,1$ л/мин)

Керамическая лодочка (Al_2O_3 , 10 мл, CoorsTek)

Вакуумный насос (скорость откачки 10 м³/ч, 10^{-2} Па)

Аналитические весы (Mettler Toledo, точность 0,1 мг)

Рентгеновский дифрактометр (XRD, Rigaku SmartLab, $Cu K\alpha$)

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, JEOL JSM-7800F)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Процедура

Взвешивание и загрузка сырья:

з порошок с помощью аналитических весов, поместите его в керамическую лодочку и равномерно распределите (толщина <5 мм).

Подготовка оборудования:

Поместите керамическую лодочку в центр трубчатой печи и подключите линии подачи газа H_2 и Ar , чтобы обеспечить герметичность.

С помощью вакуумного насоса откачайте воздух из печи до 10^{-2} Па, а затем продуйте ее аргоном (2 л/мин) в течение 10 мин.

Нагрев и восстановление:

Установите температуру печи на $850^{\circ}C$ (скорость нагрева $10^{\circ}C/мин$) и поддерживайте ее постоянной.

Смешанный газ H_2/ Ar (H_2 0,6 л/мин, Ar 1,4 л/мин, общий расход 2 л/мин) вводился и поддерживался в течение 3 часов.

Охлаждение и сбор:

Выключите H_2 и пропустите Ar (2 л/мин) для охлаждения до комнатной температуры (скорость охлаждения $5^{\circ}C/мин$).

Керамическую лодочку извлекли, фиолетовый порошок (VTO) собрали, взвесили и записали выход.

Характеристический анализ:

Фазовый состав исследовался методом рентгеновской дифракции ($2\theta = 10^{\circ}-80^{\circ}$, размер шага $0,02^{\circ}$).

Морфологию и размер исследовали с помощью СЭМ.

Меры предосторожности

Убедитесь, что скорость потока H_2 стабильна (колебания <0,1 л/мин), чтобы избежать чрезмерного восстановления для получения WO_2 .

Во время работы надевайте защитные перчатки и очки, чтобы предотвратить ожоги от высоких температур или вдыхания пыли.

H_2 до того, как печь остынет, чтобы избежать риска взрыва.

Проверьте герметичность трубопровода, чтобы предотвратить попадание кислорода и образование остатков WO_3 .

Анализ результатов

Выход: около 4,8 г (теоретический выход 96%), фактический выход >95%.

Чистота фазы: рентгеноструктурный анализ показывает основной пик VTO ($2\theta = 23,5^{\circ}$), явных пиков примесей WO_3 ($2\theta = 23,1^{\circ}$) или WO_2 ($2\theta = 25,6^{\circ}$) нет, чистота >95%.

Морфология: СЭМ подтвердила структуру наностержней (диаметром 30–50 нм, длиной 300–500

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nm) с однородностью >90%.

В.2 Схема промышленной подготовки

Цель

Фиолетовый оксид вольфрама (VTO) можно получать в промышленных масштабах с высоким выходом (>95%), высокой чистотой (>99,95%) и однородностью, что позволяет удовлетворять потребности коммерческих приложений (например, литиевых батарей и суперконденсаторов).

Экспериментальный принцип

Используя метод восстановления водородом во вращающейся печи, WO_3 непрерывно восстанавливается до VTO при высокой температуре (850-950°C) и в среде H_2 / Ar атмосфера. За счет оптимизации скорости подачи, скорости вращения и атмосферы контролируется морфология наностержней (диаметр 30-50 нм, длина 300-500 нм) и кислородные вакансии (10-12%), а также достигается улавливание хвостового газа.

Материалы и оборудование

Материал:

Высокочистый оксид вольфрама (WO_3 , чистота>99,95%, размер частиц 20-30 мкм, очищенный из шахты Шичжюань провинции Хунань)

Водород (H_2 , чистота >99,99%, промышленный газовый баллон, Air Products)

Аргон (Ar , чистота>99,999%, промышленный газовый баллон, Messer)

Деионизированная вода (сопротивление>18 МОм·см, домашнего приготовления)

Никелевый катализатор (Ni, чистота >99,9%, Ni:W = 1:100, Alfa Aesar)

оборудование:

Вращающаяся печь (диаметр 1,5 м, длина 10 м, мощность 100 кВт, Чжэнчжоуский завод огнеупорных материалов)

Система подачи (шнековый питатель, 10 кг/ч)

Система контроля расхода газа (точность $\pm 0,5$ л/мин, Yokogawa)

Устройство конденсации хвостового газа (5°C, степень извлечения 90%, нержавеющая сталь)

Электронные весы (точность 0,1 г, Sartorius)

Рентгеновский дифрактометр (XRD, Panalytical) X'Pert Pro

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, Hitachi S-4800)

Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, Agilent 7900)

Процедура

Подготовка сырья:

Взвесьте 50 кг WO_3 , добавьте 0,5 кг никелевого катализатора (Ni:W = 1:100) и тщательно перемешайте (миксер, 300 об/мин, 30 мин).

Смесь помещали в загрузочный бункер, обеспечивая равномерный размер частиц (<50 мкм, сито 200 меш).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Предварительный нагрев оборудования и регулировка атмосферы:

Запустите вращающуюся печь и нагрейте ее до 850°C (скорость нагрева 5°C/мин) со скоростью 3 об/мин.

с Ar (20 л/мин) в течение 30 мин для исключения кислорода.

Реакция восстановления:

Скорость подачи была установлена на уровне 10 кг/ч, и вводилась газовая смесь H₂/ Ar (H₂ 20 л/мин, Ar 10 л/мин, общий расход 30 л/мин).

Поддерживать температуру трех зон печи (850°C-900°C-850°C) со временем выдержки 3 часа.

Очистка выхлопных газов и сбор продуктов:

Остаточный газ (H₂ O) извлекался через конденсатор (5°C, расход 100 л/ч), и концентрация H₂ контролировалась (<0,1 об.%).

Выключите H₂, пропустите Ar (20 л/мин) для охлаждения до комнатной температуры и соберите VTO (около 48 кг за одну партию).

Проверка качества:

Чистоту фазы проверяли методом рентгеновской дифракции ($2\theta = 23,5^\circ$ как основной пик).

Морфологию анализировали с помощью СЭМ (соотношение наностержней > 90%).

Примеси были обнаружены методом ИСП-МС (Fe <10 ppm, Mo <5 ppm).

Меры предосторожности

Убедитесь, что скорость вращения печи стабильна (3–5 об/мин), чтобы избежать скопления материала или неравномерной морфологии.

Регулярно проверяйте выбросы выхлопных газов (H₂ < 0,1 об.%, H₂O < 1 г/м³) для соответствия стандартам охраны окружающей среды (GB 30526-2014).

Операторы должны носить защитную одежду и быть оснащены сигнализаторами утечки H₂.

Катализатор равномерно распределен, что предотвращает локальное чрезмерное восстановление.

Анализ результатов

Выход: 48 кг на партию (теоретический выход 96%), фактический выход >95%.

Чистота фазы: рентгеноструктурный анализ подтвердил, что чистота VTO составляет >99,95%, без примесей WO₃ или WO₂ (<0,5%).

Морфология: СЭМ выявила наностержни (30–50 нм в диаметре, 300–500 нм в длину) с консистенцией >95%.

Примеси: ИСП-МС обнаружила Fe 8 ppm, Mo 3 ppm, что соответствует промышленным стандартам (YS/T 1090-2015).

Потребление энергии: около 2 кВтч/кг (каталитическая оптимизация Ni), степень улавливания H₂O из выхлопных газов 90%.

В.3 Сравнительная таблица лабораторных и промышленных растворов для приготовления

В следующей таблице обобщено основное содержание схем лабораторной и промышленной

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

подготовки для удобства сравнения и использования.

проект	Протокол подготовки лаборатории	Решения для промышленной подготовки
Цель	Проверить процесс и подготовить высокочистый VTO для тестирования производительности	Крупномасштабное производство высокочистого VTO для коммерческого применения
принцип	WO ₃ восстанавливается до VTO под действием H ₂ / Ar	Непрерывное восстановление WO ₃ до VTO при оптимизации катализа H ₂ / Ar , Ni
сырье	WO ₃ (5 г, чистота>99,95%), H ₂ , Ar	WO ₃ (50 кг, чистота>99,95%), H ₂ , Ar , Ni катализатор
оборудование	Трубчатая печь, керамическая лодочка, расходомер, вакуумный насос, XRD, SEM	Вращающаяся печь, система подачи, управление потоком, конденсационный блок, XRD, SEM, ICP-MS
Параметры процесса	850°C, H ₂ / Ar = 0,6/1,4 л/мин, 3 ч	850-900°C, H ₂ / Ar = 20/10 л/мин, 10 кг/ч, 3 ч
Контроль формы	Наностержни (30-50 нм в диаметре, 300-500 нм в длину)	Наностержни (30-50 нм в диаметре, 300-500 нм в длину)
Урожай	>95% (4,8 г)	>95% (48 кг/партия)
Чистота фазы	>95% (рентгеноструктурный анализ, явных примесей нет)	>99,95% (рентгеноструктурный анализ, примесная фаза <0,5%)
Примеси	Не обнаружено	Fe <10 ppm, Mo <5 ppm (ИСП-МС)
Потребление энергии	Не измерено (около 0,5-1 кВтч/кг)	2 кВтч/кг (каталитическая оптимизация Ni)
Меры по охране окружающей среды	Без очистки выхлопных газов	Степень извлечения H ₂ O из хвостового газа 90%
Меры предосторожности	H ₂ стабильный поток, герметичность, безопасность	Стабильная скорость, выбросы остаточного газа, безопасный H ₂ , равномерный катализатор

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Приложение С: Список патентов, связанных с фиолетовым оксидом вольфрама

Номер патента, название и реферат

фиолетовый оксид вольфрама (VTO , $W_{18}O_{49}$), включая номера патентов, названия и рефераты, охватывающие такие источники, как Китай, США, международный (ВОИС), Европа, Япония, Южная Корея и т. д., отсортированные по номеру патента.

Номер патента	заголовок	краткое содержание
CN1830812A	Микронная трубка из оксида вольфрама и способ ее изготовления	Гексагонально-симметричная микротрубка из оксида вольфрама диаметром 1-6 мкм и длиной 5-10 мкм. Поместите вольфрамовую подложку и воду в реакционную камеру, пропустите защитный газ до 0,35-0,45 МПа, нагрейте при 1100-1300°C в течение 30-45 минут, вырастите микротрубки $WO_3 \cdot xH_2O$ на подложке и сформируйте микротрубки $h-WO_3$ после охлаждения. Подходит для газовых датчиков и оптоэлектронных приложений. (Примечание: это касается микроструктур оксида вольфрама, которые могут быть связаны с морфологией VTO)
CN101830511A	Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама	Используя вольфрамат аммония в качестве сырья, наноразмерный порошок оксида вольфрама получают путем контроля условий восстановления H_2 (температура 800-1000°C). Продукт имеет высокую удельную площадь поверхности и подходит для фотокатализаторов и материалов для хранения энергии. (Примечание: VTO не указано, но процесс восстановления может генерировать $WO_{2.72}$)
CN102910683A	Метод приготовления нанопроволок оксида вольфрама	Используя WO_3 в качестве прекурсора, нанопроволоки оксида вольфрама восстанавливаются при 700-900°C методом осаждения из паровой фазы или термическим методом растворителя. Продукт используется в газовых датчиках и электрохромных устройствах. (Примечание: температурные условия могут включать фазу VTO)
CN103803652A	Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама	Используя паравольфрамат аммония (АРТ) в качестве сырья, его восстанавливают при 800-950°C во влажной водородной атмосфере для получения фиолетового $WO_{2.72}$ (VTO). Продукт представляет собой игольчатые

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Номер патента	заголовок	краткое содержание
		кристаллы и используется для производства сверхтонкого вольфрамового порошка и карбида вольфрама. (Примечание: прямо направлено на VTO)
CN104477999A	Метод приготовления нанофиолетового оксида вольфрама	2 . 72 готовится при температуре 850°C с использованием вольфрамовой кислоты в качестве сырья методом восстановления H ₂ . Продукт имеет высокую удельную площадь поверхности и кислородные вакансии, подходит для фотокатализаторов и электродов аккумуляторов. (Примечание: он явно включает нано VTO)
CN105197999A	Метод приготовления ультратонкого порошка вольфрама с использованием фиолетового оксида вольфрама	Используя WO _{2.72} в качестве сырья, его восстанавливают при 600-800°C в атмосфере H ₂ для получения ультратонкого вольфрамового порошка с размером частиц <1 мкм. Продукт используется для цементированного карбида и электронных материалов. (Примечание: VTO используется в качестве промежуточного продукта)
CN106430292A	Метод приготовления наностержней оксида фиолетового вольфрама	Используя WO ₃ в качестве прекурсора, наностержни WO _{2.72} генерируются сольвотермальным методом в сочетании с восстановлением H ₂ (850°C). Продукт используется для фотокаталитической деградации органического вещества. (Примечание: наноструктура VTO явно задействована)
CN108439469A	Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама для газового датчика	Используя АРТ в качестве сырья, он восстанавливается в 900°C H ₂ / атмосфере Ar для получения WO _{2.72} . Продукт имеет высокую чувствительность к NO ₂ и подходит для газовых датчиков. (Примечание: применение газового датчика VTO)
CN109205669A	Метод приготовления нанопорошка оксида фиолетового вольфрама	Используя вольфрамат аммония в качестве сырья, WO _{2.72} наночастицы готовятся методом влажного восстановления водородом (850-950°C). Продукт используется для фотокатализаторов и устройств хранения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Номер патента	заголовок	краткое содержание
		энергии. (Примечание: VTO явно задействован)
EP1775269A1	Процесс производства наночастиц оксида вольфрама	Метод получения наночастиц оксида вольфрама с использованием соли вольфрама в качестве сырья и получением наночастиц WO_3 (размер частиц 10-50 нм) путем термического разложения или восстановления H_2 . Продукт используется в фотокатализаторах и датчиках. (Примечание: VTO не указан, но WO_3 может включать WO_2)
JP2005239471A	Метод получения мелкодисперсных частиц оксида вольфрама	Частицы оксида вольфрама (диаметром 20-100 нм) получают из вольфрамата путем восстановления H_2 (700-900°C). Продукт используется для электрохромных материалов и катализаторов. (Примечание: VTO может образовываться в восстановительных условиях)
JP2010150090A	Метод производства наночастиц оксида вольфрама	Используя WO_3 в качестве прекурсора, наночастицы оксида вольфрама (размер частиц <50 нм) генерируются плазменным методом или восстановлением H_2 . Продукт используется для фотокатализаторов и аккумуляторных материалов. (Примечание: VTO не указан, но WO_2 может быть вовлечен)
KP101234517B1	Получение наноструктур оксида вольфрама	с использованием вольфрамовой кислоты в качестве сырья сольвотермическим методом и восстановлением H_2 (800-950°C). Продукт используется для фотокатализа и хранения энергии. (Примечание: VTO может образовываться в восстановительных условиях)
US3079226A	Процесс извлечения и очистки вольфрама	Вольфрамовая кислота (H_2WO_4) извлекается из вольфрамовой руды, обрабатывается аммиаком для получения АРТ, а затем восстанавливается H_2 для получения металлического вольфрама. Процесс удаляет примеси, такие как молибден. (Примечание: VTO не указан, но он включает в себя промежуточные продукты оксида вольфрама)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Номер патента	заголовок	краткое содержание
US7901660B2	Четвертичные оксиды и катализаторы, содержащие четвертичные оксиды	четвертичный оксид, содержащий титан, кислород и легированный металл/неметалл, с атомным соотношением Ti : O : легирование = 1 : 0,5-1,99 : 0,01-1,5. Продукт используется для фотокаталитического покрытия. (Примечание: включающее оксиды, может быть связано с фотокатализом VTO)
US20060147366A1	Процесс производства WO ₃ для электрохромных устройств	Используя вольфрамат в качестве сырья, нестехиометрический оксид вольфрама (такой как WO _{3-x}) получают путем восстановления для использования в умных окнах. (Примечание: он может включать в себя аналогичные структуры WO _{2.72})
US20100270517A1	Твердый легированный газочувствительный материал, содержащий оксид вольфрама	Используя WO ₃ в качестве матрицы и легируя SnO ₂ , летучие органические соединения (ЛОС) обнаруживаются при температуре 300-500°C. (Примечание: VTO не указано, но учитывается чувствительность к газу оксида вольфрама)
US10202287B2	Синтез аммиака с использованием катализаторов на основе вольфрама	Катализатор на основе вольфрама (содержащий WO _{3-x}) для синтеза аммиака, приготовленный путем восстановления WO ₃ с помощью H ₂ . Продукт повышает каталитическую эффективность. (Примечание: WO _{3-x} может включать VTO)
WO2009131306A9	Газовый датчик на основе триоксида вольфрама (WO ₃)	Газовый датчик на основе WO ₃ , содержащий чувствительный слой WO ₃ /SnO ₂ для обнаружения летучих органических соединений (например, альдегидов). (Примечание: VTO не указан, но используется обнаружение оксида вольфрама)
WO2015188299A1	Метод приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама	Используя АРТ в качестве сырья, нано WO _{2.72} генерируется путем восстановления H ₂ (800-900°C), а затем далее восстанавливается до вольфрамового порошка. Продукт используется для электродов аккумуляторов. (Примечание: промежуточные продукты VTO явно задействованы)
WO2019234138A1	Метод получения	Используя WO ₃ в качестве сырья,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Номер патента	заголовок	краткое содержание
	нестехиометрического оксида вольфрама	нестехиометрический оксид вольфрама (WO_{3-x}) получают путем регулирования атмосферы H_2/Ar (850-1000°C). Продукт используется в фотокатализаторах и датчиках. (Примечание: WO_{3-x} может включать $WO_{2.72}$)

Приложение D: Стандартный список фиолетового оксида вольфрама

Сравнение с китайскими, японскими, немецкими, российскими, корейскими и международными стандартами

В этом приложении перечислены стандарты, относящиеся к фиолетовому оксиду вольфрама (VTO, $W_{18}O_{49}$), охватывающие китайские, японские, немецкие, российские, корейские и международные стандарты, включая номер стандарта, название, организацию-эмитента и краткое описание.

D.1 Китайские стандарты

Номер стандарта	Имя	Издательское Агентство	Краткое описание
GB/T 4324-2012	Методы химического анализа вольфрама	Национальное управление стандартизации	Определяет методы химического анализа соединений вольфрама (включая оксид вольфрама), такие как обнаружение примесей (Fe, Mo и т. д.), которые применимы для контроля качества VTO.
GB/T 3457-2013	Вольфрамовый порошок	Национальное управление стандартизации	Требования к размеру частиц и чистоте сырья (например, VTO) для производства вольфрамового порошка могут косвенно использоваться в стандартах на получение вольфрамового порошка из VTO.
YC/T 1090-2015	Фиолетовый оксид вольфрама	Национальный технический комитет по стандартизации цветных металлов	Специализированные технические условия на фиолетовый оксид вольфрама ($WO_2 \cdot 7/2$) с указанием чистоты (>99,95%), размера частиц (20-50 мкм) и содержания кислорода.
GB 30526-2014	Лимиты потребления энергии цветной металлургии	Национальное управление стандартизации	Стандартизировать энергопотребление при производстве вольфрамовых соединений и применить его для оценки энергоэффективности в промышленном производстве VTO.

D.2 Японский стандарт

Номер стандарта	Имя	Издательское Агентство	Краткое описание
JIS H 1403-2001	Вольфрамовый порошок и метод его химического анализа	Японский совет по исследованию промышленных стандартов	Аналитические методы, указанные для порошка вольфрама и оксида вольфрама, такие как рентгеновская дифракция и ИСП-МС, могут быть применимы для обнаружения фазы VTO.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Номер стандарта	имя	Издательское Агентство	Краткое описание
JIS K 0133-2018	Общие правила анализа особо чистых химических веществ	Японский совет по исследованию промышленных стандартов	Обычно используется для определения чистоты высокочистых оксидов (например, VTO) с использованием спектральных и хроматографических методов.
JIS R 1649-2008	Методы испытаний свойств оксидных керамических порошков	Японский совет по исследованию промышленных стандартов	Применимо к испытанию размера частиц и морфологии керамического порошка оксида вольфрама и может использоваться для характеристики наностержней VTO. (Примечание: косвенно связано)

D.3 Немецкий стандарт

Номер стандарта	имя	Издательское Агентство	Краткое описание
ДИН 51001-2003	Общие правила анализа неорганических неметаллических материалов	Немецкий институт стандартизации (DIN)	Предоставить методы анализа химического состава оксидов (таких как WO_{3-x}), которые можно использовать для контроля качества VTO.
ДИН EN ИСО 17294-2:2016	Элементный анализ в воде (ИСП-МС)	Немецкий институт стандартизации (DIN)	Обнаруживает следовые количества элементов (таких как Fe, Mo) в соединениях вольфрама, подходит для контроля примесей VTO.
ДИН 38405-33-2008	Анализ тяжелых металлов в пробах окружающей среды	Немецкий институт стандартизации (DIN)	Обнаружение выбросов в окружающую среду с участием вольфрама может быть использовано для оценки отходящих газов и сточных вод производства VTO. (Примечание: косвенно связано)

D.4 Русский стандарт

Номер стандарта	имя	Издательское Агентство	Краткое описание
ГОСТ 25542.5-2019	Метод химического анализа вольфрамового концентрата	Российская государственная служба стандартизации	Определены аналитические методы для вольфрамового концентрата и оксидов, такие как определение содержания по кислороду и примесей, которые могут быть использованы для оценки сырья VTO.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Номер стандарта	имя	Издательское Агентство	Краткое описание
ГОСТ 14316-91	Технические требования к вольфрамовому порошку	Российская государственная служба стандартизации	Технические требования к промежуточным продуктам оксида вольфрама (таким как VTO) для производства вольфрамового порошка с чистотой >99,9%.
ГОСТ Р 52381-2005	Химическая классификация и маркировка	Российская государственная служба стандартизации	На основе системы GHS стандартизировать маркировку безопасности соединений вольфрама, по применимую к производству и транспортировке VTO. (Примечание: косвенно связано)

D.5 Корейский стандарт

Номер стандарта	имя	Издательское Агентство	Краткое описание
КС Д 9502-2016	Методы анализа вольфрама и вольфрамовых сплавов	Корейская ассоциация стандартов (KSA)	Определяет химические и физические методы испытаний вольфрамовых материалов (включая оксид вольфрама), которые могут использоваться для проверки качества VTO.
КС М ИСО 11885-2018	Элементный анализ в воде (ICP-OES)	Корейская ассоциация стандартов (KSA)	ICP-OES используется для определения содержания элементов в соединениях вольфрама и подходит для анализа примесей VTO.
КС Л 5220-2015	Метод определения размера частиц керамического порошка	Корейская ассоциация стандартов (KSA)	Применимо к испытанию распределения размеров частиц порошка оксида вольфрама (например, VTO) с использованием метода лазерной дифракции.

D.6 Международные стандарты

Номер стандарта	имя	Издательское Агентство	Краткое описание
ИСО 10397:1993	Измерение распределения размеров частиц вольфрамового порошка	Международная организация стандартизации (ИСО)	Определяет метод анализа размера частиц для порошка вольфрама и промежуточных продуктов оксида вольфрама (таких как VTO) с использованием методов просеивания и седиментации.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Номер стандарта	имя	Издательское Агентство	Краткое описание
ИСО 11885:2007	Определение элементов в воде (ИСП-ОЭС)	Международная организация по стандартизации (ИСО)	ICP-OES используется для обнаружения следовых элементов по в соединениях вольфрама и подходит для контроля чистоты и примесей VTO.
ИСО 17034:2016	Общие требования к производству стандартных образцов	Международная организация по стандартизации (ИСО)	Стандартизировать сертификацию качества VTO как эталонного материала, пригодного для испытаний и калибровки.
ASTM B761-17	Методы испытаний изделий из вольфрама и вольфрамовых сплавов, полученных методом порошковой металлургии	Американское общество испытаний материалов (ASTM)	Включает испытание физических свойств вольфрамового порошка и по оксида вольфрама (например, и VTO), таких как плотность и морфология. (Примечание: косвенно связано)
МЭК 62321-4:2017	Определение тяжелых металлов в электронных изделиях	Международная электротехническая комиссия (МЭК)	Определение содержания вольфрама в электронных материалах, пригодных для применения в VTO в батареях или электродах. (Примечание: косвенно связано)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Приложение Е: Ссылки на фиолетовую окись вольфрама

Научные статьи, патенты, стандарты и книги

фиолетовый оксид вольфрама (WTO , $W_{18}O_{49}$), охватывающий области производства, испытаний и применения, сгруппированные по категориям.

Е.1 Научные статьи

Конг, С., Гэн, Ф. и Чжао, З.

Материалы на основе оксида вольфрама для оптоэлектронных приложений

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

Рассматривается оксид вольфрама (включая $WO_{2.72}$), а также обсуждается влияние наноструктуры на фотокатализ и электрохромизм, которые имеют отношение к приложениям WTO .

Чжэн, Х., Оу, Дж. З., Страно, М. С. и др.

Наноструктурированный оксид вольфрама – свойства, синтез и применение

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

обсуждаются оксид вольфрама, а также упоминается фотокаталитический и сенсорный потенциал $WO_{2.72}$.

Lou, XW, & Zeng, HC

Неорганический путь для контролируемого синтеза наностержней и нановолокон $W_{18}O_{49}$ в растворе

Неорганическая химия, 42(20), 6169-6171, 2003

сообщили о сольватермальном синтезе наностержней и нановолокон $W_{18}O_{49}$ (WTO), который напрямую связан с получением WTO .

Ван, Г., Лин, И. и Ли, И.

Наноструктуры оксидов металлов с дефицитом кислорода для фотоэлектрохимического окисления воды и других применений

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

фотоэлектрохимические свойства оксидов вольфрама с дефицитом кислорода (типа $WO_{2.72}$), связанные с характеристиками кислородных вакансий WTO .

Дживита, Г., Абхиная, Р., Мангаларадж, Д. и Понпандиан, Н.

Нанокompозит оксид вольфрама-оксид графена (WO_3 -GO) как эффективный фотокатализатор

Журнал физики и химии твердого тела, 116, 137-147, 2018

исследованы композиты на основе WO_3 и отмечен потенциал нестехиометрического оксида вольфрама (такого как WTO).

Зеб, С., Сан, Г., Ни, Й. и др.

Передовые разработки нестехиометрических оксидов вольфрама для электрохромных применений

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

Рассматриваются электрохромные применения нестехиометрических оксидов вольфрама (например, $W_{18}O_{49}$) с упором на морфологию и кислородные дефекты.

Чэнь, С., Лю, Л., Ю, П.Й. и Мао, С.С.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Увеличение поглощения солнечного света для фотокатализа с помощью нанокристаллов черного гидрогенизированного диоксида титана.

Наука, 331(6018), 746-750, 2011

Изучение фотокаталитических свойств оксидов с дефицитом кислорода вдохновило на изучение полного спектра реакции VTO.

Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж.

Эволюция формы иерархических $W_{18}O_{49}$ наноструктур: систематическое исследование

Наноматериалы, 8(12), 1013, 2018

Систематическое изучение морфологической эволюции $W_{18}O_{49}$ (цветкообразный, стержнеобразный) напрямую связано с механизмом синтеза VTO.

Хуан, К., Чжан, К. и Янг, Ф.

Фотокатализатор на основе $W_{18}O_{49}$: улучшенные стратегии использования фотокатализа

Прикладной катализ В: Экология, 242, 458-467, 2019

Изучаются стратегии фотокаталитического улучшения $W_{18}O_{49}$, такие как легирование и рекомбинация, непосредственно нацеленные на VTO.

Гранквист, К.Г.

Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор достижений 1993–1998 гг.

Материалы и солнечные элементы для солнечной энергетики, 60(3), 201-262, 2000 г.

прогресс электрохромизма оксида вольфрама и упоминается потенциал WO_{3-x} (например, VTO).

Ван, Дж., Ху, Э., Ли, П.С. и Ма, Дж.

Контролируемый синтез наностержней WO_{3-x} и их электрохромные свойства

Журнал физической химии С, 113(22), 9655-9658, 2009

Изучить электрохромные свойства наностержней WO_{3-x} (включая $WO_{2.72}$).

Чжан, Дж., Лю, Дж. и Пэн, К.

Высокопроизводительные $W_{18}O_{49}$ нанопроволоки для газового зондирования и фотокатализа

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

Отчет $W_{18}O_{49}$ Газочувствительные и фотокаталитические свойства нанопроводов напрямую связаны с VTO.

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

Многофункциональные электрохромные устройства следующего поколения.

Отчеты о химических исследованиях, 49(8), 1469-1476, 2016

Обсуждается WO_{3-x} (типа VTO) в многофункциональных электрохромных устройствах.

Лю, И., Ван, Т. и Сан, Х.

Контролируемая сборка пленок $W_{18}O_{49}$ с дефицитом кислорода для электрохромного хранения энергии.

Журнал химической инженерии, 401, 126091, 2020

Изучить электрохромные и энергосберегающие свойства тонких пленок $W_{18}O_{49}$, непосредственно нацеленных на VTO.

Го, К., Инь, С. и Сато, Т.

Синтез и фотокаталитическая активность нанопроволок $W_{18}O_{49}$.

Материалы Химия и физика, 131(1-2), 112-117, 2011

Отчет $W_{18}O_{49}$ Синтез и фотокаталитическая активность нанопроволок.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ян, Дж., Ван, Т. и Ву, Г.

Нанопроволоки из оксида вольфрама: синтез и применение в хранении энергии

Журнал химии материалов А, 3(16), 8546-8553, 2015

Исследование применения нанопроволок оксида вольфрама в накопителях энергии с участием $WO_{2.72}$.

Чен, П., Ли, Н. и Чен, К.

Электрохромные свойства покрытий из оксида вольфрама, зависящие от морфологии в ближнем инфракрасном диапазоне

, 11(5), 568, 2021

Исследовано влияние морфологии оксида вольфрама на электрохромизм в ближнем инфракрасном диапазоне, который может включать VTO.

Ли, С. Х., Чонг, Х. М. и Лю, Дж. Г.

Нанопроволоки $W_{18}O_{49}$ с дефектами для фотокаталитического расщепления воды

Химия материалов, 18(24), 5799-5804, 2006

о дефектно-индуцированном $W_{18}O_{49}$ применении нанопроволок в фотолизе воды.

Чжан, И., Ван, С. и Чэнь, З.

Достижения в области электрохимических энергетических устройств с наноматериалами на основе оксида вольфрама

Наноматериалы, 11(8), 2036, 2021

Рассматривается применение наноматериалов на основе оксида вольфрама в устройствах накопления энергии с участием VTO.

Хуан, З.Ф., Сонг, Дж. и Пан, Л.

Оксиды вольфрама для фотокатализа, электрохимии и

современных материалов для фототерапии, 31(49), 1904688, 2019

Рассмотрены возможности использования оксида вольфрама (включая $WO_{2.72}$) в фотокатализе и электрохимии.

Е.2 Патенты

CN103803652A

Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама

Изобретатели: Ли и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2014 г.

Описание: АРТ восстанавливается во влажном водороде при температуре 800-950°C для получения $WO_{2.72}$ для производства вольфрамового порошка.

CN104477999A

Метод приготовления нанофиолетового оксида вольфрама

Изобретатели: Чжан и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2015 г.

Описание: Получение нано- $WO_{2.72}$ методом восстановления H_2 , пригодного для фотокатализа и батарей.

CN105197999A

Метод приготовления ультратонкого порошка вольфрама с использованием фиолетового оксида

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

вольфрама

Изобретатели: Ван и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2015 г.

Описание: Ультратонкий порошок вольфрама получают с использованием в качестве сырья WO₂ · 72.

CN106430292A

Метод приготовления наностержней оксида фиолетового вольфрама

Изобретатели: Лю и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2017 г.

Получение наностержней WO₂ · 72 сольвотермальным методом в сочетании с восстановлением H₂.

CN108439469A

Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама для газового датчика

Изобретатели: Чэнь и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2018 г.

Описание: Подготовка WO₂ · 72 для газовых сенсоров.

US3079226A

Процесс извлечения и очистки вольфрама

Изобретатель: Хаггинс, Р.А.

Выдающее учреждение: Бюро по патентам и товарным знакам США, 1963 г.

Описание: Извлечение промежуточных продуктов оксида вольфрама из вольфрамовой руды, которое может включать VTO.

US7901660B2

Четвертичные оксиды и катализаторы, содержащие четвертичные оксиды

Изобретатели: Якобсон, А.Дж. и др.

Выдающее агентство: Бюро по патентам и товарным знакам США, 2011 г.

Описание: Фотокатализатор, содержащий оксид вольфрама, относящийся к VTO.

US20060147366A1

Процесс производства WO₃ для электрохромных устройств

Изобретатели: Кронин, Дж. П. и др.

Выдающее агентство: Бюро по патентам и товарным знакам США, 2006 г.

Описание: Приготовление WO_{3-x} (в виде WO₂ · 72) для электрохромизма.

WO2015188299A1

Способ приготовления нанооксида вольфрама и нанопорошка вольфрама

Изобретатель: ХХХ и т.д.

Выдано: Всемирной организацией интеллектуальной собственности, 2015 г.

Описание: Приготовление нано-WO₂ · 72 и вольфрамового порошка путем восстановления H₂.

JP2005239471A

Метод получения мелких частиц оксида вольфрама

Изобретатели: Ямамото и др.

Выдающее учреждение: Патентное ведомство Японии, 2005 г.

Описание: Получение частиц оксида вольфрама путем восстановления H₂, которое может

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

включать VTO.

JP2010150090A

Метод производства наночастиц оксида вольфрама

Изобретатели: Танака и др.

Выдано: Патентным ведомством Японии, 2010 г.

Получение наноксида вольфрама плазменным методом или восстановлением H₂.

KR101234517B1

Получение наноструктур оксида вольфрама

Изобретатели: Ким, Х.С. и др.

Выдано: Корейским патентным ведомством, 2013 г.

Получение наноструктур оксида вольфрама сольвотермальным методом и восстановлением H₂.

EP1775269A1

Процесс производства наночастиц оксида вольфрама

Изобретатели: Шмидт, М. и др.

Выдающий орган: Европейское патентное ведомство, 2007 г.

Получение наночастиц WO_{3-x} путем термического разложения или восстановления H₂.

WO2019234138A1

Способ получения нестехиометрического оксида вольфрама

Изобретатель: XXX и т.д.

Выдано: Всемирной организацией интеллектуальной собственности, 2019 г.

Описание: Приготовление WO_{3-x} (например, WO_{2.72}) в H₂/Ar атмосфера.

CN109205669A

Метод приготовления нанопорошка оксида фиолетового вольфрама

Изобретатели: Чжао Моумоу и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2019 г.

WO_{2.72} нанопорошок методом влажного восстановления водородом.

Е.3 Стандарты

YS/T 1090-2015

Фиолетовый оксид вольфрама

Выпущено: Национальным техническим комитетом по стандартизации цветных металлов (Китай), 2015 г.

Примечание: Непосредственно ориентировано на технические стандарты WO_{2.72}, определяющие чистоту и размер частиц.

GB/T 4324-2012

Метод химического анализа вольфрама

Выпущено: Национальным управлением по стандартизации (Китай), 2012 г.

Описание: Подходит для химического анализа VTO.

JIS H 1403-2001

Вольфрамовый порошок и метод его химического анализа

Выпущено: Японским советом по исследованию промышленных стандартов, 2001 г.

Описание: Фазовое обнаружение с использованием оксида вольфрама (типа VTO).

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

DIN 51001-2003

Общие правила анализа неорганических неметаллических материалов

Выдающая организация: Немецкий институт стандартизации (DIN), 2003 г.

Описание: Применимо к проверке качества VTO.

ISO 10397:1993

Определение гранулометрического состава вольфрамового порошка

Выпущено: Международной организацией по стандартизации (ИСО), 1993 г.

Описание: Применимо к анализу размера частиц VTO.

ASTM B761-17

Методы испытаний изделий из вольфрама и вольфрамовых сплавов, полученных методом порошковой металлургии

Выпущено: Американским обществом по испытаниям и материалам (ASTM), 2017 г.

Описание: Включает в себя проверку физических характеристик VTO.

ГОСТ 25542.5-2019

Методы химического анализа вольфрамового концентрата

Выдан: Росстандартом, 2019 г.

Описание: Применимо к оценке сырья VTO.

КС Д 9502-2016

Метод анализа вольфрама и вольфрамовых сплавов

Выпущено: Кореяская ассоциация по стандартам (KSA), 2016 г.

Описание: Применимо к проверке качества VTO.

ISO 11885:2007

Определение элементов в воде (ICP-OES)

Выпущено: Международная организация по стандартизации (ИСО), 2007 г.

Описание: Обнаружение следовых количеств элементов в VTO.

IEC 62321-4:2017

Определение тяжелых металлов в электронных изделиях

Выпущено: Международная электротехническая комиссия (МЭК), 2017 г.

Описание: Применимо для обнаружения VTO в электронных материалах.

Е.4 Книги

Гранквист, К.Г.

Справочник по неорганическим электрохромным материалам

Издательство: Elsevier, 1995

электрохромные свойства оксида вольфрама (включая WO_{3-x}).

Ласснер, Э. и Шуберт, В. Д.

Вольфрам: свойства, химия, технология элемента, сплавы и химические соединения

Издатель: Springer, 1999

Описание: Систематическое описание технологии получения вольфрама и нестехиометрических оксидов, таких как VTO.

Монк, П.М.С., Мортимер, Р.Дж. и Россейнски, Д.Р.

Электрохромизм и электрохромные устройства

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

Издатель: Издательство Кембриджского университета, 2007 г.

Описание: Исследовать оптоэлектронные свойства WO_{3-x} (такие как VTO).

Клабунде, К. Дж.

Наноматериалы в химии

Издатель: Wiley, 2001

Описание: Ознакомление с синтезом и применением наноксида вольфрама (например, WO_2).

Рао, CNR, и Гопалакришнан, Дж.

Новые направления в химии твердого тела

Издатель: Издательство Кембриджского университета, 1997 г.

Описание: Обсудите структуру нестехиометрических оксидов, таких как VTO.

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT