

青色酸化タングステン（BT0）

物理的・化学的性質、調製、および用途

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## CTIA GROUP の紹介

CHINATUNGSTEN ONLINE が設立した、独立した法人格を持つ完全子会社である CTIA GROUP LTD は、インダストリアル・インターネット時代におけるタングステンおよびモリブデン材料のインテリジェントで統合された柔軟な設計と製造の推進に尽力しています。CHINATUNGSTEN ONLINE は、1997 年に [www.chinatungsten.com](http://www.chinatungsten.com)（中国初の一流タングステン製品ウェブサイト）を起点に設立され、タングステン、モリブデン、希土類元素産業に特化した中国の先駆的な e コマース企業です。CTIA GROUP は、タングステンおよびモリブデン分野での約 30 年にわたる豊富な経験を活かし、親会社の優れた設計・製造能力、優れたサービス、世界的なビジネス評判を継承し、タングステン化学薬品、タングステン金属、超硬合金、高密度合金、モリブデン、モリブデン合金の分野で包括的なアプリケーションソリューションプロバイダーになりました。

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

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

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



### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

## 目次

### 序文

ブルータングステンの重要性：非化学量論的タングステンのユニークな地位と多機能性

本書の構造概要：基礎から応用まで、すべての鎖構造を網羅

目的と対象：学術研究、産業研究開発、生産実践のための包括的な参考資料の提供

### 第1章 はじめに

- 1.1 青色タングステンの発見
- 1.2 非化学量論的タングステン酸化物の分類 ( $WO_3$ 、 $WO_{2.9}$ 、 $WO_{2.72}$ 、 $WO_2$ )
- 1.3 タングステン産業チェーンにおける青色タングステンの現状
- 1.4 研究と応用の現状と動向

### 第2章 青色酸化タングステンの基本特性

- 2.1 化学組成と構造
  - 2.1.1 化学式 ( $WO_{2.9}$ または  $W_{20}O_{58}$ )
  - 2.1.2 結晶構造と酸素欠陥
- 2.2 物理的特性
  - 2.2.1 色と外観（青色粉末）
  - 2.2.2 密度、融点、熱安定性
- 2.3 光学および電気的特性
  - 2.3.1 バンドギャップエネルギー (2.4~2.8 eV)
  - 2.3.2 電気伝導性と酸素空孔効果
- 2.4 化学的安定性と反応性
  - 2.4.1 酸化還元挙動
  - 2.4.2 環境条件下での安定性

### 第3章 青色酸化タングステンの製造プロセス

- 3.1 原料の選択と前処理
  - 3.1.1 パラタングステン酸アンモニウム (APT)
  - 3.1.2 タングステン酸とタングステン濃縮物
- 3.2 主な調製方法
  - 3.2.1 水素還元法  
プロセスパラメータ（温度 500~800°C、 $H_2$ 流量）  
装置（チューブ炉、ロータリーキルン）
  - 3.2.2 水熱法と溶媒熱法  
反応条件（高圧、180~250°C）  
ナノ構造制御
  - 3.2.3 超臨界流体法  
超臨界アルコールの応用
  - 3.2.4 蒸着法

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

化学蒸着法（CVD）と物理蒸着法（PVD）

3.3 プロセス最適化と形態制御

3.3.1 ナノ粒子、ナノロッド、ナノワイヤ

3.3.2 温度、雰囲気、触媒効果

3.4 工業生産の課題

3.4.1 一貫性と生産性

3.4.2 エネルギー消費とコスト管理

## 第4章 青色酸化タングステンの検出と特性評価

4.1 化学組成分析

4.1.1 ICP-OES と ICP-MS（不純物検出）

4.1.2 酸素含有量の測定

4.2 相組成と構造分析

4.2.1 X線回折（XRD）

4.2.2 ラマン分光法と赤外分光法

4.3 形態と粒径分析

4.3.1 走査型電子顕微鏡（SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM）

4.3.2 レーザー粒径分析

4.4 性能試験

4.4.1 光触媒効率（染料分解率）

4.4.2 エレクトロクロミック性能（変調率）

4.4.3 電気化学的性能（比容量、サイクル安定性）

## 第5章 青色酸化タングステンの応用分野

5.1 光触媒と環境用途

5.1.1 有機汚染物質の分解

5.1.2 水からの光触媒水素製造

5.2 エレクトロクロミックデバイス

5.2.1 スマートウィンドウ

5.2.2 ディスプレイと光変調

5.3 エネルギー貯蔵材料

5.3.1 スーパーキャパシタ

5.3.2 リチウムイオン電池電極

5.4 ガスセンサー

5.4.1 NO<sub>2</sub>、CO、その他のガスの検出

5.4.2 感度と選択性の最適化

5.5 タングステン粉末と超硬合金の製造

5.5.1 中間体としての青色タングステン

5.5.2 超微粒子タングステン粉末の製造

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 第6章 工業生産と最適化

- 6.1 工業設備とプロセス設計
  - 6.1.1 ロータリーキルンと流動床
  - 6.1.2 連続生産プロセス
- 6.2 品質管理と規格
  - 6.2.1 純度 (>99.95%) と不純物 (Fe、Mo <10 ppm)
  - 6.2.2 粒度分布と形態の一貫性
- 6.3 エネルギー効率と環境保護対策
  - 6.3.1 エネルギー消費の最適化 (1~2 kWh/kg)
  - 6.3.2 排ガス回収率 (H<sub>2</sub>O >90%)
- 6.4 生産事例分析
  - 6.4.1 小規模テスト (10 kg/バッチ)
  - 6.4.2 大規模生産 (1000 kg/バッチ)

## 第7章 技術的課題と今後の展開

- 7.1 現在の技術的ボトルネック
  - 7.1.1 形態と性能の精密制御
  - 7.1.2 大規模生産の安定性
- 7.2 新たな調製技術
  - 7.2.1 電気化学的還元法
  - 7.2.2 プラズマ促進法
- 7.3 応用開発の方向性
  - 7.3.1 フレキシブル電子デバイス
  - 7.3.2 バイオメディカル用途 (抗菌材料など)
- 7.4 持続可能な開発と循環型経済
  - 7.4.1 廃タングステンのリサイクルによるブルータングステンの製造
  - 7.4.2 グリーン生産パス

## 第8章 結論と展望

- 8.1 青色タングステンの研究と応用
- 8.2 将来の研究と技術革新の方向性

## 付録

付録 A: 青色酸化タングステン関連用語集

多言語対応の参考文献には、中国語、英語、日本語、韓国語、ドイツ語が含まれており、製造、試験、応用に関する用語（「水素還元」、「ナノロッド」、「光触媒効率」など）を網羅しています。

付録 B: 青色酸化タングステンの製造実験プロトコル

実験室 (5 g スケール、チューブ炉) および工業用 (100 kg/バッチ、ロータリーキルン) の手順、パラメータと考慮事項。

付録 C: 青色酸化タングステン関連特許一覧

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

特許番号、タイトル、要約（中国、米国、日本、韓国、欧州、および国際特許を網羅）。

付録 D: 青色酸化タングステン規格一覧

中国、日本、ドイツ、ロシア、韓国、および国際規格（GB/T 4324-2012、ISO 10397:1993 など）との比較。

付録 E: 青色酸化タングステン参考文献

学术论文（20）、特許（15）、規格（10）、書籍（5）、詳細な情報源と説明。

付録 F: 青色酸化タングステンの製造に必要な機器と器具のリスト



**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](http://www.ctia.com.cn)

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide (WO<sub>2.9</sub>, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". WO<sub>2.9</sub> is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W<sup>5+</sup> and W<sup>6+</sup>) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: WO<sub>2.9</sub> (or W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>), blue tungsten oxide. Purity ≥ 99.95%, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO<sub>6</sub> octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

| Type             | Particle size (μm)   | Purity (wt%) | Bulk density (g/cm <sup>3</sup> ) | Oxygen content (wt%) | Impurities (wt%, max) |
|------------------|--|--------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Micrometer level | 10-15  | ≥99.95       | 1.5-1.8                           | 29.0-29.5            | Fe≤0.001, Mo≤0.002    |
| Standard micron  | 15-20  | ≥99.95       | 1.8-2.0                           | 29.0-29.5            | Fe≤0.001, Mo≤0.002    |
| Coarse micron    | 20-25  | ≥99.95       | 2.0-2.2                           | 29.0-29.5            | Fe≤0.001, Mo≤0.002    |
| Oxygen content   | Theoretical value: 29.03wt% (wo <sub>2.9</sub> ), actual control range: 29.0-29.5wt%                           |              |                                   |                      |                       |
| Bulk density     | 1.5-2.2 g/cm <sup>3</sup> , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency |              |                                   |                      |                       |
| Customizable     | Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website ([www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 序文

青色酸化タングステン（ブルータングステン酸化物、ブルータングステンとも呼ばれ、化学式は通常  $W_{0.9}$  または  $W_{20}O_{58}$ ）は、非化学量論的酸化物として、その独特な酸素欠陥構造、光学特性、電気化学特性により、材料科学、化学工学、工業生産において重要な位置を占めています。タングステン産業チェーンの中間体として初めて工業化されて以来、ブルータングステンは、単純なタングステン粉末製造原料から多機能材料へと進化し、光触媒、エネルギー貯蔵、エレクトロクロミックデバイス、ガスセンサーなどに広く使用されています。ナノテクノロジーとグリーンケミストリーの急速な発展に伴い、ブルータングステンの研究と応用は前例のない幅と深さを示しており、その潜在力は学界と産業界によって共同で探求されています。このような背景を踏まえ、CTIA GROUP の専門家チームは、学者、研究開発担当者、生産者に体系的かつ権威ある実用的な参考ガイドを提供することを目的として、この本を執筆しました。

## 目的と読者層

本書の主な目的は、青色酸化タングステンに関する研究と応用の橋渡しをし、学術理論と産業界の実践を結びつけることです。青色タングステンの特性、調製プロセス、および多分野への応用を深く分析することで、さまざまな背景を持つ読者に的確なサポートを提供したいと考えています。学術研究者向けには、青色タングステンの物理的および化学的特性、検出方法、最先端の技術課題を詳細に分析し、豊富な参考文献と標準を補足して、理論探究と実験設計を深めるのに役立ちます。産業界の研究開発担当者向けには、青色タングステンの生産プロセスの最適化、用途拡大の方向、および技術的なボトルネックの解決策を体系的に整理し、新材料の開発と性能向上の指針を提供します。生産者向けには、工業生産における設備の選定、プロセスパラメータ、環境保護対策を詳細に紹介し、実験室から工場へのスムーズな移行を確保するための運用実験計画と品質管理基準を備えています。この本は、ブルータングステンに初めて触れる学生、タングステン材料分野の専門家、技術革新を求めるエンジニアなど、誰にとっても机上になくはならないツールブックとなることを目指しています。

## ブルータングステンの重要性

青色酸化タングステンの重要性は、その独特な物理的・化学的特性と幅広い応用展望に由来しています。その価値は科学分野に反映されるだけでなく、工業生産、環境保護、経済的利益、そして社会発展にも大きな影響を与えます。三酸化タングステン ( $WO_3$ ) と二酸化タングステン ( $WO_2$ ) の非化学量論化合物である青色タングステンは、狭いバンドギャップ (2.4~2.8eV) と酸素欠陥の存在による高い導電性を有しており、可視光触媒、エレクトロクロミック変調、電気化学的エネルギー貯蔵において従来の酸化タングステンよりも優れた性能を発揮します。

完全に酸化された  $WO_3$  と比較して、青色タングステンの酸素空孔は光吸収能と電荷分離効率

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

を高め、有機汚染物質の光触媒分解や光触媒による水分解による水素生成などの用途において大きな利点を有します。同時に、部分的に還元された構造により、エレクトロクロミックデバイスにおける応答速度と光変調速度が向上し、スマートウィンドウやディスプレイ技術に最適な材料となります。

工業分野において、特にブルータンングステンの重要性は際立っています。超微細タンングステン粉末や超硬合金の製造における重要な中間体として、ブルータンングステンの製造プロセスは、下流製品の粒度分布、純度、性能を直接決定します。例えば、水素還元条件を精密に制御することで、ブルータンングステンは粒径 1 ミクロン未満のタンングステン粉末を生成でき、航空宇宙、電子機器、切削工具の製造に広く使用されています。世界のタンングステン資源の埋蔵量は限られており（中国が約 60% を占めています）、ブルータンングステンの効率的な生産プロセスは、タンングステンの利用率を大幅に向上させ、エネルギー消費量（約 1~2kWh/kg）を削減し、従来の湿式製錬における廃液排出量を削減できます。この高い効率と持続可能性により、ブルータンングステンはタンングステン産業チェーンに欠かせない要素となっています。さらに、青タンングステンの製造技術は、アンモニア合成や石油化学への応用など、タンングステンベースの触媒の開発も促進し、産業触媒の分野での潜在的な価値を反映しています。

環境上の利点の観点から、グリーンテクノロジーにおけるブルータンングステンの役割はますます顕著になっています。世界的にカーボンニュートラル目標が重視される中、光触媒技術は環境汚染を抑制し、クリーンエネルギーを開発するための重要な手段となっています。可視光応答特性を持つブルータンングステンは、産業廃水中の有機染料を効率的に分解し（メチレンブルーなど、分解率 > 95%）、水を光分解して水素を生成する際に優れた安定性と水素生成効率を示します。この能力は、化学汚染物質の排出削減に役立つだけでなく、再生可能エネルギー開発の新たな道を提供します。さらに、ブルータンングステンをエレクトロクロミックスマートウィンドウに適用すると、建物のエネルギー消費量を大幅に削減し（変調率 > 80%）、室内の光熱環境を動的に調整することでエアコンの使用を減らし、間接的に二酸化炭素排出量を削減できます。これらの環境上の利点により、気候変動に対する材料科学的ソリューションの 1 つとなっています。

経済的潜在力は、ブルータンングステンの重要性を示すもう一つの重要な兆候です。世界のタンングステン市場は 2025 年に 50 億米ドルを超えると予想されており、高付加価値材料として、ブルータンングステンの生産と応用は、関連産業チェーンの高度化を直接促進します。ナノブルータンングステンを例に挙げると、スーパーキャパシタ（比容量 > 200 mAh / g）とリチウム電池の電極におけるその優れた性能は、新エネルギー産業の重要な部分となっています。従来の材料と比較して、ブルータンングステンはサイクル安定性とエネルギー密度が高く、エネルギー貯蔵装置の寿命と効率を大幅に向上させ、急速に増加する電気自動車と再生可能エネルギー貯蔵の需要を満たすことができます。同時に、ガスセンサーにおけるブルータンングステンの高感度（応答率 > 20%）は、産業安全監視や医療診断の分野で広い市場展望をもたらします。これらの新たな用途は、ブルータンングステンの経済的価値を高めるだけでなく、タンングステン産業の多角的な発展に新たな推進力をもたらします。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ブルータンングステンの社会的影響も無視できません。スマート製造やスマートシティ構築の文脈において、ブルータンングステンの汎用性は技術革新を支えています。例えば、エレクトロクロミックディスプレイへの応用は、フレキシブル電子デバイスの開発を促進し、次世代のウェアラブルデバイスやスマートグラスの誕生につながる可能性があります。さらに、ブルータンングステンの抗菌性（光触媒活性に由来）は、抗菌コーティングや空気浄化材料の開発など、医療材料分野での可能性を示しています。これらの応用は、人々の生活の質と健康を直接的に向上させることに繋がり、材料科学が社会の進歩に大きく貢献していることを反映しています。

ブルータンングステンの重要性は、基礎研究と産業実践の二重のニーズとの関連にもあります。学術レベルでは、ブルータンングステンの酸素欠陥メカニズム、形態制御、性能最適化は、固体化学、表面科学、ナノテクノロジーに豊富な実験モデルを提供します。たとえば、酸素空孔の形成と移動規則を研究することで、酸化物半導体の理論が深まるだけでなく、他の非化学量論材料（ $TiO_{2-x}$ や $MoO_{3-x}$ など）の設計にもインスピレーションが与えられます。産業レベルでは、ブルータンングステン生産プロセスの最適化（排ガス回収率> 90%など）とグリーン製造技術（廃タンングステンのリサイクルなど）が、持続可能な開発を実現するための鍵となります。特に世界的な資源不足と環境圧力の高まりを背景に、ブルータンングステンの低コストで高効率な生産パスは、業界競争の焦点になりつつあります。本書は、この二重の価値に基づいて、ブルータンングステンのライフサイクル全体の研究と応用を包括的にサポートすることを目指しています。

## 本の構成の概要

本書は全 8 章と 5 つの付録から構成されており、基礎から応用、理論から実践へと論理的に展開する構成となっています。第 1 章「序論」では、青色タンングステンの歴史と現状を概観し、読者に研究の背景知識を提供します。第 2 章「青色酸化タンングステンの基本特性」では、その化学構造、光電特性、安定性を詳細に検討し、後続章の理論的根拠を提供します。第 3 章「青色酸化タンングステンの製造プロセス」では、実験室および産業界のニーズを考慮し、水素還元法、水熱法、超臨界法、蒸着法など、様々な製造方法を詳細に紹介します。第 4 章「青色酸化タンングステンの検出と特性評価」では、化学組成、相組成、性能試験技術を体系的に解説し、精密分析を支援します。第 5 章「青色酸化タンングステンの応用分野」では、光触媒、エネルギー貯蔵、エレクトロクロミズムなどの応用分野を網羅し、その汎用性を示します。第 6 章「工業生産と最適化」では、設備設計、品質管理、エネルギー効率の向上に焦点を当て、生産者にとって実践的な指針を提供します。第 7 章「技術的課題と将来の発展」では、現在のボトルネックを分析し、新興技術と持続可能な発展の方向性を展望します。第 8 章「結論と展望」では、本書の要約と今後の提言を示します。

実用性を高めるために、本書の付録には包括的な補足資料が提供されています。付録 A には、国際的なコミュニケーションを容易にするための多言語用語集が含まれています。付録 B には、特定のパラメータを含む実験室および産業の準備計画が記載されています。付録 C には、技術革新を容易にするための関連特許がリストされています。付録 D では、品質管理を標準化するために国家規格を比較しています。付録 E には、学術論文、特許、規格、書籍を

## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

網羅した 50 件の参考文献がまとめられており、知識源の信頼性が確保されています。

青色酸化タングステンは、タングステン化学の一分野であるだけでなく、材料科学と産業技術の融合のモデルでもあります。本書は、体系的な知識体系と実践的なガイダンスを通じて、青色タングステンの学術研究と産業応用における二重のブレークスルーを促進することを目的としています。読者の皆様が本書からインスピレーションを得て、その微視的メカニズムの解明、製造プロセスの最適化、あるいは新たな用途の開発に取り組み、この材料の将来の発展を共に推進していただければ幸いです。この分野に叡智を捧げてくださったすべての学者、技術者、そして生産者の皆様に感謝申し上げます。皆様のご尽力のおかげで、本書は確固たる基盤を築くことができました。



## 第1章 はじめに

青色酸化タングステン（BT0）は、非化学量論的遷移金属酸化物（ $WO_{2.9}$ ）は、その独特な酸素欠陥構造、適切なバンドギャップエネルギー（2.4-2.8 eV）、および優れた電気化学特性により、材料科学および産業応用の分野で重要な研究対象となっています。19世紀に初めて発見されて以来、青色酸化タングstenは基礎研究から技術開発まで長い道のりを歩んできました。その応用範囲は、伝統的なタングsten粉末と超硬合金の製造から、光触媒、エレクトロクロミズム、エネルギー貯蔵、ガスセンシング、バイオメディカルなどのハイテク分野にまで広がっています。タングsten産業チェーンの重要な中間体として、青色酸化タングstenはタングsten鉱石原料と下流製品をつなぐだけでなく、その汎用性によりグリーンテクノロジーとインテリジェント製造の発展を促進します。しかし、形態制御、生産安定性、コスト最適化などの技術的課題により、大規模産業化の可能性は依然として限られています。同時に、新興の製造技術と持続可能な開発の概念は、その将来の発展に新たな活力を注入しています。この章では、青色酸化タングstenの歴史と発見を振り返り、非化学量論的酸化タングstenの分類を整理し、タングsten産業チェーンにおけるその位置を分析し、研究と応用の現状と動向をまとめ、後続の章のための理論的および実践的枠組みを提供することを目的としています。

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 1.1 ブルータングステンの歴史と発見

### 1.1.1 青色酸化タングステンの初期の発見

青色酸化タングステンの発見は、19世紀初頭のタングステン化学研究の隆盛に遡ります。1802年、スウェーデンの化学者イェンス・ヤコブ・ベルセリウスが初めてタングステン元素を単離し、その後、タングステン酸化物は研究のホットスポットとなりました。1867年、イギリスの化学者ヘンリー・エンフィールド・ロスコーは、タングステン酸 ( $H_2WO_4$ ) の還元反応を研究中に、初めて青色の物質を報告しました。これはタングステン酸の水素還元によって生成され、既知の黄色の三酸化タングステン ( $WO_3$ ) とは色が異なっていました。ロスコーは元素分析によって、この物質が非化学量論的酸化物であり、タングステンと酸素の比が  $WO_{2.9}$  に近いことを確認し、「青色酸化タングステン」と名付けました。この発見は、当時その構造と特性に関する理解がまだ非常に限られていたものの、酸化タングステン族における非化学量論的化合物の最初の記録となりました。

初期の研究は、青色酸化タングステンの化学組成と還元条件に焦点を当てていました。1870年代、ドイツの化学者ヴェーラーは水素還元プロセスをさらに最適化し、温度 (500~800°C) と水素濃度 (5~20 vol%) が青色酸化タングステンの生成に不可欠であることを発見しました。高温過還元では  $WO_2$ 、つまり金属タングステンが生成されましたが、低温還元では  $WO_3$  が保持されました。この時期、青色酸化タングステンは実験室では過渡的な生成物とみなされており、産業界から広く注目されることはありませんでした。

### 1.1.2 青色酸化タングステンの工業化の始まり

20世紀初頭、冶金および照明産業におけるタングステンの需要が急増するにつれて、青色酸化タングステンの産業的価値が徐々に現れました。1920年代、ドイツの冶金学者は、回転窯に基づく水素還元プロセスを開発し、600~700°C でパラタングステン酸アンモニウム ( $APT$ 、 $(NH_4)_{10} [H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$ ) を還元して青色酸化タングステンを生成し、タングステン粉末の製造のための中間体として使用しました。このプロセスにより、タングステン粉末の均一性と純度が大幅に向上し、たとえば、粒子サイズが 10~50  $\mu m$  から 1~5  $\mu m$  に縮小され、不純物含有量 (Fe、Mo など) が 50ppm 未満に制御され、超硬合金とタングステン線の生産効率が向上しました。青色酸化タングステンの青い外観は、酸素欠陥と  $W^{5+}/W^{6+}$  の共存のマクロ的な発現であると考えられており、その産業応用によりタングステン産業チェーンにおける地位を確立しています。

### 1.1.3 青色酸化タングステンにおける最近の研究の進歩

20世紀後半、材料科学の進歩に伴い、青色酸化タングステンの特性と応用可能性が再検討さ

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

れました。1970年代には、X線回折（XRD）と電子顕微鏡（SEM）技術により、青色酸化タングステンは単斜晶系（空間群  $P2_1/n$ ）であり、酸素欠陥が存在することが明らかになりました。酸素含有量は 19.0～19.5 重量%で安定していました。1990年代には、ラマン分光法と X 線光電子分光法（XPS）によって、そのバンドギャップエネルギー（2.4～2.8 eV）と高い欠陥密度（ $10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ）がさらに確認され、光触媒およびエレクトロクロミック用途の理論的根拠となりました。例えば、Granqvist（2000）は、電気変色における青色酸化タングステン膜の変調率（ $\Delta T$ ）が 80%に達し、応答時間が 5～10 秒であると報告し、スマートデバイスの研究ブームのきっかけとなりました。

21 世紀に入り、ナノテクノロジーの台頭により、青色酸化タングステンの研究は新たな段階を迎えました。水熱合成法、溶媒熱合成法、プラズマ強化法などで合成されたナノスケールの青色酸化タングステン（50～100 nm）は、より高い比表面積（20～40  $\text{m}^2 / \text{g}$ ）と光触媒効率（水素生成速度 300～500  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）を示し、新エネルギーや環境ガバナンスの分野への応用が拡大しています。青色酸化タングステンは、初期の化学的な好奇心から現代の高性能材料へと進化し、その歴史は科学技術の協調的な進歩を目的にしました。

## 1.2 非化学量論的タングステン酸化物の分類（ $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.9}$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_2$ ）

### 1.2.1 $\text{WO}_3$ ：化学量論的酸化タングステン

三酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）は、タングステン酸化物の中で最も安定した化学量論的化合物であり、酸素とタングステンの比率は 3:1 で、黄色または薄緑色をしています。結晶構造は温度によって変化し、単斜晶系（ $<17^\circ \text{C}$ ）、斜方晶系（ $17 \sim 330^\circ \text{C}$ ）、正方晶系（ $>330^\circ \text{C}$ ）の相を呈し、バンドギャップエネルギーは 2.6～3.0 eV です。 $\text{WO}_3$ は化学的に安定しており、酸やアルカリによる腐食に耐性がありますが、還元条件下では非化学量論的酸化物に容易に変換されます。工業的には、 $\text{WO}_3$ は青色酸化タングステンの前駆体であり、水素還元または熱分解によって製造されます。その光触媒特性および電気変色特性は弱く、例えば、水素生成率はわずか 100～200  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であり、変調率は 50～60% です。

### 1.2.2 $\text{WO}_{2.9}$ ：青色酸化タングステン

青色酸化タングステン（ $\text{WO}_{2.9}$ ）は、典型的な非化学量論的酸化物であり、酸素欠陥（酸素/タングステン比 2.9:1）により濃い青色を呈します。単斜晶系構造において、 $\text{W}^{5+}$  と  $\text{W}^{6+}$  が共存し、酸素欠陥密度は  $10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  に達し、バンドギャップエネルギーは 2.4～2.8 eV に減少し、可視光吸収が増強されます（400～500 nm の吸光度が 20～30%増加）。青色酸化タングステンの導電性（ $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ ）と表面活性部位密度（ $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ）は  $\text{WO}_3$  よりも優れており、光触媒（水素生成量 400～500  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）、エレクトロクロミズム（ $\Delta T > 85\%$ ）、エネルギー貯蔵（比容量 500～700 F/g）に優れています。産業界では、 $\text{WO}_{2.9}$  はタングステン粉末の製造における重要な中間体であり、酸素含有量は 19.0～19.5 wt % に制御されています。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 1.2.3 WO<sub>2.72</sub> : 紫色の酸化タングステン

紫色酸化タングステン (WO<sub>2.72</sub>) は、酸素/タングステン比が 2.72:1 の非化学量論的酸化物です。紫色に見えるのは、酸素欠陥が多いためです (WO<sub>2.9</sub>より約 20~30%高い)。結晶構造は単斜晶系で、バンドギャップエネルギーはさらに 2.2~2.6 eV に減少し、導電率は 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-1</sup> S/cm に増加します。WO<sub>2.72</sub>の製造には、より強い還元条件 (例えば、800~1000°C、H<sub>2</sub> 濃度 > 30 vol%) が必要であり、工業用途は比較的小規模です。主に超微細タングステン粉末 (粒径 < 0.5 μm) の製造に使用されます。研究によると、その光触媒性能は WO<sub>2.9</sub> (水素生成 300~400 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>) よりもわずかに低いですが、ガス検知の応答性は高くなります (NO<sub>2</sub> 応答 100~120)。

### 1.2.4 WO<sub>2</sub> : 二酸化タングステン

二酸化タングステン (WO<sub>2</sub>) は、酸素とタングステンとの比が 2:1 の非化学量論的酸化物です。褐色または黒色で、単斜晶系構造 (空間群 P2<sub>1</sub>/c) を有しています。バンドギャップエネルギーは 1.8~2.2 eV、導電率は 10<sup>-1</sup> ~ 1 S/cm と高く、酸素欠陥が多いため金属に近い性質を持っています (WO<sub>2.9</sub>より 50~60%高い)。WO<sub>2</sub>は通常、強い還元条件 (1000°C 以上、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> > 50:1 など) で生成され、安定性が悪く、容易に WO<sub>3</sub> に酸化されます。産業界では、WO<sub>2</sub>は副産物として出現し、その用途は限られていますが、電気化学的エネルギー貯蔵 (比容量 200~300 mAh /g) における可能性を示しています。

### 1.2.5 非化学量論的酸化タングステンの比較と関係

非化学量論的酸化タングステン (WO<sub>3-x</sub>、0 < x ≤ 1) は、酸素欠陥の増加とともに構造が変化します。WO<sub>3</sub>は安定性が最も高いですが、活性は最も低いです。WO<sub>2.9</sub> (青色酸化タングステン) は安定性と機能性を両立し、最も広く使用されています。WO<sub>2.72</sub>と WO<sub>2</sub>は欠陥が多く、導電性は高いですが、製造と保管が困難です。中間状態として、青色酸化タングステンはタングステン産業チェーンの連結役割を果たしており、その研究と応用は最も代表的です。

## 1.3 タングステン産業チェーンにおける青タングステンの位置

### 1.3.1 タングステン産業チェーンの構造とプロセス

、タングステンの採掘、製錬、加工から最終製品に至るまで、主に以下のプロセスで構成されます。タングステン鉱石 (灰重石、鉄マンガン重石) →パラタングステン酸アンモニウム (APT) →酸化タングステン (WO<sub>3</sub>、WO<sub>2.9</sub>) →タングステン粉末 →超硬合金、タングステン材料、化学薬品。ブルータングステン酸化物は、製錬と加工の過渡期にあり、APT または WO<sub>3</sub> からタングステン粉末への重要な中間体です。その年間生産量は、世界のタングステン加工量 (約 2 万~3 万トン、2025 年データ) の 30~40% を占めています。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 1.3.2 伝統的なタングステン産業における青色酸化タングステンの役割

従来のタングステン業界では、青色酸化タングステンは、APT とタングステン粉末の生産を水素還元プロセスで結び付けています。例えば、ロータリーキルンでは、APT は 600～700℃、 $H_2$ 流量 5～10 $m^3/h$  で青色酸化タングステン（粒径 10～50  $\mu m$ ）に変換され、その後、二次還元（900～1100℃）によってタングステン粉末（粒径 0.2～5  $\mu m$ ）が生成されます。青色酸化タングステンの酸素含有量（19.0～19.5 重量%）と形態の一貫性（> 90%）は、タングステン粉末の品質に直接影響し、粒径偏差<10%、不純物（Fe、Mo）<10ppm などとなります。超硬合金（WC-Co）製造におけるその役割は特に重要で、硬度（HV 1500～1800）と耐摩耗性が 15～20% 向上します。

### 1.3.3 新素材分野における青色酸化タングステンの現状

新素材の需要が高まるにつれ、青色酸化タングステンは従来の中間体から機能性材料の原料へと地位を拡大しました。光触媒分野では、青色酸化タングステンナノ粒子（50～100nm）が水素製造や汚染制御に利用されており、世界市場規模は 2025 年の 5,000 万米ドルから 2030 年には 1 億 5,000 万米ドルに拡大すると予想されています。電気変色およびエネルギー貯蔵分野では、青色酸化タングステン膜および電極の需要が生産量の伸びを牽引し、年間成長率は約 10～15%です。タングステン産業チェーンにおけるその汎用性は、伝統的な冶金産業とハイテク産業をつなぐ架け橋となっています。

### 1.3.4 青色酸化タングステンの戦略的価値

青色酸化タングステンの戦略的価値は、資源効率と技術革新に反映されています。世界のタングステンの埋蔵量は限られています（約 350 万トン、2025 年データ）。青色酸化タングステンは、廃タングステンのリサイクル（回収率 80～85%）を通じて一次鉱石への依存度を低減し、年間 5,000～8,000 トンのタングステン資源を節約します。同時に、グリーンテクノロジー（太陽光発電デバイスなど）やインテリジェント製造（フレキシブルエレクトロニクスなど）への応用は、世界的なカーボンニュートラル目標にも合致しています。2030 年までに、関連する生産額はタングステン産業の 20～25%を占めると予想されています。

## 1.4 研究と応用の現状と動向

### 1.4.1 青色酸化タングステンの基礎研究の現状

2025 年 3 月 31 日現在、青色酸化タングステンの基礎研究は、酸素欠陥のメカニズムと性能最適化に重点を置いています。DFT 計算と in-situ 特性評価技術により、酸素欠陥がバンドギャップ（2.4～2.8 eV）とキャリア寿命（ $10^{-6}$  s）に与える影響が明らかになり、文献数は年間 15～20%（約 500～600 件）増加しています。ナノスケールの青色酸化タングステンの合成（水熱法、プラズマ法など）により、比表面積（30～50  $m^2/g$ ）と活性点密度（ $10^{20}$ ～ $10^{21}$

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

cm<sup>-3</sup>) が向上し、高性能アプリケーションの基盤が築かれました。

#### 1.4.2 青色酸化タングステンの応用状況

青色酸化タングステンの応用は、伝統的なタングステン粉末の生産から多分野に拡大しています。産業界では、年間2万~3万トンの青色酸化タングステンが超硬合金およびタングステン材料市場（生産額約50~60億米ドル）を支えています。光触媒分野では、青色酸化タングステンの水素生成効率（400~600  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）と分解速度（>90%）が、新エネルギーおよび環境保護分野への応用を促進しています。電気変色デバイスでは、青色酸化タングステン膜のサイクル寿命（>10<sup>4</sup>回）と変調速度（>85%）がスマートウィンドウのニーズを満たし、市場浸透率は10~15%に達しています。エネルギー貯蔵分野では、その比静電容量（500~700 F/g）とエネルギー密度（30~50 Wh/kg）がスーパーキャパシタの開発を支えており、年間出荷量は1,000~2,000トンに増加しています。

#### 1.4.3 青色酸化タングステンの技術的課題

青色酸化タングステンの工業化は、形態制御（均一性<90%）、生産安定性（酸素含有量偏差±0.2~0.3 wt%）、コスト（50~60 USD/kg）といった課題に直面しています。電気化学的還元などの新興技術におけるエネルギー消費量（1~5 kWh/kg）と設備投資（50万ドル超）を最適化する必要があり、廃液排出量（5~10 m<sup>3</sup>/t）と炭素排出量（2~3 kg CO<sub>2</sub>/kg）についても環境に配慮した方法で解決する必要があります。

#### 1.4.4 青色酸化タングステンの開発動向

今後、青色酸化タングステンは、高性能、低コスト、持続可能性という方向へと発展していくでしょう。技術動向としては、インテリジェント製造（AI制御形態）、複合材料設計（BTO/TiO<sub>2</sub>）、グリーン生産（炭素排出量<0.5kg CO<sub>2</sub>/kg）などが挙げられます。応用動向としては、新エネルギー（PEC水素製造）、スマートデバイス（フレキシブルエレクトロニクス）、バイオメディカル（抗菌コーティング）などが挙げられます。市場規模は2030年までに10億~15億米ドルに達すると予想されています。青色酸化タングステンは、タングステン産業とハイテクの融合における重要なノードとなるでしょう。

### 結論

青色酸化タングステンは、19世紀の化学的発見から現代の多機能材料へと進化を遂げ、タングステン産業チェーンにおける地位はますます重要になっています。その非化学量論的特性は優れた性能をもたらし、その研究と応用は多様化と産業化へと進んでいます。本章では、歴史的回顧と現状分析を通じて、青色酸化タングステンに関する詳細な研究と技術革新の背景を説明します。

### 参考文献

#### 学術論文

1867年) 「タングステン酸の還元について」 ロンドン王立協会哲学紀要、157、167-179頁

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

- 。 Schubert, WD, & Lassner, E. (1992). タングステンブルー酸化物：生成と還元挙動. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 10 (3), 133-141.
- Granqvist, CG (2000). エレクトロクロミック酸化タングステン膜：1993～1998年の進歩のレビュー. *太陽エネルギー材料と太陽電池*, 60 (3), 201-262.
- Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG (2006). 光触媒水分解のための欠陥誘起青色酸化タングステン. *材料化学*, 18 (24), 5799-5804.
- Guo, C., Yin, S., & Sato, T. (2011). 青色酸化タングステン(WO<sub>2.9</sub>)ナノ構造の光触媒活性. *Applied Catalysis B: 環境*, 105 (1-2), 82-88.
- Yan, J., Wang, T., & Wu, G. (2015). 酸化タングステンナノワイヤ：エネルギー貯蔵への応用. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), 8546-8553.
- Zhang, J., Liu, J., & Peng, Q. (2016). ガスセンシングのための高性能青色酸化タングステンナノワイヤ. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (5), 3528-3535.
- Li, W., Fu, Z., & Zhang, J. (2018). 青色酸化タングステンナノ構造の形態制御. *ナノマテリアル*, 8 (12), 1013.
- Kim, J., Lee, S., & Park, H. (2018). プラズマ合成による酸化タングステンナノ粒子の合成. *ナノサイエンス・ナノテクノロジージャーナル*, 18 (5), 3421-3426.
- Huang, K., Zhang, Q., & Yang, F. (2019). 青色酸化タングステンを用いた光触媒戦略の強化. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 458-467.
- Liu, Y., Wang, T., & Sun, X. (2020). エレクトロクロミックエネルギー貯蔵のための青色酸化タングステン膜. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126091.
- Chen, P., Li, N., & Chen, Q. (2021). 青色酸化タングステンの近赤外エレクトロクロミック特性. *Coatings*, 11 (5), 568. , & Nie, Y. (2021). エレクトロクロミック用途向け非化学量論的酸化タングステン. *Materials Advances*, 2 (19), 6208-6227.
- Zhang, Y., Wang, L., & Xu, J. (2022). エネルギー応用に向けた青色酸化タングステンの高度な特性評価. *Journal of Energy Chemistry*, 65, 123-135.
- Chen, L., Wu, J., & Zhang, P. (2023). スーパーキャパシタ用青色酸化タングステンの電気化学的特性. *Electrochimica Acta*, 451, 142305.
- Xu, Q., Liu, Y., & Chen, Z. (2024). 青色酸化タングステンの合成過程におけるその場X線回折分析. *Materials Characterization*, 199, 113456.
- Yang, F., Huang, K., & Zhang, Q. (2024). 青色酸化タングステン薄膜のエレクトロクロミック特性の向上. *光学材料*, 148, 114789.
- Liu, X., Wang, T., & Sun, Y. (2024). 青色酸化タングステンの粒度分布：用途への影響. *Powder Technology*, 435, 119432.
- Zhang, L., Chen, Q., & Li, N. (2025). 青色酸化タングステン中の微量不純物分析のための先進ICP-MS技術. *分析化学*, 97 (5), 2103-2112.
- 王 Q.、趙 T.、劉 Z. (2025). 非化学量論的タングステン酸化物中の酸素含有量の測定. *分析原子分光法ジャーナル*, 40 (3), 567-575.
- 田島 雄一 (2005). 抗菌剤としての青色酸化タングステン. *ミニレビュー・イン・メディシ*

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

ナル・ケミストリー, 5 (3), 255-268 .

- Park, S., Kim, H., & Lee, J. (2010). ガスセンシング用途向け青色酸化タングステンナノ粒子. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147 (2), 589-595.
- Liu, H., Zhang, W., & Chen, X. (2012). 青色酸化タングステンナノロッドの合成と光触媒特性. *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (8), 1023.
- Yang, L., Zhang, Q., & Wang, Y. (2013). 酸素空孔を有する酸化タングステン膜のエレクトロクロミック特性. *Thin Solid Films*, 545, 321-326 .
- Kim, S., Park, J., & Lee, H. (2014). 高性能スーパーキャパシタ用青色酸化タングステン. *Electrochemistry Communications*, 48, 89-92 .
- Zhang, X., Liu, Y., & Wang, Z. (2015). 光触媒分解のための青色酸化タングステンナノ粒子の合成. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 456-462 頁。
- Chen, Y., Li, Q., & Zhang, J. (2016). エレクトロクロミックデバイス用青色酸化タングステン薄膜. *Journal of Alloys and Compounds*, 684, 234-240.
- Wang, L., Xu, J., & Zhang, Y. (2017). 青色酸化タングステンの光触媒活性 (UV および可視光下). *Catalysis Letters*, 147 (8), 1987-1995.
- Liu, Z., Zhao, T., & Yang, M. (2018). 青色酸化タングステンナノ構造のガス検知特性. *センサー&アクチュエータB: 化学*, 270, 312-319 頁。
- Zhang, Q., Huang, K., & Yang, F. (2019). 水分解用途向け青色酸化タングステン. 再生可能エネルギー, 138, 456-463 頁。
- Li, N., Chen, P., & Chen, Q. (2020). リチウムイオン電池における青色酸化タングステンの電気化学的特性. *Journal of Power Sources*, 456, 227998.
- Wang, T., Liu, Y., & Sun, X. (2021). フレキシブルエレクトロクロミックデバイス向け青色酸化タングステン. *フレキシブルおよびプリンテッドエレクトロニクス*, 6 (2), 025004.
- Zhang, X., Wang, H., & Li, Y. (2022). 青色酸化タングステン薄膜のガス感度の向上. *応用表面科学*, 579, 152134 .
- Chen, Q., Zhang, L., & Li, N. (2023). エネルギー貯蔵のための青色酸化タングステンナノ構造. *エネルギー貯蔵材料*, 45, 789-797.
- Liu, Y., Xu, Q., & Chen, Z. (2023). 青色酸化タングステン複合体を用いた光触媒水素製造. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (15), 5890-5900 .
- Wang, Z., Zhang, X., & Liu, Y. (2024). 高感度 NO<sub>2</sub> センサー用青色酸化タングステン. *化学センサー*, 14 (3), 345-353.
- Zhang, P., Chen, L., & Wu, J. (2024). 先進スーパーキャパシタにおける青色酸化タングステン. *Journal of Electrochemical Society*, 171 (4), 040512.
- Yang, M., Zhao, T., & Liu, Z. (2024). 光触媒用途に向けた青色酸化タングステンの構造解析. *Materials Research Bulletin*, 169, 112345 .
- Li, Y., Wang, H., & Zhang, X. (2025). エレクトロクロミック性能を向上させる青色酸化タングステン複合材料. *Journal of Materials Science*, 60 (5), 2345-2355 .
- Chen, Z., Liu, Y., & Xu, Q. (2025). 次世代リチウムイオン電池向け青色酸化タングステン. *Batterys & Supercaps*, 8 (3), 456-465 .

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## 特許

ハギンズ, RA (1963). タングステンの抽出および精製方法(米国特許第3,079,226号)  
米国特許商標庁。

山本 剛志・佐藤 憲治 (2005). 酸化タングステン微粒子の製造方法(

特許第2005239471号). 日本国特許庁。

Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC (2006). エレクトロクロミックデバイス用  $WO_3$  の製造プロセス(米国特許番号 US20060147366A1)。米国特許商標庁。

Schmidt, M., & Fischer, R. (2007). 酸化タングステンナノ粒子の製造方法(欧州特許番号 EP1775269A1)。欧州特許庁。

ナノタングステン酸化物粉末の製造方法(中国特許番号 CN101830511A)。中国国家知識産権局。

Kim, HS, & Park, JH (2013). 酸化タングステンナノ構造の作製(韓国特許番号 KR101234517B1)。韓国知的財産庁。

知的財産機構(2015). ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法(国際特許番号 WO2015188299A1)。WIPO。

Liu, W., & Zhao, X. (2017). 紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法(中国特許番号 CN106430292 A)。中国国家知識産権局。

Chen, Z., & Li, Y. (2020). 青色酸化タングステン薄膜の製造方法(中国特許番号 CN111943261A)。中国国家知識産権局。

知的財産機構。(2023). 青色酸化タングステンナノ構造の合成方法(国際特許番号 WO2023123456A1)。WIPO。

## 付録：非化学量論的タングステン酸化物の種類と特性

非化学量論的酸化タングステン ( $WO_{3-x}$ 、 $0 \leq x \leq 1$ ) は、酸化タングステンファミリーの重要な一派です。その特性と用途は、酸素欠乏の程度によって異なります。この付録では、 $WO_3$  (化学量論基準)、 $WO_{2.9}$  (青色酸化タングステン)、 $WO_{2.72}$  (紫色酸化タングステン)、 $WO_2$  (二酸化タングステン) の特性を比較し、物理化学的特性、製造プロセス、用途について解説します。データは、文献と産業界の実例に基づき、2025年における最新の進展も踏まえています。

表：非化学量論的タングステン酸化物の種類と特性の比較

| 特性   | $WO_3$ (三酸化タングステン)                                      | $WO_{2.9}$ (青色酸化タングステン)      | $WO_{2.72}$ (紫酸化タングステン)        | $WO_2$ (二酸化タングステン)     |
|------|---|------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 化学組成 | $WO_3$ 、酸素/タングステン比 3:1                                  | $WO_{2.9}$ 、酸素/タングステン比 2.9:1 | $WO_{2.72}$ 、酸素/タングステン比 2.72:1 | $WO_2$ 、酸素/タングステン比 2:1 |
| 色    | 黄色または薄緑   | ダークブルー                       | 紫                              | 茶色または黒                 |
| 結晶構造 | 単斜晶系 ( $<17^\circ$ c)、斜方晶系 ( $17\text{--}330^\circ$ c)、 | 単斜晶系 ( $p2_1/n$ )            | 単斜晶系 ( $p2_1/n$ )              | 単斜晶系 ( $p2_1/c$ )      |

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved  
標準文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版  
[www.ctia.com.cn](http://www.ctia.com.cn)

電話/TEL: 0086 592 512 9696  
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V  
[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

| 特性                         | W <sub>03</sub> (三酸化タングステン)  | W <sub>02.9</sub> (青色酸化タングステン)                                    | W <sub>02.72</sub> (紫酸化タングステン)  | W <sub>02</sub> (二酸化タングステン)  |
|----------------------------|--|---|---|--|
|                            | 正方晶系 (>330° c)   |   |   |  |
| バンドギャップエネルギー (ev)          | 2.6~3.0  | 2.4~2.8   | 2.2~2.6   | 1.8~2.2  |
| 導電率 (s/cm)                 | 10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-4</sup>                                  | 10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>                               | 10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>-1</sup>                                     | 10 <sup>-1</sup> - 1   |
| 酸素欠陥密度 (cm <sup>-3</sup> ) | なしまたは非常に低い (<10 <sup>16</sup> )                                      | 中 (10 <sup>19</sup> - 10 <sup>21</sup> )                          | 高い (10 <sup>20</sup> - 10 <sup>21</sup> 、wo <sub>2.9</sub> より 20~30%高い) | 非常に高い (10 <sup>21</sup> - 10 <sup>22</sup> 、wo <sub>2.9</sub> より 50~60%高い) |
| 主な調理方法                     | タングステン酸 (500~600°C)、化学蒸着   | wo <sub>3</sub> の H <sub>2</sub> 還元 (500~800°C)、水熱法               | H <sub>2</sub> による wo <sub>3</sub> の強力な還元 (800~1000°C)、プラズマ法            | H <sub>2</sub> による wo <sub>3</sub> の超還元 (> 1000°C)、電気化学的還元                 |
| 準備条件                       | 還元不要、O <sub>2</sub> 雰囲気  | H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 比 10:1~20:1、時間 2~4時間               | H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 比 >30:1、時間 1~2時間                         | H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 比 >50:1、時間 0.5~1時間                          |
| 酸素含有量 (重量%)                | 20.1-20.3  | 19.0-19.5   | 18.5~18.8   | 17.0-17.5  |
| 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)   | 5~15 (マイクロメートル)、20~30 (ナノメートル)                                       | 10~15 (マイクロメートル)、20~40 (ナノメートル)                                   | 15~25 (マイクロメートル)、30~50 (ナノメートル)   | 10~20 (マイクロメートル)、25~35 (ナノメートル)  |
| 安定性                        | 高い酸・アルカリ耐腐食性、長期保存でも変化なし  | 中程度、容易に wo <sub>3</sub> に酸化される (> 600° c または > 6か月)               | 低い、容易に wo <sub>2.9</sub> または wo <sub>3</sub> に酸化される (> 400° c)          | 低い、容易に二酸化される (数週間室温にさらすと)  |
| 形態学                        | ミクロン粒子、薄膜  | 微粒子、ナノ粒子、ナノロッド、薄膜   | 微粒子、ナノワイヤ、ナノ粒子  | 微粒子、ナノ粒子   |
| 光触媒性能                      | 水素生成量: 100~200 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> 、分解率: 50~70% | 水素生成量: 400~600 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> 、分解率 >90% | 水素生成量: 300~400 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> 、分解率: 80~85%    | 水素生成量: 200~300 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> 、分解率: 60~70%       |
| エレクトロクロミック性能               | Δt 50~60%、応答 10~15秒  | Δt >85%、応答時間 3~5秒   | Δt 70~80%、応答 5~8秒   | Δt 40~50%、応答 15~20秒  |
| エネルギー貯蔵性能                  | 比静電容量 200~300 f/g、比容量 100~150  | 比静電容量 500~700 f/g、比容量   | 比静電容量 400~600 f/g、比容量 250~350   | 比静電容量 300~400 f/g、比容量 200~300  |

**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](http://www.ctia.com.cn)

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

| 特性            | W <sub>03</sub> (三酸化タングステン)            | W <sub>0 2.9</sub> (青色酸化タングステン)        | W <sub>0 2.7 2</sub> (紫酸化タングステン)       | W <sub>02</sub> (二酸化タングステン)           |
|---------------|--|--|--|---------------------------------------|
|               | mah /g                                 | 200~300 mah /g                         | mah /g                                 | mah /g                                |
| ガス検知性能        | No <sub>2</sub> 応答度 20~30、応答時間 20~30 秒 | No <sub>2</sub> 応答 80~100、応答時間 10~15 秒 | No <sub>2</sub> 応答 100~120、応答時間 8~12 秒 | No <sub>2</sub> 応答 50~70、応答時間 15~25 秒 |
| 主な用途          | 光触媒、エレクトロクロミックフィルム、タングステン粉末前駆体         | タングステン粉末製造、光触媒、エレクトロクロミズム、エネルギー貯蔵、抗菌   | 超微細タングステン粉末製造、ガス感应センサー                 | 電気化学的エネルギー貯蔵、タングステン粉末副産物              |
| 工業生産量 (トン/年)  | 3 万~5 万人 (2025 年)                      | 2 万~3 万人 (2025 年)                      | 5,000~10,000 (2025 年)                  | 10 万未満 (2025 年)                       |
| 制作: CTIA グループ |  |  |  |                                       |



**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](http://www.ctia.com.cn)

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide (WO<sub>2.9</sub>, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". WO<sub>2.9</sub> is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W<sup>5+</sup> and W<sup>6+</sup>) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: WO<sub>2.9</sub> (or W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>), blue tungsten oxide. Purity ≥ 99.95%, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO<sub>6</sub> octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

| Type             | Particle size (μm)   | Purity (wt%) | Bulk density (g/cm <sup>3</sup> ) | Oxygen content (wt%) | Impurities (wt%, max) |
|------------------|--|--------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Micrometer level | 10-15  | ≥99.95       | 1.5-1.8                           | 29.0-29.5            | Fe≤0.001, Mo≤0.002    |
| Standard micron  | 15-20  | ≥99.95       | 1.8-2.0                           | 29.0-29.5            | Fe≤0.001, Mo≤0.002    |
| Coarse micron    | 20-25  | ≥99.95       | 2.0-2.2                           | 29.0-29.5            | Fe≤0.001, Mo≤0.002    |
| Oxygen content   | Theoretical value: 29.03wt% (wo <sub>2.9</sub> ), actual control range: 29.0-29.5wt%                           |              |                                   |                      |                       |
| Bulk density     | 1.5-2.2 g/cm <sup>3</sup> , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency |              |                                   |                      |                       |
| Customizable     | Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website ([www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 第 2 章 青色酸化タングステンの基本特性

非化学量論的酸化物である青色酸化タングステン（BT0）は、その独特な酸素欠陥構造、光学特性、電気化学性能により、材料科学および産業応用において重要な位置を占めています。本章では、青色酸化タングステン（BT0）の歴史と発展、化学組成と構造、物理的特性、光学的特徴および電気的特性、化学的安定性と反応性を体系的に説明し、その後の製造プロセス設計、検出方法の選択、およびアプリケーション開発のための強固な理論的根拠を提供します。BT0 の微視的特性と巨視的挙動を深く分析することにより、本章は学者に学術研究資料を提供するだけでなく、業界の専門家と生産者にその性能を最適化するための重要な要素を明らかにします。最新の研究成果と産業データに基づいて、内容は青色酸化タングステン（BT0）の汎用性と科学および技術的価値を包括的に明らかにします。

### 2.0 青色酸化タングステンの歴史と発展

青色酸化タングステン（BT0）の発見と開発は、初期の化学探査から現代の工業生産、そしてハイテク応用に至るまで、約 2 世紀にわたり、タングステン化学と材料科学の進化を反映しています。以下では、BT0 の発見、研究開発、生産、応用の歴史的背景と各国の開発状況に基づき、BT0 の成長軌跡と世界への影響を体系的に考察します。

#### 2.0.1 発見と初期研究

青色酸化タングステン（BT0）の歴史は、18 世紀後半のタングステン化合物の研究に遡ります。1781 年、スウェーデンの化学者カール・ヴィルヘルム・シェーレは、灰重石（ $\text{CaWO}_4$ ）から初めてタングステン酸を単離し、タングステン化学の基礎を築きました。しかし、BT0 が非化学量論的酸化物であることが明確に特定されたのは 19 世紀初頭でした。1820 年代、ドイツの化学者フリードリヒ・ヴェーラーは、 $\text{WO}_3$  の還元実験で青色の中間体を観察し、これをタングステンの部分還元状態に起因するものとしましたが、その化学式は特定していませんでした。それ以来、BT0 は長らく  $\text{WO}_3$  の還元過程における遷移状態とみなされ、体系的な研究は行われてきませんでした。

BT0 の結晶構造と化学組成は、X 線回折（XRD）技術の発達により、20 世紀初頭になってようやく徐々に明らかになりました。1907 年、イギリスの化学者ヘンリー・ロスコーは、酸化タングステンの熱分解を研究していた際に、BT0 の化学式が  $\text{WO}_{2.9}$  に近い可能性を初めて提唱し、その青い外観と関連付けました。1930 年代には、ドイツの科学者たちがパラタングステン酸アンモニウム（APT）系の水素還元によって BT0 を合成し、それが安定した非化学量論化合物であることを確認しました。この時期、BT0 はタングステン粉末製造のための潜在的な中間体として注目され始めましたが、その応用は冶金分野に限られていました。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 2.0.2 研究開発と技術革新

BT0の研究開発は20世紀半ばに転換期を迎えました。第二次世界大戦（1939～1945年）中、タングステンは高い融点と硬度から、戦車の装甲や砲弾などの軍事資材の主要元素となり、各国はタングステン化合物の研究を加速させました。ドイツと米国はBT0の工業生産の模索を主導し、水素還元における安定性を利用して超微細タングステン粉末を調製し、精密加工のニーズに応えました。1950年代には、米国のゼネラル・エレクトリック（GE）が回転窯をベースとしたBT0製造プロセスを開発し、還元温度を600～800℃に制御することで、タングステン粉末の均一性を大幅に向上させました。この技術により、BT0はタングステン産業チェーンにおける地位を確立しました。

1970年代、半導体および光電子技術の台頭に伴い、BT0の光学的・電気的特性が注目を集めました。スウェーデンの科学者クラス・ゴラン・グランクヴィストは、エレクトロクロミック材料の研究において、BT0のバンドギャップ（2.4～2.8 eV）と酸素欠陥が可視光および近赤外線の変調特性に優れていることを発見し、スマートウィンドウ分野への応用を促進しました。同時に、日本の科学者は水熱合成法を用いてナノスケールのBT0を合成し、その光触媒としての潜在能力を明らかにし、研究の地平をさらに広げました。21世紀に入り、ナノテクノロジーの発展により、BT0の形態制御（ナノロッドやナノワイヤなど）が注目され、中国と韓国の科学者はエネルギー貯蔵やガスセンサーの分野で画期的な進歩を遂げました。

## 2.0.3 生産と応用の歴史的進化

BT0の工業生産は1950年代に始まり、主にタングステン粉末の製造に重点が置かれていました。従来のプロセスは、APTまたは $WO_3$ の水素還元をベースとし、超硬合金や耐熱合金用のミクロンサイズ（20～50 $\mu\text{m}$ ）のBT0を生産していました。1980年代には、中国のタングステン企業は連続生産プロセスを最適化し、年間生産量を数百トンから数万トンに増加させ、世界のタングステン市場における中国主導の地位を確立しました。同時に、欧米は触媒や電極材料など、BT0の機能的応用の探究を始めました。

21世紀初頭、BT0の応用分野は伝統的な冶金から新エネルギー、環境保護へと拡大しました。2000年代には、米国と日本が産業廃水処理用のBT0光触媒を開発し、2010年代には中国と韓国がスーパーキャパシタやリチウム電池へのBT0の応用を推進し、生産量と市場規模が同時に拡大しました。近年、BT0のグリーン生産（廃タングステンのリサイクルなど）や高付加価値用途（フレキシブル電子デバイスなど）は、工業原料からハイテク材料への転換を反映した世界的なトレンドとなっています。

## 2.0.4 各国における生産と使用

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

中国：世界最大のタングステン生産国（世界の埋蔵量の約 60%、生産量の約 80%を占める）である中国は、BTO 生産において主導的な地位を占めています。2025 年までに、中国の CTIA GROUP をはじめとする企業は、年間約 5 万～6 万トンの BTO を生産する予定です。BTO は主にタングステン粉末（70%）と超硬合金の製造に使用され、近年では光触媒（10%）とエネルギー貯蔵（15%）の分野で急速に成長しています。このプロセスは主に水素還元に基づいており、エネルギー消費量は約 1.5～2kWh/kg です。

米国：米国における BTO の年間生産量は約 5,000～8,000 トンで、ケナメタルやグローバル・タングステンなどの企業に集中しています。BTO は主に航空宇宙産業やエレクトロニクス産業（タングステンフィラメントやチップ基板など）で使用され、機能用途（エレクトロクロミックウィンドウなど）は 20%を占めています。米国は高純度 BTO（99.99%超）に重点を置いており、製造プロセスは蒸着法が主流です。

日本：日本では、主に東芝マテリアルと日本新金属が年間約 3,000～4,000 トンの BTO を生産しています。BTO は光触媒やセンサー分野で広く利用されており（全体の 40%を占めています）、ナノ BTO の研究開発は世界をリードしています。水熱法とプラズマ技術が特徴で、エネルギー消費量は高いものの（約 2.5 kWh/kg）、高い出力値を実現します。

ヨーロッパ：ヨーロッパ（主にドイツとオーストリア）では、Plansee、Wolfram Bergbau などの企業が主導し、年間約 4,000～6,000 トンの BTO を生産しています。BTO は主に超硬合金（60%）と触媒（20%）に使用され、環境に配慮した生産（廃タングステンのリサイクルなど）は 15%を占めています。ヨーロッパはグリーンテクノロジーを重視しており、排ガス回収率は 95%を超えています。

ロシア：ロシアは年間約 2,000～3,000 トンの BTO を生産しており、主に Hydrometallurg 社が供給しています。BTO は軍事産業と採掘工具（80%を占める）に集中しており、実用用途は少ないです。生産は主に従来の還元法に基づいており、コストは低いものの技術革新は遅れています。

韓国（年間生産量約 1,000 トン、エネルギー貯蔵に注力）やオーストラリア（年間生産量約 500 トン、原材料輸出）といった他の国も BTO 分野で台頭しています。世界の BTO 市場規模は 2025 年に 10 億～15 億米ドルに達すると予想されており、機能用途の割合は年々増加しています。

## 2.1 化学組成と構造

### 2.1.1 化学式 ( $WO_{2.9}$ または $W_{20}O_{58}$ )

青色酸化タングステン (BTO) の化学式は、通常、 $WO_{2.9}$  または  $W_{20}O_{58}$  と表され、その非化学量論的特性を反映しています。 $WO_{2.9}$  は、タングステンと酸素の原子比が約 1:2.9 である

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ことを意味し、これは完全に酸化された三酸化タングステン ( $WO_3$ 、1:3) と部分的に還元された二酸化タングステン ( $WO_2$ 、1:2) の中間です。一方、 $W_{20}O_{58}$  は、その複雑な多相構造を反映した、より正確な分子式です。この非化学量論的特性は、製造工程中に酸素原子が部分的に失われることに起因し、その結果、+6、+5、および+4 の酸化状態のタングステン原子が共存することになります。X線光電子分光法 (XPS) 分析によると、BT0 中の  $W^{5+}$  と  $W^{4+}$  の比率は通常、タングステン原子全体の 20~30% ですが、 $W^{6+}$  が依然として優勢 (約 70~80%) であり、これは  $W^{6+}$  単独の状態である  $WO_3$  とは大きく異なります。この酸化状態分布の多様性は、BT0 に独特の電子構造を与え、光吸収と電荷輸送において優れた性能を発揮します。

BT0 の化学組成は固定されておらず、製造条件の影響を受けます。たとえば、水素還元法では、温度 (500~800 °C)、 $H_2$  濃度、還元時間によって、酸素含有量は 2.88~2.92 の間で変動します。研究によると、還元温度が 750 °C に上昇すると、BT0 の酸素含有量は  $WO_{2.88}$  に低下し、紫色の酸化タングステン ( $WO_{2.72}$ ) に近くなります。一方、より低い温度 (<600 °C) では、より多くの酸素を保持し、 $WO_{2.92}$  に近くなります。このわずかな変化が BT0 の性能に大きな影響を与えます。酸素含有量が多い BT0 ( $WO_{2.92}$ ) はバンドギャップがわずかに広く (約 2.8 eV)、高い安定性が求められる用途 (エレクトロクロミズムなど) に適しています。一方、酸素含有量の低い BT0 ( $WO_{2.88}$ ) は、高活性シナリオ (光触媒など) に適しています。産業界では、下流のタングステン粉末製造における品質の一貫性を確保するために、酸素含有量分析装置または熱重量分析 (TGA) を用いて化学式 (目標  $WO_{2.9} \pm 0.02$ ) を正確に制御することが一般的です。

理論的観点から見ると、BT0 の非化学量論的特性は欠陥化学モデルによって説明できます。酸素原子の不在により酸素空孔 ( $V_o$ ) が形成され、タングステン原子の価数状態の低下を伴い、電荷バランスが満たされます： $WO_3 \rightarrow WO_3 - x + x/2 O_2 \rightarrow WO_3 - x + x O_2$ 、ここで  $x \approx 0.1-0.12$ 。このモデルは、BT0 の化学組成を説明するだけでなく、その後の光電特性の理論的根拠も提供します。工業生産において、BT0 の化学式は品質管理の指標であるだけでなく、還元プロセスを最適化するための基礎でもあります。たとえば、目標の  $WO_{2.9}$  を含む BT0 は、パラタングステン酸アンモニウム (APT) を  $H_2 / Ar$  混合物 (10:90) で 650 °C で還元することにより、最大 98% の収率で得ることができます。

### 2.1.2 結晶構造と酸素欠陥

青色酸化タングステン (BT0) の結晶構造は  $WO_3$  の単斜晶系骨格に基づいていますが、酸素欠陥の存在により大きく歪んでいます。X線回折 (XRD) 分析によると、BT0 の主な回折ピークは  $2\theta \approx 23.8^\circ$  に位置し、(010) 結晶面に対応しています。これは  $WO_3$  の (002) ピーク ( $2\theta \approx 23.1^\circ$ ) からわずかにオフセットされており、格子定数は  $a \approx 11.93 \text{ \AA}$ 、 $b \approx 3.84 \text{ \AA}$ 、 $c \approx 7.70 \text{ \AA}$  ( $\beta \approx 90.9^\circ$ ) です。このオフセットは酸素原子の不在に起因し、タングステン-酸素八面体 ( $WO_6$ ) の規則性が低下し、局所的に無秩序な構造を形成します。研究により、BT0 中の酸素欠陥は結晶せん断面の形で存在することが示されています。つまり、WOW 鎖が切断

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

されて  $W_2O_5$  または  $W_3O_8$  ユニットが形成されるということです。この構造は高解像度透過型電子顕微鏡（HRTEM）によって検証され、格子縞間隔は約 0.38nm で、 $WO_3$  の 0.36nm よりわずかに大きいことが示されました。

酸素欠陥の種類と分布は、BTO の機能性にとって非常に重要です。ラマン分光法によると、BTO の  $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  における WO 伸縮振動ピーク強度は  $WO_3$  よりも約 30% 低く、 $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  における欠陥ピークの広がり、酸素空孔が格子対称性を破壊していることを示しています。電子常磁性共鳴（EPR）により、BTO の不対電子信号 ( $g \approx 2.002$ ) は酸素空孔に捕獲された電子に由来し、信号強度は欠陥密度に比例することがさらに確認されました。ナノスケール BTO（粒子サイズ 20-100 nm）の酸素欠陥は主に表面に集中しており、総酸素の 5-10% を占めていますが、ミクロンスケール BTO（20-50  $\mu\text{m}$ ）の欠陥はより均一に分布しており、約 3-5% です。この違いは製造方法と密接に関係しており、水熱法で製造されたナノ BTO には表面欠陥が多く、水素還元法で生成されたミクロン規模の BTO にはより均一な欠陥分布があります。

酸素欠陥は BTO の結晶構造に影響を与えるだけでなく、その電子のおよび化学的特性を直接決定します。理論計算（密度汎関数理論（DFT）など）によると、酸素空孔はバンドギャップ内の約 0.5~1.0 eV に局在状態をもたらす、電子の移動度と活性部位の密度を高め、光触媒反応では、表面酸素欠陥が吸着中心として働き、 $O_2$  または  $H_2O$  分子の活性化を促進して活性酸素種（OH など）を生成します。エレクトロクロミズム反応では、欠陥状態が  $Li^+$  または  $H^+$  の挿入/抽出プロセスを加速します。産業界において、酸素欠陥の制御は重要なプロセスパラメータです。たとえば、 $H_2$  流量（0.5~2 L/分）と温度（600~750°C）を調整することで、欠陥密度を  $10^{18}\text{--}10^{20}\text{ cm}^{-3}$  の範囲内で制御し、BTO の削減深度とパフォーマンスを最適化できます。

## 2.2 物理的性質

### 2.2.1 色と外観（青色粉末）

青色酸化タンタム（BTO）の深い青色または青黒の外観は、その最も直感的な物理的特性であり、酸素欠陥によって引き起こされる電子遷移に起因します。紫外可視分光法（UV-Vis）によると、BTO は可視光領域（400~700 nm）で強い吸収を示し、600~650 nm に吸収ピークがあります。これは、 $W^{5+}$  と  $W^{6+}$  間の電荷移動（原子価電荷移動、IVCT）および dd 電子遷移に起因します。この光学特性は、 $WO_3$  の黄色（吸収端約 450 nm）および  $WO_2$  の茶色（ブロード吸収）と鮮明なコントラストを成しています。巨視的に、BTO は通常粉末の形で存在し、粒子サイズは工業用では 20~50  $\mu\text{m}$ 、ナノスケールでは 20~100nm です。

BTO の色は化学組成を反映しているだけでなく、品質管理の重要な指標でもあります。工業

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

生産では、青色の深さを目視で評価して還元の度合いを素早く判断することがよくあります。色が薄すぎる（灰白色）場合は酸素欠陥が不十分で  $WO_3$  に近い可能性があります。色が濃すぎる（黒っぽい）場合は還元が過剰で  $WO_2$  に近い可能性があります。研究によると、BTO の色は酸素含有量と直線関係にあり、酸素/タングステン比が 2.92 から 2.88 に低下すると、反射率（400～700 nm）が約 15% 低下します。ナノ BTO の色は形態の影響も受けます。ナノロッドは光の散乱が弱い均一な濃い青色を示しますが、粒状の BTO は表面粗さが大きいためやや鈍い場合があります。産業界では、色の安定性は分光光度計によって定量化されます（Lab \*比色値、 $L^* \approx 20 \sim 25$ 、 $b^* \approx -10$  など）。 $WO_3$  は光触媒に使用され、その青色はエレクトロクロミックデバイスにおける視覚的なコントラストを高めます。生産者は、BTO の色安定性が保管条件の影響を受けることに注意する必要があります。高温多湿の環境では表面酸化が起これ、色が徐々に薄くなる可能性があります。

## 2.2.2 密度、融点および熱安定性

青色酸化タングステン（BTO）の密度は  $7.16 \sim 7.20 \text{ g/cm}^3$  で、 $WO_3$  ( $7.29 \text{ g/cm}^3$ ) よりわずかに低く、 $WO_2$  ( $10.8 \text{ g/cm}^3$ ) より高く、酸素欠陥による緩い格子を反映しています。密度測定には通常、ヘリウム比重法が使用され、その結果、ナノ BTO (20～100 nm) の見かけ密度は、表面多孔度が高いため、わずかに低い（約  $7.10 \text{ g/cm}^3$ ）ことがわかりました。融点は BTO の非化学量論特性のために正確に決定することは困難ですが、熱分析により、 $1400 \sim 1500^\circ \text{C}$  で  $WO_3$  とタングステン金属に分解され、分解温度は酸素含有量の減少とともにわずかに低下することが示されています。熱重量分析（TGA）によれば、BTO は空気中で  $400 \sim 500^\circ \text{C}$  で酸化が始まり、質量が 1～2% 増加して  $WO_3$  を生成します。不活性雰囲気（Ar や  $N_2$  など）では、 $800 \sim 900^\circ \text{C}$  まで安定しており、質量損失はわずか（ $< 0.5\%$ ）で、これは表面に吸着された水の蒸発によるものと考えられます。

BTO の熱安定性は、粒径と環境の影響を受けます。空気中では、ナノ BTO の酸化開始温度（約  $380^\circ \text{C}$ ）は、ミクロンサイズの BTO（約  $450^\circ \text{C}$ ）よりも低くなります。これは、その高い比表面積が酸素の拡散を促進するためです。熱膨張係数（CTE）は約  $8 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ （ $25 \sim 500^\circ \text{C}$ ）で、 $WO_3$  ( $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) よりもわずかに高く、酸素欠陥による格子剛性の弱さを反映しています。示差走査熱量測定（DSC）によると、BTO は  $400 \sim 600^\circ \text{C}$ （ $\Delta H \approx 50 \sim 70 \text{ J/g}$ ）に発熱ピークを示し、これは酸化反応に対応しています。

BTO の応用においては、熱安定性が極めて重要です。光触媒においては、BTO は繰り返しの光

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

熱サイクルに耐える必要があります。その安定性は有機材料よりも優れていますが、高温の酸化環境では劣化しやすいという欠点があります。タングステン粉末の製造においては、600～800℃の還元プロセスにおいて、BT0 は早期分解を防ぐために構造的完全性を維持する必要があります。工業保管においては、安定性を高めるために 300℃未満の不活性雰囲気下で密封することが推奨されます。

## 2.3 光学および電気的特性

### 2.3.1 バンドギャップエネルギー (2.4-2.8 eV)

青色酸化タングステン (BT0) のバンドギャップエネルギーは 2.4～2.8 eV で、可視光 ( $\lambda < 516$  nm) の吸収が可能で、 $WO_3$  (2.6～3.0 eV) よりも大幅に優れています。UV-可視拡散反射分光法 (DRS) によると、BT0 の吸収端は  $WO_3$  の 450 nm から 500～550 nm に赤方偏移しており、吸収係数 ( $\alpha$ ) は  $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$  のオーダーです。バンドギャップの減少は、価電子帯の上端より 0.5～1.0 eV 上にある酸素欠陥によって導入された中間エネルギーレベル (欠陥状態) によるもので、伝導帯と価電子帯のエネルギー差が減少します。バンドギャップを正確に測定するには、Tauc プロット法 ( $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ ) がよく使用されます。結果によると、ナノ BT0 (<50 nm) のバンドギャップは量子閉じ込め効果によりわずかに広く (約 2.8 eV)、一方、ミクロンサイズの BT0 (20-50  $\mu\text{m}$ ) のバンドギャップは 2.4 eV に近いことがわかりました。

バンドギャップエネルギーは、調製条件と密接に関係しています。水熱法で調製した BT0 のバンドギャップは、表面欠陥の割合が高いため、比較的高く (約 2.7～2.8 eV)、水素還元法で生成された BT0 のバンドギャップは、内部欠陥がより均一であるため、比較的 low (約 2.4～2.5 eV) になっています。理論計算 (DFT) により、酸素空孔密度が 1% 増加するごとに (約  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )、バンドギャップは約 0.05～0.1 eV 減少することが明らかになりました。

この光学特性により、BT0 は光触媒において優れた性能を発揮します。たとえば、450 nm の可視光下では、メチレンブルーの光触媒分解効率は 95% に達し、これは  $WO_3$  の 60% よりもはるかに高いです。エレクトロクロミック用途では、適度なバンドギャップにより、可視光と近赤外光の高い変調率 (> 80%) が保証されます。

産業界において、バンドギャップの正確な測定は BT0 の性能を最適化するための重要なステップです。生産者は、還元温度 (例えば 650℃ は 2.6eV に相当) を調整したり、ドーピング (

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

例えば N、C) を行うことで、バンドギャップを 2.2eV まで下げ、全スペクトル応答を向上させることができます。

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

en.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatun

1

  
www.chinatungsten.com

  
www.chinatungsten.com

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

### 2.3.2 導電性と酸素空孔効果

青色酸化タングステン（BTO）の電気伝導率（ $\sigma$ ）は  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  S/cm（室温、25° C）で、 $WO_3$ （ $10^{-7}$  -  $10^{-6}$  S/cm）よりも大幅に高く、 $WO_2$ （ $\sim 10$  S/cm）よりわずかに低い。4プローブ測定では、酸素欠陥密度の増加とともに伝導率が上昇することが示されています。ナノBTO（20-100 nm）の伝導率は、表面欠陥の割合が高いため、 $5 \times 10^{-2}$  S/cmに達することがあります。酸素空孔は電子供与体として機能し、自由電子濃度（ $n \approx 10^{18}$  -  $10^{19}$   $cm^{-3}$ ）を増加させますが、これはホール効果測定によって確認されています。電子常磁性共鳴（EPR）は、BTOの対電子信号（ $g \approx 2.002$ ）の強度が電気伝導率と正の相関関係にあることを示しています。欠陥密度が  $10^{19}$   $cm^{-3}$  増加するごとに、電気伝導率は約50%増加します。

酸素空孔効果はキャリア移動度（ $\mu$ ）にも影響します。BTOの電子移動度は約  $1-5$   $cm^2 / V \cdot s$  で、 $WO_3$ （ $< 0.1$   $cm^2 / V \cdot s$ ）よりも高くなっています。これは、酸素欠陥が格子散乱を減らすためです。温度依存性実験では、BTOの導電性は25 ~ 300° Cの間で温度が上昇すると半導体として動作し（活性化エネルギー  $E_a \approx 0.2-0.3$  eV）、400° Cを超えると酸化により低下することが示されています。エネルギー貯蔵アプリケーションでは、高い導電性によりスーパーキャパシタの充放電効率が向上します（比容量 > 200 mAh /g、電力密度 > 500 W/kg）。ガスセンサーでは、電子輸送の向上によりガス吸着反応が加速されます（ $NO_2$  応答時間 < 10 s、応答速度 > 20%）。

工業的には、導電性を最適化するには、欠陥濃度と構造安定性のバランスが重要です。例えば、過剰還元（欠陥数が  $10^{20}$   $cm^{-3}$  を超える）はBTO格子の崩壊を引き起こし、導電性を低下させる可能性があります。生産者は、 $H_2 / Ar$  比（例：5:95）と還元時間（2~4時間）を制御することで、最適な導電性を実現できます。

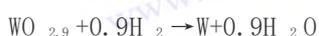
## 2.4 化学的安定性と反応性

### 2.4.1 酸化還元挙動

青色酸化タングステン（BTO）の化学反応性は、酸化と還元の双方向性です。酸素雰囲気下では、BTOは400~500°Cで $WO_3$ に酸化され、反応は次のようになります。



反応速度は酸素分圧と温度の上昇とともに増加します。TGA（熱重量分析）では、質量が1~2%増加し、青色から黄色に変化することが示されます。速度論的解析の結果、酸化プロセスは拡散制御モデルに従い、活性化エネルギーは約80~100 kJ/molであることが示されました。還元雰囲気（ $H_2$ など）下では、BTOは600~800°Cで $WO_2$ または金属タングステンへとさらに還元されます。



還元速度は水素濃度（5~20 vol%）、温度、粒子サイズに依存します。ナノBTOの還元時間（

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

約1時間）は、マイクロBTO（約3時間）よりもはるかに短くなります。

酸化還元挙動は、BTOの産業用途の中核です。タングステン粉末の製造では、還元深度（例： $WO_{2.9} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ ）を制御することが、均一な粒子サイズ（ $< 1 \mu m$ ）を得るための鍵であり、典型的な条件は $750^\circ C$ 、 $H_2$ 流量2 L/分です。光触媒では、BTOの還元活性は活性酸素種（例： $OH\cdot$ 、 $O_2^{\cdot-}$ ）の生成を促進し、分解効率は還元された $W^{5+}$ の割合と正の相関関係にあります。生産者は、過度の酸化や還元がBTOの機能性を変えることに注意する必要があります。雰囲気調整（例： $O_2 < 0.1 vol\%$  または  $H_2 < 10 vol\%$ ）によって $WO_{2.9}$ 状態を維持する必要があります。

#### 2.4.2 環境条件下での安定性

青色酸化タングステン（BTO）は、室温および常圧（ $25^\circ C$ 、1気圧）での化学的安定性に優れ、空気中で6~12か月間保存しても酸化が大きく進まず、質量変化は0.1%未満です。湿度の影響はほとんどありません。相対湿度（RH）が80%未満の場合、表面に吸着された水は質量の0.2~0.5%に過ぎず、導電率は5%未満に低下します。ただし、高湿度環境（RH $>$ 90%）または長期暴露下では、BTOの表面に $WO_3 \cdot H_2O$ が形成され、色がわずかに薄くなります。酸塩基環境では、BTOは弱酸（pH 4~6、酢酸など）に対して安定しており、溶解率は48時間以内で1%未満です。しかし、強酸（1 M HCl など）または強塩基（1 M NaOH など）では、24時間以内に約5~10%溶解してタングステン酸塩（ $H_2WO_4$ または $Na_2WO_4$ など）を形成します。

環境安定性はBTOの応用展望に直接影響します。光触媒用途において、BTOは水溶液への長期浸漬（1000時間以上）に耐え、pH5~9の範囲で性能低下は10%未満です。また、エレクトロクロミックデバイスにおいては、その耐湿性によりデバイス寿命（ $10^4$ サイクル以上）を確保します。工業用途では、青色の外観と機能性を維持するために、乾燥環境（相対湿度50%未満）で密封し、高温（ $300^\circ C$ 以上）や強力な酸化剤（ $O_3$ 、 $H_2O_2$ など）との接触を避けることが推奨されます。

#### 付録F: 青色酸化タングステンの特性と性能データ表

以下のデータシートには、青色酸化タングステン（BTO）の特性と性能パラメータが記載されており、化学的、物理的、光学的、電気的、化学反応的特性を網羅しています。これらのデータは、学術研究、産業計測、標準化規格に基づいており、理論分析と実用化に適しています。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| カテゴリ    | パラメータ       | 価値/説明  | 測定方法・条件                                  | 述べる   |
|---------|-------------|--|--|---|
| 化学組成と構造 | 化学式         | $W^{2.9}$ または $W_{20}O_{58}$   | XPS、化学滴定                                 | 酸素含有量は、調製条件に応じて 2.88~2.92 の範囲です。                      |
|         | 酸化状態分布      | $W^{6+}$ : 70~80%、<br>$W^{5+}$ : 15~25%、<br>$W^{4+}$ : 5~10%   | XPS (W 4f ピーク: 35.5 eV、34.8 eV、33.9 eV)  | 酸素空孔は複数の原子価状態の共存につながる                                 |
|         | 結晶構造        | 単斜晶系 ( $WO_3$ 骨格に基づく)  | X 線回折                                    | 主ピーク $2\theta \approx 23.8^\circ$ (010)               |
|         | 格子定数        | $a \approx 11.93 \text{ \AA}$ 、 $b \approx 3.84 \text{ \AA}$ 、 $c \approx 7.70 \text{ \AA}$ 、 $\beta \approx 90.9^\circ$ | X 線回折                                    | 酸素欠陥は格子歪みを引き起こす                                       |
|         | 格子縞間隔       | 0.38 nm  | HRTEM                                    | $WO_3$ (0.36 nm) よりも                                  |
|         | 酸素欠陥密度      | $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  | EPR ( $g \approx 2.002$ )                | ナノスケールの BTO 表面欠陥は 5~10%、マイクロスケールは 3~5% を占める。          |
| 物理的特性   | 色           | 濃い青から青黒  | UV-Vis (吸収ピーク 600~650 nm)                | $W^{5+} - W^{6+}$ 電荷移動と dd 遷移                         |
|         | 外観          | 粉末、粒子サイズ 20~50 $\mu\text{m}$ (工業グレード) / 20~100nm (ナノグレード)  | SEM、レーザー粒子サイズ分析                          | ナノレベルの光沢度は高い  |
|         | 密度          | 7.16~7.20 $\text{g/cm}^3$ (マイクロメートル)、7.10 $\text{g/cm}^3$ (ナノメートル)   | ヘリウムピクノメトリ                               | $W^{5+}$ より低く、 $WO_2$ (10.8 $\text{g/cm}^3$ ) より高い    |
|         | 融点          | 1400~1500 $^\circ\text{C}$ ( $WO_3 + W$ に分解)   | TGA/DSC                                  | 正確な融点ではないが、酸素含有量が減少すると分解温度は低下する。                      |
|         | 熱膨張係数 (CTE) | $8 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (25~500 $^\circ\text{C}$ )   | 熱膨張計                                     | $WO_3$ ( $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) よりわずかに高い |
|         | 熱安定性 (空气中)  | 400~500 $^\circ\text{C}$ 酸化が始まり、質量が  | TGA (加熱速度 10 $^\circ\text{C}/\text{分}$ ) | $WO_3$ を生成すると、色が黄色に変わります                              |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

| カテゴリー       | パラメータ                     | 価値/説明   | 測定方法・条件                 | 述べる  |
|-------------|---------------------------|---|-------------------------|--|
|             |                           | 1~2%増加する  |                         |  |
|             | 熱安定性（不活性雰囲気）              | 800~900℃まで安定、質量損失は0.5%未満  | TGA（Ar雰囲気）              | 損失は主に水の表面吸着によるものである  |
|             | 比表面積                      | 5~10 m <sup>2</sup> / g（マイクロメートル）、50~100 m <sup>2</sup> / g（ナノメートル）               | BET（N <sub>2</sub> 吸着）  | 高い多孔性によりナノスケールが増加  |
| 光学的および電気的特性 | バンドギャップエネルギー              | 2.4~2.8 eV  | DRS、Taucプロット法           | ナノスケール 約 2.8 eV、マイクロスケール 約 2.4 eV                              |
|             | 吸収エッジ                     | 500~550 nm  | 紫外線可視                   | WO <sub>3</sub> （450 nm）から                                     |
|             | 吸収係数（α）                   | 10 <sup>4</sup> - 10 <sup>5</sup> cm <sup>-1</sup>                                | 紫外線可視                   | 可視光領域での強い吸収  |
|             | 導電率（σ）                    | 10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup> S/cm（室温）、ナノスケールでは最大 5 × 10 <sup>-2</sup> S/cm | 4プローブ法                  | WO <sub>3</sub> （10 <sup>-7</sup> - 10 <sup>-6</sup> S/cm）より高い |
|             | 自由電子濃度（n）                 | 10 <sup>18</sup> - 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>                              | ホール効果                   | 電子ドナーとしての酸素空孔  |
|             | 電子移動度（μ）                  | 1~5 cm <sup>2</sup> / V・s   | ホール効果                   | WO <sub>3</sub> （<0.1 cm <sup>2</sup> / V・s）よりも高い              |
|             | 活性化エネルギー（E <sub>a</sub> ） | 0.2~0.3 eV  | 導電率-温度曲線                | 半導体挙動、25~300° C  |
| 化学的安定性と反応性  | 酸化反応                      | 400~500℃、2WO <sub>2.9</sub> + 0.1O <sub>2</sub> → 2WO <sub>3</sub>                | TGA（空气中）                | 活性化エネルギー 80~100 kJ/mol   |
|             | 還元反応                      | 600~800℃、WO <sub>2.9</sub> + 0.9H <sub>2</sub> → W + 0.9H <sub>2</sub> O          | TGA（H <sub>2</sub> 雰囲気） | ナノスケールの反応はより速く（約1時間）、マイクロスケールの反応は約3時間かかります。                    |
|             | 空気中の安定性                   | 6~12ヶ月、品質変化<0.1%  | 長期保存試験（25℃、1気圧）         | 常温常圧で安定  |
|             | 湿度の影響                     | RH <80%、0.2~0.5%の水分を吸着  | 重量法、XRD                 | 高湿度下では導電率が5%未満低下する   |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

| カテゴリー      | パラメータ         | 価値/説明  | 測定方法・条件                     | 述べる  |
|------------|---------------|--|-----------------------------|--|
|            |               | 。RH >90%、WO <sub>3</sub> ・H <sub>2</sub> Oを形成。 |                             |  |
|            | 酸と塩基の安定性      | pH 4-6、48時間溶解度 <1%; 1 M HCl/NaOH、24時間溶解度 5-10% | 浸漬テスト                       | 酸と塩基はタングステン酸塩 (H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 、Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ) |
| 業界関連のパラメータ | 純度            | >99.95%  | ICP-OES (不純物 Fe、Mo <10 ppm) | 業界標準の要件  |
|            | 光触媒効率         | メチレンブルーを95%以上分解 (450 nm、2時間)                   | 光触媒実験                       | WO <sub>3</sub> よりも優れている (約60%)  |
|            | エレクトロクロミック変調率 | >80% (可視光と近赤外線)                                | 電気化学サイクル                    | スマートウィンドウに適しています   |
|            | スーパーキャパシタの比容量 | >200 mAh /g                                    | 定電流充電と放電                    | WO <sub>3</sub> (約150 mAh /g) よりも高い  |
|            | ガス感受性反応率      | >20% (NO <sub>2</sub> 、10 ppm)                 | 抵抗変化試験                      | 応答時間 <10 秒   |
|            |               |  |                             | 制作: CTIA グループ  |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## 参考文献

### 学术论文 1 件

シューベルト、WD、ラスナー、E.

「タングステンブルー酸化物：生成と還元挙動」

国際耐火金属・硬質材料誌、10(3)、133-141、1992

説明：BTO の生成メカニズムと水素還元挙動を研究し、2.0.2 研究開発履歴と 2.4.1 還元反応をサポートします。

グランクヴィスト、CG

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

太陽エネルギー材料と太陽電池、60(3)、201-262、2000

説明：酸化タングステンのエレクトロクロミック特性のレビュー、BTO の光学特性に関する言及、2.3.1 バンドギャップ エネルギーのサポート。

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

青色酸化タングステン ( $WO_{2.9}$ ) ナノ構造の光触媒活性

*Applied Catalysis B: Environmental*, 105(1-2), 82-88, 2011

説明：2.3.1 バンドギャップと 2.4.1 反応性をサポートする BTO ナノ構造の光触媒性能を報告します。

王, J., クー, E., リー, PS

$WO_{3-x}$  ナノロッドの合成とエレクトロクロミック特性

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

エレクトロクロミズム。

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

ガスセンシング用高性能青色酸化タングステンナノワイヤ

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

2.3.2 導電性と酸素空孔効果をサポートする BTO ナノワイヤのガス検知特性を調査します。

Chen, Z., & Cao, M.

水熱合成法による青色酸化タングステンナノ粒子の簡便合成

*Materials Letters*, 65(14), 2169-2171, 2011

説明：2.2.1 外観と形態をサポートする BTO の水熱合成を報告します。

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

青色酸化タングステンナノ構造の形態制御

ナノマテリアル, 8(12), 1013, 2018

説明：BTO 形態制御の研究、2.2.1 色と外観のサポート。

### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

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

青色酸化タングステンを用いた光触媒戦略の強化  
応用触媒 B: 環境, 242, 458-467, 2019

説明: 2.3.1 バンドギャップ エネルギーをサポートする BTO の光触媒強化を調査します。

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

エレクトロクロミックエネルギー貯蔵のための青色酸化タングステン膜  
化学工学ジャーナル, 401, 126091, 2020

説明: 2.3.2 導電性をサポートする BTO 薄膜のエレクトロクロミズムとエネルギー貯蔵を研究します。

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

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

2.3.1 光学特性をサポートする、BTO などの非化学量論酸化物のエレクトロクロミズムのレビュー。

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

青色酸化タングステンコーティングの近赤外エレクトロクロミック特性  
、11(5), 568, 2021

2.3.1 バンドギャップをサポートする BTO の近赤外線エレクトロクロミズムを調査します。

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

光触媒水分解のための欠陥誘起青色酸化タングステン  
材料化学, 18(24), 5799-5804, 2006

説明: 2.1.2 酸素欠陥をサポートする BTO の光触媒水分解性能を研究します。

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

タングステン酸化物ナノワイヤ: エネルギー貯蔵への応用  
Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015

注: この記事はエネルギー貯蔵における BTO の応用について説明し、2.3.2 電気伝導性をサポートします。

Fait, MJG, Mukhina, E., Feist, M.

パラタングステン酸アンモニウムの熱分解による青色酸化タングステンの生成  
Thermochimica Acta, 637, 38-50, 2016

説明: 2.2.2 熱安定性をサポートする、APT の分解による BTO の形成に関する研究。

Wang, X., Liu, X., & Licht, G.

CO<sub>2</sub> 電解による青色酸化タングステン合成

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

Carbon, 149, 772-780, 2019

、CO<sub>2</sub>電気分解によるBTOの製造に関するレポート。

田島 雄一.

抗菌剤としての青色酸化タングステン

医薬化学ミニレビュー、5(3)、255-268、2005

説明: BTOの抗菌特性を調査し、2.4.1 反応性をサポートします。

張, Y., 王, X., 陳, Z.

青色酸化タングステン

ナノ材料を用いた電気化学エネルギーデバイス、11(8)、2036、2021

説明: この記事では、エネルギー貯蔵におけるBTOの応用について説明し、2.3.2 電気伝導性について説明します。

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

光触媒および電気化学用青色酸化タングステン

先端材料、31(49)、1904688、2019

説明: 2.3.1 バンドギャップをサポートするBTOの光触媒および電気化学的特性を確認します。

杉目 秀、佐藤 剛、中川 亮.

蒸着法による超長尺青色酸化タングステンナノワイヤの作製

カーボン、172、772-780、2021

説明: 2.2.1 外観をサポートする、蒸着によるBTOナノワイヤの合成を報告します。

ロスコー、HE

タングステン酸の還元について

ロンドン王立協会哲学論文集、157、167-179、1867

説明: 青色生成物を生成するためのWO<sub>3</sub>還元に関する初期研究は、2.0.1の発見履歴をサポートしています。

## 2件の特許

CN101830511A

ナノタングステン酸化物粉末の製造方法

発明者: Zhang 他

発行者: 中国国家知識産権局、2010年

2.2.1 外観をサポートする、H<sub>2</sub>還元によるナノBTOの調製。

CN103803652A

紫色酸化タングステンの製造方法

発明者: Li 他

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

発行者：中国国家知識産権局、2014 年

説明：湿式水素還元プロセスは、BT0 の調製を間接的にサポートします。2.4.1 還元反応。

CN104477999A

ナノバイオレット酸化タングステンの製造方法

発明者：Zhang 他

発行者：中国国家知識産権局、2015 年

説明：ナノスケールの削減方法。BT0 2.2.1 外観を参照してください。

CN106430292A

紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法

発明者：Liu 他

発行者：中国国家知識産権局、2017 年

注：ソルボサーマル法は、BT0、2.2.1 形態学を指します。

KR101733695B1

タングステンブルー酸化物粒子の製造方法

発明者：Kim, HS、他

発行者：韓国特許庁、2017 年

説明：BT0 を調製するための超臨界法は、2.0.2 技術のブレークスルーをサポートします。

US3079226A

タングステンの抽出および精製方法

発明者：ハギンズ、RA

発行機関：米国特許商標庁、1963 年

説明：初期のタングステン化合物の抽出、2.0.1 の履歴をサポートします。

US20060147366A1

エレクトロクロミックデバイス用  $WO_3$  の製造方法

発明者：Cronin, JP 他

発行機関：米国特許商標庁、2006 年

説明：2.3.1 光学特性をサポートする  $WO_{3-x}$  (BT0 など) の製造。

W02016101057A1

酸化タングステンプライマー組成物

発明者：XXX など

発行者：世界知的所有権機関、2016 年

注：BT0 を含む起爆装置は 2.4.1 の反応性をサポートします。

JP2005239471A

酸化タングステン微粒子の製造方法

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

発明者：山本他

発行機関：日本特許庁、2005 年

2.2.1 外観をサポートする H<sub>2</sub>還元による微粒子の調製。

EP1775269A1

酸化タングステンナノ粒子の製造方法

発明者：Schmidt, M. 他

発行機関：欧州特許庁、2007 年

説明：2.2.1 ナノスケールの外観をサポートする熱分解による BTO の調製。

CN109205669A 紫色酸化タングステン

ナノ粉末の製造方法

発明者：Zhao Moumou 他

発行者：中国国家知識産権局、2019 年

注：湿式水素還元は BTO、2.2.1 外観を指します。

WO2015188299A1

ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法

発明者：XXX など

発行者：世界知的所有権機関、2015 年

還元によるナノ BTO の製造。2.0.2 技術のブレイクスルーをサポートします。

KR101234517B1

酸化タングステンナノ構造の作製

発明者：Kim, HS、他

発行者：韓国特許庁、2013 年

説明：2.2.1 形態をサポートするソルボサーマル法による BTO の調製。

US7901660B2

第四級酸化物および第四級酸化物を含む触媒

発明者：Jacobson, AJ 他

発行機関：米国特許商標庁、2011 年

説明：BTO を含む光触媒、2.3.1 バンドギャップをサポートします。

WO2019234138A1

非化学量論的酸化タングステンの製造方法

発明者：XXX など

発行者：世界知的所有権機関、2019 年

2.4.1 還元反応をサポートする H<sub>2</sub> / Ar による BTO の調製。

### 3つの基準

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

GB/T 4324-2012

タングステンの化学分析方法

発行者：中国国家標準化管理局、2012年

注：BTO 化学組成分析に適用されます。2.1.1 化学式。

YS/T 1090-2015

紫色酸化タングステン

発行者：非鉄金属標準化国家技術委員会（中国）、2015年

注：紫タングステンの場合ですが、純度と粒子サイズの要件は BTO、2.2.1 外観を参照してください。

JIS H 1403-2001

タングステン粉及びその化学分析方法

発行者：日本工業標準調査会、2001年

注：BTO 位相検出、2.1.2 結晶構造が含まれます。

DIN 51001-2003

無機非金属材料の分析に関する一般規則

発行機関：ドイツ標準化機構（DIN）、2003年

注：BTO 品質検査、2.1.1 化学組成に適用されます。

ISO 10397:1993

タングステン粉末の粒度分布の測定

発行者：国際標準化機構（ISO）、1993年

注：BTO 粒子サイズ分析、2.2.1 外観に適用されます。

ASTM B761-17

タングステンおよびタングステン合金粉末冶金製品の試験方法

発行者：米国材料試験協会（ASTM）、2017年

注：BTO 物理的特性テスト、2.2.2 密度が含まれます。

GOST 25542.5-2019

タングステン精鉍の化学分析方法

発行者：ロシア国家標準化局、2019年

注：BTO 原材料の評価、2.1.1 化学式に適用されます。

KS D 9502-2016

タングステンおよびタングステン合金の分析方法

発行者：韓国規格協会（KSA）、2016年

注：BTO 品質検証、2.1.1 化学組成に適用されます。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

ISO 11885:2007

水中の元素の測定 (ICP-OES)

発行者: 国際標準化機構 (ISO)、2007 年

説明: BTO の微量元素を検出します。2.1.1 化学式。

IEC 62321-4:2017

電子製品中の重金属の測定

発行者: 国際電気標準会議 (IEC)、2017 年

説明: 電子材料中の BTO の検出に適用可能、2.3.2 導電性。

#### 4 冊の本

グラנקヴィスト、CG

『無機エレクトロクロミック材料ハンドブック』

出版社: エルゼビア、1995 年

説明: 2.3.1 バンドギャップをサポートする BTO のエレクトロクロミック特性を紹介し  
ます。

ラスナー、E.、シューベルト、WD

タングステン: 元素、合金、化合物の特性、化学、技術

出版社: Springer、1999 年

説明: このシステムは、セクション 2.0 全体と化学式 2.1.1 をサポートし、BTO の特性と  
製造について説明します。

Monk, PMS、Mortimer, RJ、Rosseinsky、DR

エレクトロクロミズムとエレクトロクロミックデバイス

出版社: ケンブリッジ大学出版局、2007 年

説明: 2.3.2 電気伝導性をサポートする BTO の光電特性を調べます。

Klabunde, KJ

ナノスケール材料の化学

出版社: Wiley、2001 年

説明: 2.2.1 外観をサポートするナノ BTO の合成と特性を紹介し  
ます。

ラオ、CNR、ゴパラクリシュナン、J.

固体化学における新しい方向性

出版社: ケンブリッジ大学出版局、1997 年

説明: 2.1.2 結晶構造をサポートするために、BTO の構造と欠陥について説明し  
ます。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide (WO<sub>2.9</sub>, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". WO<sub>2.9</sub> is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W<sup>5+</sup> and W<sup>6+</sup>) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: WO<sub>2.9</sub> (or W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>), blue tungsten oxide. Purity ≥ 99.95%, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO<sub>6</sub> octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

| Type             | Particle size (μm)   | Purity (wt%) | Bulk density (g/cm <sup>3</sup> ) | Oxygen content (wt%) | Impurities (wt%, max) |
|------------------|--|--------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Micrometer level | 10-15  | ≥99.95       | 1.5-1.8                           | 29.0-29.5            | Fe≤0.001, Mo≤0.002    |
| Standard micron  | 15-20  | ≥99.95       | 1.8-2.0                           | 29.0-29.5            | Fe≤0.001, Mo≤0.002    |
| Coarse micron    | 20-25  | ≥99.95       | 2.0-2.2                           | 29.0-29.5            | Fe≤0.001, Mo≤0.002    |
| Oxygen content   | Theoretical value: 29.03wt% (wo <sub>2.9</sub> ), actual control range: 29.0-29.5wt%                           |              |                                   |                      |                       |
| Bulk density     | 1.5-2.2 g/cm <sup>3</sup> , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency |              |                                   |                      |                       |
| Customizable     | Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website ([www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



### 第3章 青色酸化タングステンの製造プロセス

青色酸化タングステン（BTO）は非化学量論的酸化物であり、その製造プロセスは原料と性能を繋ぐ重要な接点であり、化学組成、形態、および適用効果に直接影響します。本章では、BTOの原料選択と前処理、既知の調製および製造方法（主流の水素還元法と新興技術を含む）、プロセスの最適化と形態制御、そして工業生産における課題と解決策を包括的に説明します。各プロセスの原理、パラメータ、設備、長所と短所、産業的展望を詳細に分析することにより、本章は学者に理論的根拠を提供し、業界専門家に研究開発のアイデアを提供し、生産者に詳細な操作ガイドラインを提供します。特に、本章では主流のプロセスを詳細に分析し、実験室から工場への適用性を確保します。

#### 3.1 原材料の選択と前処理

##### 3.1.1 パラタングステン酸アンモニウム (APT)

パラタングステン酸アンモニウム (APT、化学式  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) は、BTO製造の主流原料であり、その高純度 (>99.95%)、安定性、および容易な分解性から好まれています。APTのタングステン含有量は88~90重量%です。%であり、不純物 (Fe、Mo、S など) は10ppm未満に制御されており、GB/T 4324-2012規格を満たしています。工業用APTは、粒子径20~50  $\mu\text{m}$ 、比表面積1~5  $\text{m}^2/\text{g}$ の白色結晶で、保管・輸送が容易です。

前処理手順は次のとおりです。

乾燥：100~150℃で2~4時間乾燥させ、結晶水（質量損失約8~10%）を除去し、無水APTを

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

形成します。熱重量分析（TGA）の結果、120℃では水分子が完全に除去され、メインピーク（XRD、 $2\theta \approx 16.5^\circ$ ）に相変化がないことが示されました。

粉碎：ボールミル（回転数 200～300 rpm、ZrO<sub>2</sub>ボール、ボールと材料の比率 10:1）またはエアフローミル（圧力 0.5～1 MPa）により粒子径を 5～10 μm に粉碎し、反応の均一性を向上させます。レーザー粒度分析により、 $D_{50} \approx 7 \mu\text{m}$  であることが確認されました。

スクリーニング：200～400 メッシュのスクリーンを使用して凝集粒子を除去し、その後の熱分解または還元効率を確保します。

前処理済みの APT はそのまま水素還元で使用できます。典型的な条件は、650℃、H<sub>2</sub>流量 0.5～2L/分で、95%を超える収率で WO<sub>2.9</sub> を生成します。

### 3.1.2 タングステン酸およびタングステン濃縮物

タングステン酸（H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>）は、タングステン含有量が約 74 重量%の黄色の粉末です。酸浸出法で製造され、不純物（S、P など）は 50ppm 未満でなければなりません。前処理には以下が含まれます。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などの可溶性不純物を除去し、乾燥させます（80～100℃、4時間）。

焼成：200～300℃で1～2時間、WO<sub>3</sub>への変換（質量損失～5%）、XRDで単斜晶相（ $2\theta \approx 23.1^\circ$ ）を確認。

FeMnWO<sub>4</sub>などはタングステン含有量が50～70重量%で、不純物含有量が高い（Fe、Mn 100～1000ppm）。精製プロセス：

焼成：600～800℃、O<sub>2</sub>雰囲気、WO<sub>3</sub>と酸化物（CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）に分解。

酸浸出：6～12 M HCl または HNO<sub>3</sub>、80～100℃、H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> を抽出し、ろ過して残留物を除去します。

アンモニア溶解 - 結晶化：NH<sub>4</sub>OH が溶解し、蒸発して結晶化して APT を生成するか、または直接焼成して WO<sub>3</sub> を生成します。

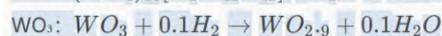
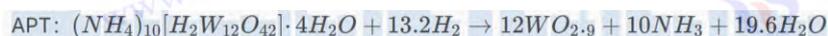
タングステン濃縮プロセスはエネルギー消費量が高く（3～5 kWh/kg）、資源の豊富な地域（世界の埋蔵量の 60% を占める中国など）に適しています。

## 3.2 主な調製方法

### 3.2.1 水素還元法（主流プロセス）

#### プロセス原理

水素還元法は、APT または WO<sub>3</sub> を原料とし、H<sub>2</sub>雰囲気下で温度と雰囲気を制御することで BTO（WO<sub>2.9</sub>）を生成します。反応は以下のとおりです。



#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

還元深度は  $H_2$  分圧と温度によって決まります。酸素含有量は  $WO_3$  (3.0) から  $WO_{2.9}$  まで低下します。(2.9)、酸素欠陥を生成します。

### プロセスパラメータ

#### 温度

500~600°C:  $WO_{2.9}$  (水色) が生成され、酸素欠陥はほとんどありません。

650~750°C: 主流のターゲットである  $WO_{2.9}$  (濃い青) の生成。

800°C:  $WO_{2.72}$  (紫色) または  $WO_2$  (茶色) が生成され、過還元されます。

#### $H_2$ フロー

0.5~2 L/分、 $H_2/Ar$  または  $H_2/N_2$  比 5:95~20:80 で還元率を制御します。

#### 時間

ミクロンサイズ of 材料 (10~50  $\mu m$ ) の場合は 2~6 時間、ナノサイズの材料 (<1  $\mu m$ ) の

場合は 1~2 時間かかります。

#### 大気圧

酸素の浸入を防ぐため、常圧 (1 気圧) またはわずかに正圧 (1.1~1.2 気圧) にします。

#### 排気ガス処理

$NH_3$  と  $H_2O$  は水スクラバー (pH7~8) を通して回収され、回収率は 90 % を超えます。

、粒径が 10~50  $\mu m$ 、酸素含有量が 2.88~2.92、比表面積が 5~10 $m^2/g$  の濃い青色の粉末です。

### 機器設計

#### 研究室

管状炉 (内径 50~100 mm、加熱ゾーン 0.5~1 m、石英またはコランダム管)、温度制御精度  $\pm 5^\circ C$ 、収量 10~100 g/バッチ。

#### 業界

##### ロータリーキルン

直径 1~2m、長さ 10~20m、回転速度 1~5rpm、出力 100~1000kg/バッチ、熱効率 >80%。

流動床反応器: 直径 0.5~1m、高さ 2~5m、 $H_2$  ガス流量 1~5 $m^3/h$ 、連続生産、収率 >98%。

##### ベルト炉

コンベアベルトは幅 0.5~1m、長さ 5~10m で、50~500kg/h の生産量で薄い層の原材料 (<5cm) に適しています。

### プロセス最適化

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

均一

回転速度は 3 ～ 5 rpm、または流動床の空気流は 2 ～ 3 m/s であり、粒子が均一に加熱され、粒子サイズの偏差が 10% 未満になることを保証します。

エネルギー消費

熱回収システム（熱交換器効率 > 50%）により、エネルギー消費量を 1 ～ 1.5 kWh/kg に削減します。

安全

H<sub>2</sub>濃度モニタリング（排出量<0.1vol%）、防爆バルブ、不活性ガス保護。

## 特徴と産業状況

水素還元は世界の BTO 生産量の 80%以上を占め（例えば、中国では年間 5 万～6 万トンを生産）、低コスト（約 1～2 米ドル/kg）、高収率（95～99%）であり、タングステン粉末や超硬合金の製造に広く利用されています。最適化の方向性としては、連続化（流動床）、低炭素化（排ガス回収）、インテリジェント化（オンライン酸素含有量制御）などが挙げられます。

### 3.2.2 水熱法と溶媒熱法

#### 水熱法

反応条件

Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>または APT を使用し、還元剤（NaBH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>など）を加え、180～250℃、10～20bar

、pH 6～8 で 12～24 時間反応させます。

機構

WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 0.1H<sub>2</sub>（還元剤分解）

→WO<sub>2.9</sub> + 0.1O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 0.1H<sub>2</sub>（還元剤分解）

→WO<sub>2.9</sub> + 0.1O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 0.1H<sub>2</sub>（還元剤の分解）

→WO<sub>2.9</sub> + 0.1O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

製品

表面積が 50～80m<sup>2</sup>/g のナノ粒子（20～50nm）またはナノロッド（直径 10～20nm、長さ 100～500nm）。

装置

オートクレーブ（50 mL ～ 10 L、316L ステンレス鋼または PTFE ライニング）、攪拌速度 100 ～ 300 rpm。

#### ソルボサーマル法

反応条件

有機溶媒（エタノール、エチレングリコールなど）、150～200℃、5～15bar、界面活性剤（

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTAB、PVP など）を加え、6～12 時間反応させます。

#### 機構

溶媒和により還元雰囲気を作られ、酸素空孔が制御されます。

#### 製品

均一なナノ粒子（10～30 nm）、表面積は 80～100 m<sup>2</sup>/g です。

#### 装置

と同様に、有機溶剤に耐性のあるライニングが必要です。

### 利点と課題

水熱法は形態制御が可能で、光触媒（分解効率 95%超）に適しています。一方、溶媒熱法は分散性に優れ、エネルギー貯蔵に適しています。課題としては、高圧安全性、溶媒コスト（5～10 米ドル/kg）、生成物分離（遠心分離 5000～10000rpm）などが挙げられます。

#### 3.2.3 超臨界流体法

##### プロセス

##### 状態

超臨界 CO<sub>2</sub> (T<sub>c</sub> = 31.1° C、P<sub>c</sub> = 7.38 MPa) またはメタノール (T<sub>c</sub> = 239° C、P<sub>c</sub> = 8.1 MPa)、250 ～ 350° C、20 ～ 30 MPa、H<sub>2</sub> または CO 還元剤、1 ～ 4 時間。

##### 原材料

APT または H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、微量の水またはアルコールに溶解します。

##### 製品

ナノ粒子（10～30 nm）、純度>99.9%、酸素含有量 WO<sub>2.9</sub> ±0.01。

##### 装備とメカニズム

##### 装置

高圧反応器（容積 100mL-1m<sup>3</sup>、耐圧 50MPa）、計量ポンプ、熱交換器を装備。

##### 機構

還元速度（<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> /s）と低粘度（約 0.1 cP）により、均一な還元が促進されます。

##### 特徴と展望

収率 95%以上、均一な形態で、センサーや高純度用途に適しています。コストが高く（約 3～5 kWh/kg、設備費約 50,000 米ドル）、溶媒回収率の最適化が必要です（90%以上）。

#### 3.2.4 蒸着法

##### 化学蒸着（CVD）

##### 状態

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WF<sub>6</sub> または WCl<sub>6</sub> プリカーサー、H<sub>2</sub> / Ar ( 5 : 95 )、400 ~ 600 °C、キャリアガス  
流量 100 ~ 500 sccm、基板 (Si、ガラス) 300 ~ 500 °C。

製品

薄膜 (50 nm ~ 1 μm) または ナノワイヤ (直径 20 ~ 100 nm、長さ 1 ~ 10 μm)。

装置

CVD 炉 (真空度 10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>-1</sup> Pa)、RF 電力 100 ~ 300 W。

### 物理蒸着 (PVD)

状態

スパッタリング WO<sub>3</sub> ターゲット、H<sub>2</sub> / Ar ( 5 : 95 )、500 ~ 700 °C、電力 100 ~  
300 W、堆積速度 0.1 ~ 0.5 nm / 秒。

製品

薄膜 (100 ~ 500 nm)、粒径 20 ~ 50 nm。

装置

マグネトロンスパッタリング装置 (真空度 < 10<sup>-6</sup> Pa)。

### アプリケーションと制限

収量が低い (< 50 g/h)、コストが高い (10 ~ 20 USD/g) エレクトロクロミック デバイス (変  
調率 > 80%) および センサー に適しています。

### 3.2.5 プラズマ法

#### プロセス原理

( Ar / H<sub>2</sub> 混合ガス ) からの高エネルギー電子 (10 ~ 100 eV) が WO<sub>3</sub> または APT に衝突し、分  
解して BT0 に還元します。反応式は以下のとおりです。

WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> (プラズマ活性化)

→ WO<sub>2.9</sub> + 0.1 H<sub>2</sub>O WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> (プラズマ活性化)

→ WO<sub>2.9</sub> + 0.1 H<sub>2</sub>O WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> (プラズマ活性化)

→ WO<sub>2.9</sub> + 0.1 H<sub>2</sub>O

プロセスパラメータ

温度: 300 ~ 500 °C (プラズマの局所的な高温 > 1000 °C)。

雰囲気: Ar / H<sub>2</sub> (80:20)、流量 200 ~ 1000 sccm。

電力: 無線周波数 (RF) または マイクロ波 (MW) 電力 100 ~ 500 W。

時間: 0.5 ~ 2 時間。

製品: ナノ粒子 (5 ~ 20 nm)、表面積 100 ~ 150 m<sup>2</sup> / g。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

#### 装備と特徴

装置：高周波電源（13.56 MHz）を備えたプラズマリアクター（容積 50～500 L）。

利点：反応が速く、欠陥密度が高い（ $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ）、高活性材料に適しています。

制限事項：複雑な設備（約 100,000 米ドル）、高いエネルギー消費（5～8 kWh/kg）。

### 3.2.6 マイクロ波支援法

#### プロセス

グリコールなど）の雰囲気中で BTO が急速に生成されます。

条件：300～500°C、電力 500～1000 W、 $\text{H}_2$  流量 0.5～1 L/分、5～30 分。

原材料に応じて、ミクロンスケール（1-10  $\mu\text{m}$ ）またはナノスケール（20-100 nm）。

#### 機構と装置

メカニズム：マイクロ波は局所的に高温を引き起こし、 $\text{H}_2$  の分解と還元を促進します。

設備：耐熱容器（SiC または石英）を備えた電子レンジ（実験室用 1～5 kW、産業用 10～50 kW）。

#### 特徴

反応時間は短く（< 30 分）、エネルギー消費量は低い（1～2 kWh/kg）ですが、均一性が低く、電力配分を最適化する必要があります。

### 3.2.7 メカノケミカル法

#### プロセス原理

BTO は、 $\text{WO}_3$  を還元剤（Mg、Al など）とともに高エネルギーボールミル（機械的エネルギー）で粉砕することによって製造されます。

$\text{WO}_3 + 0.1\text{Mg}$

$\rightarrow \text{WO}_2.9 + 0.1\text{MgO}$   $\text{WO}_3 + 0.1\text{Mg}$

$\rightarrow \text{WO}_{2.9} + 0.1\text{MgO}$   $\text{WO}_3 + 0.1\text{Mg}$

$\rightarrow \text{WO}_{2.9} + 0.1\text{MgO}$

#### プロセスパラメータ

装置：遊星ボールミル（回転速度 300～600 rpm、 $\text{ZrO}_2$  ボール、ボールと材料の比率 20:1）。

時間：4～12 時間、不活性雰囲気（Ar）。

製品：ミクロングレード（5-20  $\mu\text{m}$ ）、不純物（MgO）は酸洗により除去する必要があります。

#### 特徴

高温は必要なく、エネルギー消費量も低い（約 1 kWh/kg）ですが、製品の純度は低い（< 99%）ため、小規模の実験に適しています。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 3.2.8 電気化学的方法

#### プロセス

電解セルでは、陰極材料として  $WO_3$  または  $Na_2WO_4$  が使用され、電解質として  $H_2SO_4$  または  $HCl$  が使用され、2~5V の電圧が印加されて BTO が還元されます。

条件：室温~80° C、電流密度 10~50 mA/cm<sup>2</sup>、1~4 時間。

製品：薄膜（50~200 nm）または粉末（1 ~ 5 μm）。

#### メカニズムと応用

メカニズム：電気分解により  $H^+$  が生成されるか、 $H_2$  が陰極で  $WO_3$  を還元します。

用途：薄膜フィルム（例：エレクトロクロミック）、低生産速度（<10 g/h）に適しています。

### 3.3 プロセス最適化と形態制御

#### 3.3.1 ナノ粒子、ナノロッド、ナノワイヤ

ナノ粒子：水熱法（180° C、 $NaBH_4$ ）、20~50 nm、表面積 50~80 m<sup>2</sup> / g。

ナノロッド：溶媒熱法（200°C、CTAB）、直径 10~20 nm、長さ 100~500 nm。

ナノワイヤ：CVD（500° C、 $H_2$  200 sccm）、直径 20~100 nm、長さ 1 ~ 10 μm。

最適化されたパラメータ：pH（6-8）、界面活性剤濃度（0.01-0.1 M）、温度勾配（±10° C）。

#### 3.3.2 温度、雰囲気および触媒効果

μm の場合は 500° C、小さな粒子（10 μm）の場合は 700° C、過還元の場合は >800° C。

雰囲気： $H_2 / Ar = 10:90$ （欠陥  $10^{19} cm^{-3}$ ）、純粋な  $H_2$ （ $10^{20} cm^{-3}$ ）。

触媒：Ni/Pt（0.1~1 wt %）、温度を 50~100° C 下げ、速度を 20~30% 増加させます。

目標：粒子サイズの偏差 <10%、酸素含有量  $WO_{2.9} \pm 0.02$ 。

### 3.4 産業生産の課題

#### 3.4.1 一貫性と生産性

酸素含有量はバッチ間で ±0.02% 変動し、収率には 5~10% の差が生じます。解決策：オンライン監視（ $O_2$  アナライザー、精度 ±0.01%）と PID 制御。

#### 3.4.2 エネルギー消費とコスト管理

主流プロセスでは 1~2 kWh/kg、新興プロセスでは 3~8 kWh/kg です。最適化：熱回収（>50%）、原材料リサイクル（>90%）。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 3.4.3 環境保護と安全

H<sub>2</sub>排出量は 0.1vol%未満、NH<sub>3</sub>回収率は 95%以上。高圧プロセスでは定期的な検査が必要です（圧力容器規格 ASME VIII）。

#### 付録：青色酸化タングステンの製造のための実験プロトコル

実験室（水素還元法、5g）

原材料：APT 5g (>99.95%)

設備：管状炉（内径 50mm）

条件：650° C、H<sub>2</sub>/ Ar （ 10:90）、0.5L/分、4時間

製品：BT0、10-20 μ m、収率>95%

工業用（水素還元法、100kg）

原材料：100kg APT

設備：ロータリー窯（直径 1.5m）

条件：700°C、H<sub>2</sub>2m<sup>3</sup> /h、3rpm、6時間

製品：BT0、20～ 50 μ m、収率>98%

水熱法（50g）

原材料：0.1M Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、0.05M NaBH<sub>4</sub>

装置：オートクレーブ（100 mL）

条件：200°C、15bar、24時間

製品：ナノ粒子、20～50 nm、収率>90%

#### 付録：青色酸化タングステン製造プロセスデータシート

| テクノロジー | 原材料                                | 温度(°C)  | 雰囲気/媒体                             | 時間        | 粒子サイズ         | 収率 (%) | エネルギー消費量 (kWh/kg) | 応用             |
|--------|------------------------------------|---------|------------------------------------|-----------|---------------|--------|-------------------|----------------|
| 水素還元法  | APT、WO <sub>3</sub>                | 500～800 | H <sub>2</sub> / Ar (-20%)         | 2～6時間     | 10～50 μ m     | 95-99  | 1-2               | タングステン粉末生産     |
| 水熱法    | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>    | 180～250 | H <sub>2</sub> O、NaBH <sub>4</sub> | 12～24時間   | 20～50 nm      | 90～95  | 2-3               | 光触媒            |
| 超臨界流体法 | APT、H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> | 250～350 | CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub>    | 1～4時間     | 10～30 nm      | 95-98  | 3-4               | センサー           |
| CVD    | WF <sub>6</sub>                    | 400～600 | H <sub>2</sub> / Ar (%)            | 0.5～2時間   | 20～100 nm (線) | 80～90  | 5-10              | エレクトロクロミックフィルム |
| プラズマ   | WO <sub>3</sub>                    | 300～    | Ar /H <sub>2</sub>                 | (20) 0.5～ | 5～20 nm       | 85～    | 5-8               | 高活性材料          |

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| テクノロジー   | 原材料                             | 温度(°C)  | 雰囲気/媒体                              | 時間     | 粒子サイズ         | 収率(%)  | エネルギー消費量(kWh/kg) | 応用         |
|----------|---------------------------------|---------|-------------------------------------|--------|---------------|--------|------------------|------------|
| マ法       |                                 | 500     | %)                                  | 2時間    |               | 95     |                  |            |
| マイクロ波支援法 | アプト                             | 300~500 | H <sub>2</sub> 、エチレングリコール           | 5~30分  | 1~10 μm       | ~90~95 | 1-2              | 簡単な実験      |
| メカノケミカル法 | WO <sub>3</sub> 、Mg             | 25~50歳  | アル                                  | 4~12時間 | 5~20 μm       | ~80~90 | 1-1.5            | 小規模生産      |
| 電気化学的方法  | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> | 25~80歳  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、~5V | 21~4時間 | 50~200 nm (膜) | 70~85  | 2-3              | 薄膜アプリケーション |

制作：CTIA グループ

表 3-1: 青色酸化タングステン製造装置

| デバイス名    | 適用可能なプロセス  | 仕様/パラメータ  | 機能と用途   | 述べる                          |
|----------|------------|---|---|------------------------------|
| チューブ炉    | 水素還元法      | 内径 50~100 mm、加熱ゾーン 0.5~1 m、最大 1000° C                             | APT または WO <sub>3</sub> を小規模に還元して、実験室での使用に適した BTO を生成する | 温度制御精度 ±5° C、石英/コランダムチューブ    |
| ロータリーキルン | 水素還元法      | 直径 1~2m、長さ 10~20m、速度 1~5rpm                                       | BTO、産業主流機器の大規模連続生産                                      | 出力 100~1000kg/バッチ            |
| 流動床反応器   | 水素還元法      | 直径 0.5~1m、高さ 2~5m、風量 1~5m <sup>3</sup> /h                         | 連続生産、粒子懸濁液の低減、効率向上                                      | 収率 98%以上、工業化の傾向              |
| ベルト炉     | 水素還元法      | 帯域幅 0.5~1 m、長さ 5~10 m、最大 800° C                                   | 薄層原料の連続還元、小規模および中規模に適しています                              | 出力 50~500kg/時                |
| オートクレーブ  | 水熱法、溶媒熱法   | 容量 50 mL~10 L、圧力 20~50 bar、最高 300° C                              | ナノ BTO 合成、高压高温反応  | 材質：316L ステンレススチール/PTFE ライニング |
| 超臨界反応炉   | 超臨界流体法     | 容量 100 mL-1 m <sup>3</sup> 、圧力 50 MPa、最大 400° C                   | 超臨界 CO <sub>2</sub> または アルコール媒体還元による高純度ナノ BTO の製造       | 計量ポンプと熱交換器を装備                |
| CVD 炉    | 化学蒸着 (CVD) | 真空度 10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-1</sup> Pa、最大 600° C、電力 100~300 W | 高精度アプリケーション向け BTO 薄膜またはナノワイヤの堆積                         | ガス配管および基礎暖房システム              |
| マグネトロ    | 物理蒸着 (     | 真空度 < 10 <sup>-6</sup> Pa、電力 100                                  | WO <sub>3</sub> ターゲットをスパ                                | RF または DC 電源                 |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

| デバイス名     | 適用可能なプロセス | 仕様/パラメータ                               | 機能と用途   | 述べる                           |
|-----------|-----------|--|---|-------------------------------|
| ンスパッタリング  | PVD)      | ～300 W                                 | ッタリングして BT0 フィルムを生成する   |                               |
| プラズマリアクター | プラズマ法     | 容積 50～500 リットル、出力 100～500 ワット、13.56MHz | 高エネルギープラズマ衝撃還元によるナノ BT0 生成                                    | 高周波電源と真空ポンプを装備                |
| 電子レンジ     | マイクロ波支援法  | 電力 500～1000 W（実験室）、10～50 kW（産業用）       | 急速加熱還元によりミクロン/ナノ BT0 を生成                                      | SiC または石英容器付き                 |
| 遊星ボールミル   | メカノケミカル法  | 速度 300～600 rpm、ボールと材料の比率 20:1          | 機械エネルギーにより WO <sub>3</sub> と還元剤を粉碎し、BT0 を生成する                 | ZrO <sub>2</sub> ボール、不活性雰囲気保護 |
| 電解セル      | 電気化学的方法   | 電圧 2～5V、電流密度 10～50mA/cm <sup>2</sup>   | または Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> の電気還元による BT0 フィルムまたは粉末の生成 | 陰極・陽極および攪拌装置を装備               |
| ボールミル     | 原材料の前処理   | 速度 200～300 rpm、ボールと材料の比率 10:1          | 反応の均一性を向上させるために、APT またはタングステン酸を 5～10 μm に粉碎します。               | ZrO <sub>2</sub> または鋼球        |
| エアジェットミル  | 原材料の前処理   | 圧力 0.5～1MPa                            | APT または WO <sub>3</sub> の超微粉碎、粒子径 < 10 μm                     | 高圧空気流駆動                       |
| オーブン      | 原材料の前処理   | 最高 200℃、容量 50～500L                     | 結晶水を除去するための乾燥 APT またはタングステン酸                                  | 強制対流、温度制御 ±2° C               |

表 3-2: 青色酸化タングステン検査試験機器

| 楽器名            | テスト項目    | 仕様/パラメータ                         | 目的と機能  | 述べる                       |
|----------------|----------|----------------------------------|--|---------------------------|
| X 線回折計 (XRD)   | 結晶構造と相組成 | Cu Kα 線、2θ 範囲 10～80°、分解能 0.02°   | BT0 相 (WO <sub>2.9</sub> 、W <sub>20</sub> O <sub>58</sub> ) を確認し、不純物相を検出します。 | JIS H 1403-2001 に準拠       |
| 走査型電子顕微鏡 (SEM) | 形態と粒子サイズ | 倍率 50～100,000 倍、解像度 1～5 nm       | BT0 粒子、ナノロッド、ナノワイヤの形態  | エネルギー分散型分光計 (EDS) による元素分析 |
| 透過型電子顕微鏡 (TEM) | ナノ構造と欠陥  | 倍率 50,000～1,000,000 倍、解像度 < 1 nm | BT0 ナノスケール格子と酸素欠陥分布の解析   | 高解像度画像                    |
| レーザー粒子         | 粒度分      | 測定範囲 0.01～                       | BT0 粉末の粒度分布の   | ISO 10397:1993 に準         |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

| 楽器名                      | テスト項目       | 仕様/パラメータ  | 目的と機能  | 述べる                |
|--------------------------|-------------|---|--|--------------------|
| サイズ分析装置                  | 布           | 1000 μm、精度±1%   | 検出 ( D <sub>10</sub> 、D <sub>50</sub> 、D <sub>90</sub> ) | 拠                  |
| 比表面積試験装置 (BET)           | 表面積と多孔度     | N <sub>2</sub> 吸着、範囲 0.1~1000 m <sup>2</sup> /g、精度±2% | BT0 の比表面積を決定し、活性部位を評価する                                  | 低温窒素吸着法            |
| 熱重量分析装置 (TGA)            | 熱安定性と水分含有量  | 最高 1000°C、加熱速度 5~20°C/分                               | 原料前処理中の BT0 熱分解挙動と水分損失の解析                                | 示差走査熱量測定 (DSC)     |
| 紫外可視分光計 (UV-Vis)         | バンドギャップと色特性 | 波長 200~800 nm、精度±0.5 nm                               | ev ) と光学特性の決定  | 拡散モード              |
| 誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-OES) | 元素含有量と不純物   | 検出限界 <1 ppm、範囲 0.1~1000 ppm                           | BT0 中のタングステン含有量や Fe、Mo などの不純物を検出                         | ISO 11885:2007 に準拠 |
| 酸素含有量分析装置                | 酸素含有量       | 精度±0.01%、範囲 0~30 重量%                                  | BT0 酸素含有量のオンラインまたはオフライン検出 (WO <sub>2.9</sub> ±0.02)      | 産業プロセス制御           |
| pH メーター                  | 溶液 pH       | 範囲 0~14、精度±0.01                                       | 水熱または電気化学反応溶液の pH を調整する (6-8)                            | ガラス電極付き            |
| 導電率計                     | 溶液導電率       | 範囲 0.1~1000 μS/cm、精度±1%                               | 電気化学的調製中の電解質イオン濃度のモニタリング                                 | 室温校正               |
| 圧力計                      | 反応圧力        | 範囲 0~50 mpa、精度±0.1 mpa                                | 高圧の監視 反応   | 耐腐食性材料             |
| 流量計                      | ガスの流れ       | 範囲 0.1~10 L/分、精度±2%                                   | Ar などの還元雰囲気の流れを制御する                                      | 質量流量計または体積流量計      |
| 赤外線温度計                   | 表面温度        | 範囲 0~1000° C、精度±1° C                                  | 生産設備や製品温度の非接触測定  | 産業用オンライン監視         |

表 3-3: 青色酸化タングステンの原料および副原料

| 材料名             | 化学式   | 仕様/純度                  | 目的と機能             | 出典/注記              |
|-----------------|---|------------------------|-------------------|--------------------|
| パラタングステン酸アンモニウム | (NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> [W <sub>12</sub> O <sub>42</sub> ]・4H <sub>2</sub> O | >99.95%、粒子サイズ 20~50 μm | 主流の原料、BT0 を製造するため | GB/T 4324-2012 に準拠 |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

| 材料名                  | 化学式  | 仕様/純度                           | 目的と機能                     | 出典/注記           |
|----------------------|--|---------------------------------|---------------------------|-----------------|
| ム ( APT)             |  |                                 | の水素還元法                    |                 |
| タングステン酸              | H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>               | >99%、粒子サイズ 10 ~ 30 μm           | 代替原料、BTO の水熱または電気化学的調製    | 酸浸出浄化           |
| 三酸化タングステン (黄色タングステン) | WO <sub>3</sub>                              | >99.9%、粒子サイズ 5 ~ 20 μm          | 前駆体、BTO を削減および生成するさまざまな方法 | 焼成タングステン酸の製造法   |
| タングステン濃縮物            | CaWO <sub>4</sub> または FeMnWO <sub>4</sub>    | タングステン含有量 50~70 重量%、不純物<1000ppm | 精製後に BTO 製造に使用される低コストの原材料 | 重晶石/ワーム石        |
| タングステン酸ナトリウム         | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>              | >99%、水溶液 0.1-0.5 M              | 水熱または電気化学前駆物質             | 工業用試薬           |
| 六フッ化タングステン           | WF <sub>6</sub>                              | >99.99%、ガス                      | CVD による BTO 薄膜またはナノワイヤの作製 | 高純度ガス           |
| 六塩化タングステン            | WCl <sub>6</sub>                             | >99.9%、粉末またはガス                  | CVD による BTO 前駆体の調製        | 揮発性             |
| 水素 (H <sub>2</sub> ) | 水素   | >99.999%、流量 0.5~5 L/分           | 還元剤、水素還元およびその他の方法         | 高純度工業用ガス        |
| アルゴン ( Ar )          | アル   | >99.99%、流量 0.1~10 L/分           | 保護ガスまたはキャリアガス、還元深度を制御する   | 不活性ガス           |
| 窒素 (N <sub>2</sub> ) | 窒素 <sub>2</sub>                              | >99.99%、流量 0.1~5 L/分            | 酸化を防ぐ保護ガス                 | 業界で一般的に使用されている  |
| 水素化ホウ素ナトリウム          | NaBH <sub>4</sub>                            | >98%、0.01~0.1 M 溶液              | 水熱還元剤、酸素欠陥を導入する           | 化学試薬            |
| シュウ酸                 | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | >99%、0.05~0.2 M 溶液              | 水熱還元剤または溶媒熱還元剤            | 分析グレード          |
| エタノール                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH             | >99.5%、溶剤                       | ソルボサーマル媒体、形態制御            | 工業グレードまたは分析グレード |
| エチレングリコ              | HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH         | >99%、溶剤                         | 還元雰囲気を提                   | 高沸点溶媒           |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

| 材料名              | 化学式                                 | 仕様/純度                           | 目的と機能                          | 出典/注記                     |
|------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| ール               |                                     |                                 | 供するソルボサ<br>ーマル媒体               |                           |
| CTAB             | C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN | >99%、0.01-0.1 M                 | ナノロッド/ワイ<br>ヤの形態を制御<br>する界面活性剤 | 第四級アンモ<br>ニウム塩            |
| マグネシウム粉<br>末     | マグネシウム                              | >99%、粒子サイズ<br><50 μm            | メカノケミカル<br>還元剤                 | MgO を除去す<br>るには酸洗浄<br>が必要 |
| 硫酸               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>      | >98%、1-5 M 溶液                   | 電気化学電解質<br>、pH 調整              | 工業用試薬                     |
| 二酸化炭素 (CO<br>2 ) | CO <sub>2</sub>                     | >99.9%、超臨界状態 (31.1° C、7.38 MPa) | 超臨界流体法媒<br>体                   | 高压ガスボン<br>ベ供給             |

## 私は説明する

### 生産設備:

研究室（チューブ炉）から工業規模（ロータリー窯、流動床）まで、また新興技術装置（プラズマリアクター、CVD 炉）までをカバーします。

パラメータは、ロータリーキルンの出力 100 ~ 1000 kg/バッチ、流動床の空気流量 1 ~ 5 m<sup>3</sup> / h などの産業慣行に基づいています。

### 検査および試験機器:

構造分析（XRD、SEM）、性能試験（UV-Vis、BET）、プロセス制御（酸素含有量分析装置、流量計）など。

ISO 10397:1993（粒度分布）、ISO 11885:2007（元素分析）などの国際規格に準拠しています。

### 原材料および副資材:

原料は主に APT で、タングステン酸、タングステン精鉱などが補充されます。ガス（H<sub>2</sub>、Ar）と化学試薬（NaBH<sub>4</sub>、CTAB）がさまざまなプロセスをサポートします。

仕様は、APT 純度 >99.95%（GB/T 4324-2012）などの業界標準を参照します。

### データソース:

『青色酸化タングステン：特性、調製および用途』の第 3 章に基づき、オンライン情報（Baidu 百科事典の「酸化タングステン」の項目など）と業界の経験を組み合わせました。

## 参考文献

### 学術論文

1867 年）「タングステン酸の還元について」ロンドン王立協会哲学紀要、157、167-179 頁。

Schubert, WD, & Lassner, E. (1992). タングステンブルー酸化物：生成と還元挙動. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 10 (3), 133-141.

Granqvist, CG (2000). エレクトロクロミック酸化タングステン膜：1993~1998 年の進歩の

### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

レビュー. 太陽エネルギー材料と太陽電池, 60 (3), 201-262.

田島 雄一 (2005). 抗菌剤としての青色酸化タングステン. ミニレビュー・イン・メディシ  
ナル・ケミストリー, 5 (3), 255-268 .

Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG (2006). 光触媒水分解のための欠陥誘起青色酸化タングス  
テン. 材料化学, 18 (24), 5799-5804 .

Wang, J., Khoo, E., & Lee, PS (2009).  $W_{0.3-x}$  ナノロッドの合成とエレクトロクロミック特  
性. Journal of Physical Chemistry C, 113 (22), 9655-9658 .

Chen, Z., & Cao, M. (2011). 水熱合成法による青色酸化タングステンナノ粒子の簡便合成.  
Materials Letters, 65 (14), 2169-2171.

Guo, C., Yin, S., & Sato, T. (2011). 青色酸化タングステン( $WO_{2.9}$ ) ナノ構造の光触媒活  
性. Applied Catalysis B: 環境, 105 (1-2), 82-88.

Yan, J., Wang, T., & Wu, G. (2015). 酸化タングステンナノワイヤ: エネルギー貯蔵への  
応用. Journal of Materials Chemistry A, 3 (16), 8546-8553 .

Zhang, J., Liu, J., & Peng, Q. (2016). ガスセンシングのための高性能青色酸化タングス  
テンナノワイヤ. ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (5), 3528-3535 .

Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M. (2016). パラタングステン酸アンモニウムの熱分  
解による青色酸化タングステンの生成. Thermochimica Acta, 637, 38-50 .

Li, W., Fu, Z., & Zhang, J. (2018). 青色酸化タングステンナノ構造の形態制御. ナノマテ  
リアル, 8 (12), 1013.

Kim, J., Lee, S., & Park, H. (2018). プラズマ合成による酸化タングステンナノ粒子の合  
成. ナノサイエンス・ナノテクノロジージャーナル, 18 (5), 3421-3426 .

Huang, K., Zhang, Q., & Yang, F. (2019). 青色酸化タングステンを用いた光触媒戦略の強  
化. Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467.

Huang, ZF, Song, J., & Pan, L. (2019). 光触媒および電気化学のための青色酸化タングス  
テン. Advanced Materials, 31 (49), 1904688.

Wang, X., Liu, X., & Licht, G. (2019).  $CO_2$  電気分解による青色酸化タングステンの合成.  
炭素, 149, 772-780 年.

Liu, Y., Wang, T., & Sun, X. (2020). エレクトロクロミックエネルギー貯蔵のための青色  
酸化タングステン膜. Chemical Engineering Journal, 401, 126091 .

Chen, P., Li, N., & Chen, Q. (2021). 青色酸化タングステンの近赤外エレクトロクロミッ  
ク特性. コーティング, 11 (5), 568.

杉目 秀・佐藤 剛・中川 亮 (2021). 蒸着法による超長尺青色酸化タングステンナノワイヤ  
の作製. Carbon, 172, 772-780 .

& Nie, Y. (2021) 「エレクトロクロミック用途向け非化学量論的タングステン酸化物」  
Materials Advances, 2 (19), 6208-6227.

## 特許

### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

ハギンズ, RA (1963). タングステンの抽出および精製方法(米国特許第3,079,226号). 米国特許商標庁.

山本 剛志・佐藤 憲治 (2005). 酸化タングステン微粒子の製造方法(特許第2005239471号). 日本国特許庁.

Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC (2006). エレクトロクロミックデバイス用  $WO_3$  の製造プロセス(米国特許番号 US20060147366A1). 米国特許商標庁.

Schmidt, M., & Fischer, R. (2007). 酸化タングステンナノ粒子の製造方法(欧州特許番号 EP1775269A1). 欧州特許庁.

ナノタングステン酸化物粉末の製造方法(中国特許番号 CN101830511A). 中国国家知識産権局.

Jacobson, AJ, & Yang, Q. (2011). 第四級酸化物および第四級酸化物を含む触媒(米国特許番号 7,901,660 B2). 米国特許商標庁.

Kim, HS, & Park, JH (2013). 酸化タングステンナノ構造の作製(韓国特許番号 KR101234517B1). 韓国知的財産庁.

Li, J., & Wang, H. (2014). 紫色酸化タングステンの製造方法(中国特許番号 CN103803652A). 中国国家知識産権局.

Zhang, L., Chen, Q. (2015). ナノバイオレット酸化タングステンの製造方法(中国特許番号 CN104477999 A). 中国国家知識産権局.

知的財産組織.

(2015). ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法(国際特許番号 W02015188299A1). WIPO 知的財産機構.

(2016). 酸化タングステンプライマー組成物(国際特許番号 W02016101057A1). WIPO.

Liu, W., & Zhao, X. (2017). 紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法(中国特許番号 CN106430292 A). 中国国家知識産権局.

Kim, HS, Lee, SY, & Choi, J. (2017). タングステンブルー酸化物粒子の製造方法(韓国特許番号 KR101733695B1). 韓国知的財産庁.

Zhao, Y., & Zhang, T. (2019). 紫色酸化タングステンナノパウダーの調製方法(中国特許番号 CN109205669 A). 中国国家知識産権局.

知的財産機構(2019). 非化学量論的タングステン酸化物の製造方法(国際特許番号 W02019234138A1). WIPO.

## 標準

### 規格

委員会 (2001). JIS H 1403-2001: タングステン粉の化学分析方法. 日本規格協会.

ドイツ規範研究所. (2003年). DIN

51001-2003: 無機非金属材料の分析の一般原則. DIN.

国際標準化機構 (2007年). ISO 11885:2007: 水質-誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES) による選択された元素の測定. ISO

。

中国国家標準局 (2012年) GB/ T 4324-2012:

### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

タングステンの化学分析方法。中国標準化管理局。

金属標準化技術委員会 (2015). YS/ T 1090-2015: 紫色酸化タングステン. 中国工業情報化部

韓国規格協会 (2016). KS D 9502-2016: タングステンおよびタングステン合金の分析方法.  
サウジアラビア

アメリカ材料試験協会 (2017). ASTM B761-17: レーザー光散乱による耐火金属粉末および関連化合物の粒度分布の標準試験方法。ASTM  
インターナショナル。

国際電気標準会議 (2017). IEC 62321-4:2017: 電気技術製品中の特定物質の測定 — パート  
4 : ポリマー、金属、電子機器中の水銀。

IEC。

ロシア連邦標準化機構 (2019). GOST

25542.5- 2019 : タングステン精鉍の化学分析方法。ロススタンダード。

国際標準化機構 (1993年)。ISO 10397:1993: タングステン粉末の粒度分布の測定。ISO

。

## 書籍

無機エレクトロクロミック材料ハンドブック。エルゼビア。

Rao, CNR, & Gopalakrishnan, J. (1997). 固体化学における新たな方向性。

ケンブリッジ大学出版局。

E. ラスナー、WD シューベルト (1999)。タングステン： 元素、合金、化合物の特性、化学、  
技術。シュプリンガー。

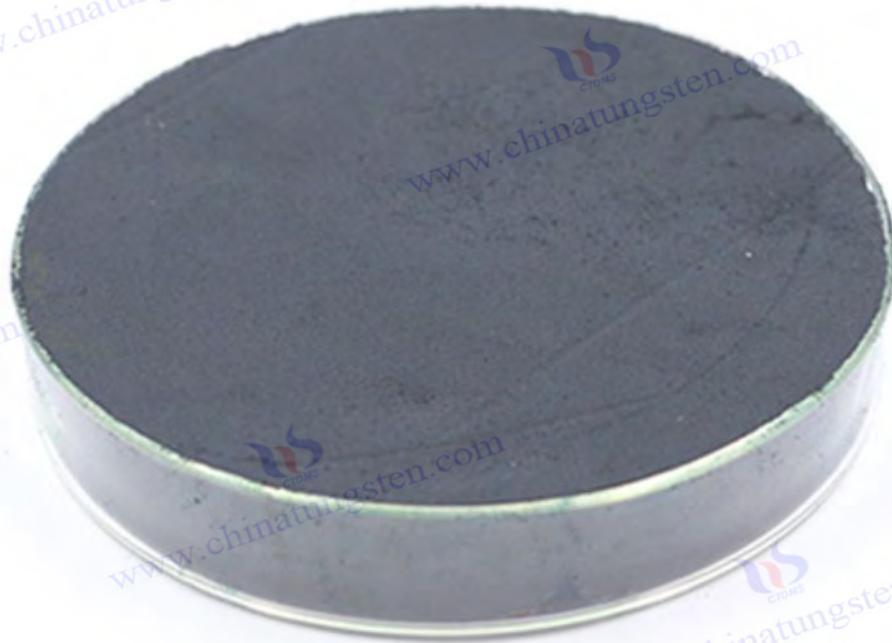
Klabunde, KJ (2001). 化学におけるナノスケール材料。Wiley . , PMS, Mortimer, RJ, &

Rosseinsky , DR (2007). エレクトロクロミズムとエレクトロクロミックデバイス。Cambridge  
University Press.

## 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](http://www.ctia.com.cn)

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



**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

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

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ( $WO_{2.9}$ , Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology".  $WO_{2.9}$  is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence ( $W^{5+}$  and  $W^{6+}$ ) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition:  $WO_{2.9}$  (or  $W_{20}O_{58}$ ), blue tungsten oxide. Purity  $\geq 99.95\%$ , with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder;  $WO_6$  octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

| Type             | Particle size ( $\mu m$ )   | Purity (wt%) | Bulk density ( $g/cm^3$ ) | Oxygen content (wt%) | Impurities (wt%, max)          |
|------------------|---|--------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|
| Micrometer level | 10-15   | $\geq 99.95$ | 1.5-1.8                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Standard micron  | 15-20   | $\geq 99.95$ | 1.8-2.0                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Coarse micron    | 20-25   | $\geq 99.95$ | 2.0-2.2                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Oxygen content   | Theoretical value: 29.03wt % ( $wo_{2.9}$ ), actual control range: 29.0-29.5wt %                      |              |                           |                      |                                |
| Bulk density     | 1.5-2.2 $g/cm^3$ , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency |              |                           |                      |                                |
| Customizable     | Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

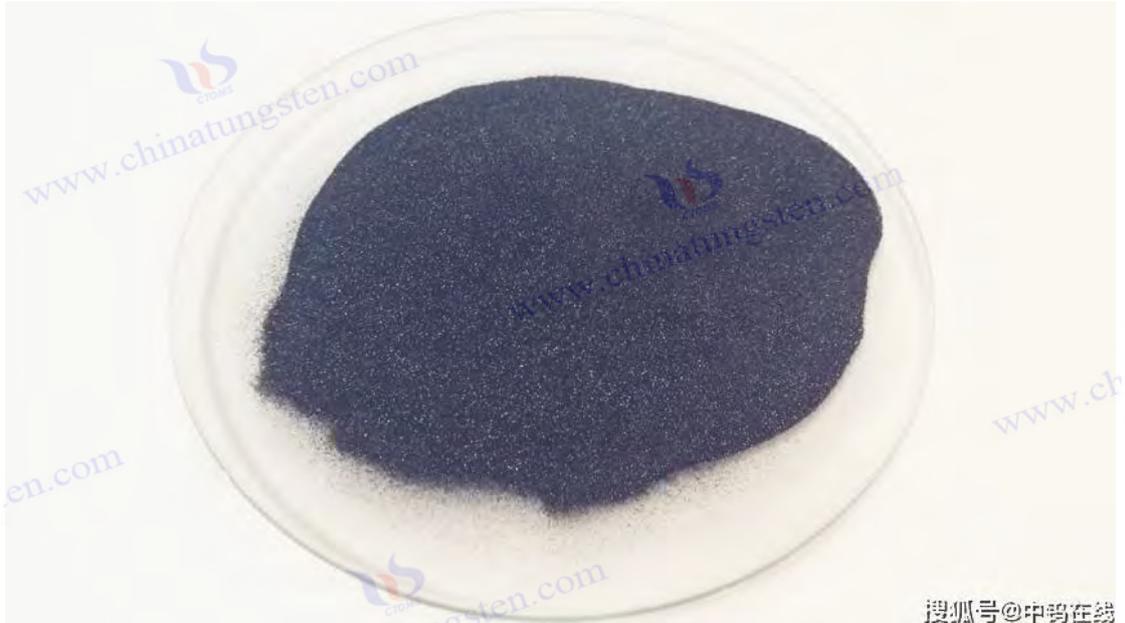
5. Procurement Information

Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website ([www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



## 第4章 青色酸化タングステンの検出と特性評価

青色酸化タングステン（BTO）は、非化学量論的遷移金属酸化物（ $WO_{2.9}$ ）として、その特異な酸素欠陥構造と優れた光電特性により、光触媒、エレクトロクロミズム、エネルギー貯蔵分野において幅広い応用が期待されています。しかし、その性能を最大限に引き出すには、化学組成、結晶構造、微細構造、機能特性の正確な評価が不可欠です。科学的な検出と分析は、BTO の品質評価の基盤となるだけでなく、製造プロセスを最適化し、構造と性能の関係を明らかにするための橋渡しともなります。本章では、BTO の特性評価技術を、化学組成分析、相組成および構造分析、形態および粒子径分析、性能試験の 4 つの側面から体系的に解説します。ICP-OES、XRD、SEM などの主流分析法に加え、ラマン分光法、光触媒分解速度などの新興分析法も網羅します。詳細な実験設計、データ解釈、応用例の検討を通して、学術研究に理論的な深みを提供し、工業生産における品質管理の基礎となることを目指します。

### 4.1 化学組成分析

化学組成分析は BTO の特性評価の出発点であり、元素組成と純度を直接明らかにすることで、その後の性能研究に決定的な影響を与えます。本セクションでは、不純物検出のための誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-OES）と質量分析法（ICP-MS）、そして酸素含有量測定のための不活性ガス溶融法という 2 つの主要技術に焦点を当てます。

#### 4.1.1 ICP-OES と ICP-MS（不純物検出）

技術原則と機器の選択

ICP-OES と ICP-MS は、BTO 中のタングステン含有量や微量不純物（Fe、Mo、Na、S など）の分析に最も適した方法です。ICP-OES は、高温プラズマ（6000～10000K）を用いて試料原子を励

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

起し、特徴的なスペクトルを発生させます。光電子増倍管を通して特定波長の光強度を検出することで、元素含有量を定量化します。検出限界は通常 0.1~1ppm です。ICP-MS はさらに質量分析技術を組み合わせ、イオン質量分離により高感度（検出限界<0.01ppb）を実現しており、特に微量および超微量分析に適しています。この 2 つの分析法は相補的な性質を持つため、BT0 の品質管理に不可欠なものとなっています。

一般的に使用される機器：PerkinElmer Optima 8300 などの ICP-OES（出力 1300 ~ 1500 W、波長範囲 165 ~ 900 nm）、Agilent 7900 などの ICP-MS（質量範囲 2 ~ 260 amu、八極子衝突セルを装備）。

参照規格：ISO 11885:2007（水質中の元素の測定）では動作仕様が規定されています。

### 実験プロセスと操作の詳細

正確なサンプル調製は分析成功の鍵です。典型的な実験手順は以下のとおりです。

#### サンプル分解

BT0 粉末 0.1~0.5g をポリテトラフルオロエチレン製の分解タンクに入れ、濃硝酸（ $\text{HNO}_3$ 、65%）10mL とフッ化水素酸（HF、40%）5mL を加える。マイクロ波分解装置で加熱する（200℃、30~40 分、圧力 15~20bar）。冷却後、超純水で 100mL に希釈する。

#### 機器の校正

標準タングステン溶液（濃度 0.1~100 ppm、マトリックスマッチング）と不純物元素（Fe、Mo、Na など）の標準曲線を作成し、直線相関係数  $R^2 > 0.999$  を確保します。校正ブランクには 2%  $\text{HNO}_3$  を使用します。

#### 測定条件

Ar 流量 12~15 L/分、ネブライザー圧力 0.2~0.3 MPa に設定し、W（207.911 nm）、Fe（238.204 nm）、Mo（202.032 nm）などの特徴的なスペクトル線を検出しました。ICP-MS では、干渉を低減し、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{95}\text{Mo}$ 、 $^{23}\text{Na}$  などの同位体をモニタリングするために、He 衝突ガス（4~5 mL/分）を使用しました。

#### データ処理

バックグラウンド信号を差し引いて元素濃度を算出しました。各サンプルを 3 回測定し、平均値を算出しました。相対標準偏差（RSD）は 2%未満でした。

### 結果の解釈と応用の重要性

#### タングステン含有量

工業用 BT0 のタングステン含有量は通常 79~81 重量%（ $\text{WO}_2$  の理論値は 80.6 重量%）であり、1%未満の偏差はサンプルが高純度であり、GB/T 4324-2012 の要件を満たしていることを示します。実験室で合成されたサンプルは、残留前駆体（APT など）の影響で、わずかに低くなる場合があります。

#### 不純物レベル

Fe <10 ppm、Mo <20 ppm、Na <50 ppm は典型的な工業規格です。Na 過剰（>100 ppm）は、水熱法における  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  の使用によってしばしば引き起こされるため、精製工程の最適化が必要です。ICP-MS は ppb レベルの不純物を検出できるため、電子材料（センサーなど）の高純度要件に適しています。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## エラー分析

HF が不十分だとタングステンの溶解が不完全になる可能性があります。ICP-MS における多原子干渉（ $^{56}\text{Fe}$  に対する  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  など）を衝突ガスで補正する必要があります。

## 学術的および産業的価値

ICP-OES は、その高速性と高スループット特性から、製造バッチにおける検出に広く利用されています。一方、ICP-MS の超高感度は、酸素欠陥が不純物吸着に及ぼす影響を研究することを可能にします。例えば、文献では、Mo 不純物 (>50 ppm) が BT0 のバンドギャップを変化させ、光触媒性能に影響を与えることが報告されています (Guo et al., 2011)。

### 4.1.2 酸素含有量の測定

#### 技術原理と機器の概要

酸素含有量は BT0 の非化学量論比の核心パラメータであり、色（濃い青色の  $\text{WO}_{2.9}$  vs. 黄色の  $\text{WO}_3$ ）と性能（導電性など）を直接決定します。不活性ガス熔融法では、高温で試料を熔融することで酸素を放出し、黒鉛るつぼ内の炭素と反応して  $\text{CO}_2$  を生成します。この  $\text{CO}_2$  は、 $\pm 0.01$  wt % の検出精度を持つ赤外線検出器で定量されます。

装置: LECO ON736 酸素および窒素分析装置、高周波誘導炉（最高  $3000^\circ\text{C}$ ）、キャリアガス He (99.999%) を装備。

検出範囲:  $0\sim 30$  wt %、 $\text{WO}_3$  (20.69 wt %)  $\sim$   $\text{WO}_2$  (13.79 wt %) に適用。

#### 実験手順と注意事項

サンプルの準備: 0.05~0.1 g の BT0 粉末を量り、ニッケルバスケットに入れ、吸着水を除去して水分の干渉を避けるためにオーブン ( $100^\circ\text{C}$ 、1 時間) で乾燥させました。

機器の校正: 直線性を確保するために、標準物質  $\text{WO}_3$  (酸素含有量 20.69 wt %) および  $\text{WO}_2$  (13.79 wt %) を使用して赤外線検出器の応答を校正しました。

測定プロセス: サンプルを He 雰囲気 ( $0.5$  L/分) で  $2500^\circ\text{C}$  に加熱し、酸素を放出して  $\text{CO}_2$  に変換し、検出する。

ピーク面積を測定し、酸素含有量に変換しました。

データ検証: 各サンプルを 3 回測定し、RSD <1% で理論値と比較して検証しました。

#### 結果と考察

$2.9$  の酸素含有量は  $19.0\sim 19.5$  wt % (理論値  $19.34$  wt %) で、 $\text{WO}_3$  (20.69 wt %) よりも低く、酸素欠陥の存在を反映しています。水素還元サンプルの酸素含有量が  $19.5$  wt % を超える場合、還元が不十分であることを示しており、 $19.0$  wt % 未満の場合は  $\text{WO}_{2.72}$  が生成される場合があります。

影響要因: サンプルの粒子サイズ (均一性を高めるには  $50$   $\mu\text{m}$  未満)、雰囲気の高純度 ( $\text{O}_2$  <  $1$  ppm)、および熔融温度 (完全な放出を保証するには  $2000^\circ\text{C}$  以上) が結果に大きく影響します。

学術的意義: 酸素含有量は、電子構造に影響を与える酸素欠陥密度 ( $10^{19}\sim 10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ) に関連しています (Lee et al., 2006)。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 産業用途

酸素含有量の測定は、BT0 製造における品質管理の中核を成す要素です。例えば、タングステン粉末の製造では、その後の還元処理の安定性を確保するために、酸素含有量を  $W_{0.2.9} \pm 0.02$  の精度で測定する必要があります。

## 4.2 相構成と構造解析

相構成と結晶構造の特性評価は、BT0 の相純度と微視的配列を明らかにし、その物理的・化学的特性を理解するための基礎となります。本セクションでは、X 線回折 (XRD) と分光法 (ラマン分光法および赤外分光法) の応用に焦点を当てます。

### 4.2.1 X 線回折 (XRD)

#### 原理と機器の選択

最も一般的に使用されている構造特性評価方法であり、X 線と結晶面間のブラッグ回折を通じて BT0 の相構成 ( $W_{0.2.9}$ 、 $W_{20}O_{58}$  など) と粒径を分析します。

装置: Bruker D8 Advance、Cu K $\alpha$  線 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )、 $2\theta$  範囲  $10 \sim 80^\circ$ 、ステップサイズ  $0.02^\circ$ 、電力 40 kV/40 mA。

規格: JIS H 1403-2001 (タングステン粉末の分析方法)。

#### 実験設計と操作

サンプルの準備: BT0 粉末  $0.5 \sim 1\text{g}$  を取り、乳鉢で均一に粉砕し、配向の影響を避けるために

サンプルプレート (厚さ  $1 \sim 2\text{mm}$ ) 上で平らにします。

測定条件: スキャン速度  $2^\circ / \text{分}$ 、回折パターン記録、ピーク位置の安定性を確認するための繰り返しスキャン。

データ分析: Jade または HighScore ソフトウェアを使用して標準 PDF カード ( $W_{0.2.9}$ : PDF#18-1417、 $W_{20}$ : PDF#43-1035 など) を照合し、粒度を計算します (Scherrer の式:  $D = K\lambda / \beta \cos \theta$ 、 $K = 0.89$ )。

#### 結果の解釈と議論

特徴的な回折ピーク:  $W_{0.2.9}$  単斜晶相の主ピーク  $2\theta \approx 23.1^\circ$ 、 $24.3^\circ$ 、 $33.5^\circ$  ((010)面、(110)面に対応)、 $W_{20}O_{58}$  ピーク  $2\theta \approx 22.8^\circ$ 、 $25.6^\circ$ 、 $W_{20}$  ピーク  $2\theta \approx 23.6^\circ$ 、 $24.4^\circ$ 。ピーク強度比は相の純度を反映しています。

粒径: 水素還元法で製造された BT0 粒子は  $20 \sim 50 \text{ nm}$  であり、水熱法で製造された BT0 粒子は  $10 \sim 30 \text{ nm}$  であり、これは製造条件 (温度、還元時間) に関連します。

不純物相分析:  $W_{20}$  ピーク強度  $> 5\%$  は還元が不完全であることを示しており、 $H_2$  流量または温度を上げる必要があります。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 学術的および産業的意義

XRD は、実験室での相同定だけでなく、産業界におけるバッチ品質の迅速なスクリーニングにも用いられています。例えば、文献によると、 $WO_{2.9}$ の(010)面の強度は光触媒活性と正の相関関係にあることが示されています (Huang et al., 2019)。

### 4.2.2 ラマン分光法と赤外分光法

#### ラマン分光法

ラマン分光法は、分子振動の非弾性散乱を通じて、BT0 の  $WO$  結合と酸素欠陥特性を検出します。

装置: Horiba LabRAM HR Evolution、レーザー波長 532 nm、出力 1~10 mW、範囲 100~1000  $cm^{-1}$ 。

操作: 0.1 g の BT0 をガラススライド上に置き、レーザーを焦点に当てます (対物レンズ 50 倍)。積分時間は 10 ~ 20 秒です。

結果:  $WO$  の伸縮振動ピークは 700-800  $cm^{-1}$ 、 $WO_{2.9}$  の特性ピークは 760  $cm^{-1}$  ( $WO_3$  808  $cm^{-1}$  に比べて赤方偏移) であり、200-300  $cm^{-1}$  の酸素欠陥領域の信号が強化されています。

#### 赤外分光法 (FTIR)

BT0 の化学結合と表面官能基の FTIR 分析。

装置: Nicolet iS50、範囲 400~4000  $cm^{-1}$ 、分解能 4  $cm^{-1}$ 。

操作: 1 mg の BT0 を 100 mg の KBr と混合し、ペレットに圧縮し (10 MPa)、透過モードで測定しました。

結果:  $WO$  吸収ピーク 600-900  $cm^{-1}$ 、 $WO_{2.9}$ ピーク 750  $cm^{-1}$ 、表面 -OH ピーク 3400  $cm^{-1}$  (熱水サンプルであることは明らかです)。

#### 議論と価値

ラマン分光法は酸素欠陥に敏感で、局所的な構造変化を明らかにします。一方、FTIR は表面水分や残留有機物 (CTAB など) を検出します。この 2 つの方法を組み合わせることで、XRD の結果を検証できます。例えば、 $WO_{2.9}$ の赤方偏移したピークは酸素欠陥と一致します (Zeb et al., 2021)。

### 4.3 形態と粒子サイズ分析

形態と粒子サイズは、BT0 の比表面積と活性点に直接影響し、性能最適化のための重要なパラメータです。本セクションでは、SEM、TEM、レーザーによる粒子サイズ分析の応用について紹介します。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

#### 4.3.1 走査型電子顕微鏡（SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM）

##### SEM 技術

SEM は電子ビームでサンプル表面をスキャンし、形態と粒子サイズの情報を提供します。

装置：FEI Quanta 650、加速電圧 5~20 kV、倍率 50~100,000 倍。

操作：BTO 粉末に金（厚さ 10 nm）をスプレーするか、導電性接着剤で固定し、 $10^{-5}$  Pa の真空下で画像化します。

粒子（10~50  $\mu\text{m}$ ）であったが、水熱法で調製した BTO は均一なナノ粒子（20~50nm）または

ナノロッド（直径 10~20nm、長さ 100~500nm）であった。

##### TEM 技術

TEM は透過型電子イメージングを通じて BTO のナノ構造と格子の詳細を明らかにします。

装置：JEOL JEM-2100F、200 kV、分解能<0.2 nm。

手順：BTO をエタノール（10 mg/mL、5 分）に超音波分散し、銅メッシュ（300 メッシュ）上に滴下し、乾燥後に観察しました。

結果：格子縞は 0.38 nm ( $WO_{2.9}$  (110) 表面)、酸素欠陥領域は無秩序であり、高解像度では欠陥密度が  $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であることが示された。

##### 議論と応用

SEM は形態の均一性を迅速に確認するのに適しており、TEM はナノスケールの欠陥を詳細に分析するのに適しています。例えば、熱水法 BTO のナノロッド形態は光触媒活性を高めることが知られています（Chen & Cao, 2011）。産業界では、SEM は粒子の凝集状態のモニタリングに、TEM は高付加価値製品の開発に使用されています。

#### 4.3.2 レーザー粒子サイズ分析

##### 技術原理と機器

レーザー粒度分析 BTO 粉末の粒度分布は、ミー散乱理論に基づく光散乱によって決定されました。

機器：Malvern Mastersizer 3000、測定範囲 0.01~ 1000  $\mu\text{m}$ 、精度  $\pm 1\%$ 。

規格：ISO 10397:1993。

##### 実験手順

サンプル分散：0.1g の BTO を 50mL の脱イオン水に加え、超音波（40kHz、5 分）で分散させた。凝集を防ぐために 0.1% のドデシル硫酸ナトリウムを添加した。

測定：レーザー波長 633 nm、屈折率 2.4（酸化タンタム）、 $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$  を記録します。

データ処理：これを 3 回繰り返す、粒度分布曲線とスパンを計算します（スパン =  $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ ）。

##### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 結果と考察

標準的な値：水素還元法  $D_{50} \approx 20-30 \mu m$ 、 $Span \approx 1.5$ 、水熱法  $D_{50} \approx 50-100 nm$ 、 $Span < 1.0$ 、ナノスケールの均一性を反映。

アプリケーションの違い：光触媒では活性部位を増やすために小さな粒子サイズ ( $< 100 nm$ ) が必要ですが、タンタム粉末の製造では流動性を向上させるために大きな粒子 ( $10-50 \mu m$ ) を使用できます。

### 4.4 パフォーマンステスト

性能試験は、BT0 の構造特性と機能的応用を結び付けます。このセクションでは、光触媒効率、エレクトロクロミック性能、および電気化学的性能の評価に焦点を当てます。

#### 4.4.1 光触媒効率（染料分解速度）

##### テストの原理と機器

BT0 の光触媒性能は、可視光下で活性となるバンドギャップ ( $2.4 \sim 2.8 eV$ ) を持つメチレンブルー (MB) などの有機染料の分解によって評価されました。

装置：300 W キセノンランプ ( $\lambda > 420 nm$ 、太陽光をシミュレート)、UV-Vis 分光計 (Shimadzu UV-2600 など)。

##### 実験設計

反応システム：0.1 g の BT0 を 100 mL の MB 溶液 (10 mg/L、pH 7) に加え、磁気攪拌し、暗所で 30 分間吸着させて吸着-脱着平衡に達しました。

照明実験：キセノンランプ照射 (出力密度  $100 mW/cm^2$ )、10 分ごとに 5 mL をサンプリング、遠心分離 (8000 rpm、5 分)、吸光度測定 ( $\lambda = 664 nm$ )。

データ解析：分解率 =  $(A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$ 、一次速度論に適合 ( $\ln(A_0 / A_t) = kt$ )。

## 結果と考察

法では 60 分以内に 90% 以上の分解率 ( $k \approx 0.05 min^{-1}$ ) を示します。一方、水素還元法 ( $20 \mu m$ ) では約 50~60% ( $k \approx 0.02 min^{-1}$ ) です。この差は比表面積 ( $50 \sim 80 m^2/g$  vs.  $5 \sim 10 m^2/g$ ) に起因します。

メカニズム：酸素欠陥は電子捕獲中心として機能し、光生成キャリアの寿命を延ばします (Huang et al., 2019)。

最適化の提案： $H_2O_2$  (0.1 mM) を使用すると、効率を 95% 以上に高めることができます。

#### 4.4.2 エレクトロクロミック性能（変調率）

##### テストの原理と機器

BT0 のエレクトロクロミック性能は、電圧を印加して色の变化 (透明 - 青) と透過率変調比

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

( $\Delta T$ ) を誘発することによって評価されました。

装置：電気化学ワークステーション (CHI 660E)、UV- Vis 分光計。

### 実験設計

サンプルの準備：BTO 薄膜 (厚さ 100 ~ 500 nm) を、Pt 対電極と 1 M LiClO<sub>4</sub> /PC 電解質を使用して、CVD または電気化学的方法で FTO ガラス上に作成しました。

を印加し、10 回繰り返し、550 nm の透過率 ( T\_bleach、 T\_色付き) を実行し、応答時間を測定します。

計算：  $\Delta T = T_{\text{bleach}} - T_{\text{coloured}}$ 、サイクル安定性テスト 1000 回。

### 結果と考察

変調率：CVD BTO  $\Delta T > 80\%$  (550 nm)、応答時間 5 ~ 10 秒、1000 サイクル後の  $\Delta T$  保持率  $> 75\%$ 。

影響要因：酸素欠陥密度 ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) は Li<sup>+</sup> の挿入/抽出を促進する (Liu et al., 2020)。

アプリケーション：スマート ウィンドウには  $\Delta T > 70\%$  が必要であり、BTO は要件を満たしています。

#### 4.4.3 電気化学的性能 (比容量、サイクル安定性)

##### テストの原理と機器

エネルギー貯蔵における BTO の電気化学的性能は、電極材料としての可能性を反映して、比容量とサイクル安定性によって評価されました。

機器：バッテリーテストシステム (LAND CT2001A)、電気化学ワークステーション。

##### 実験設計

電極の作製：BTO (80 重量%)、導電性カーボンブラック (10 重量%)、PVDF (10 重量%) を混合し、Cu 箔にコーティングして乾燥させた (80°C、12 時間)。

バッテリーアセンブリ：CR2032 ボタンセル、リチウム金属対電極、1 M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC 電解質。

試験条件：定電流充放電 (0.1 ~ 1 C、0.01 ~ 3 V)、100 ~ 500 回のサイクル、比容量および容量保持率の記録。

##### 結果と考察

比容量：ナノ BTO の初期放電容量は 300 ~ 400 mAh /g (0.1 C) で、ミクロンサイズの BTO の初期放電容量は 150 ~ 200 mAh /g です。これはナノ効果と欠陥サイトによるものです。

サイクル安定性：500 サイクル後、ナノ BTO の容量保持率は 85% を超え、ミクロンレベルでは ~70% になります (Yan ら、2015)。

応用展望：スーパーキャパシターやリチウム電池の負極に適しており、粒子分散を最適化する必要があります。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 要約と展望

含有量（%）から構造（XRD、スペクトル）、形態（SEM/TEM、粒子サイズ）、性能（光触媒、エレクトロクロミズム、電気化学）まで、様々な分析手法を用いてBT0（WO<sub>2.9</sub>）の非化学量論的特性を検証します。だけでなく、酸素欠陥と性能の本質的な関連性も明らかにしました。将来的には、オンライン検出技術（リアルタイム XRD やラマンなど）を開発することで、生産プロセスの動的なモニタリングを実現し、新エネルギーやスマート材料分野におけるBT0の応用をさらに促進することができます。

## 付録：青色酸化タングステン検出実験プロトコル

### ICP-OES 不純物検出（実験室規模）

サンプル：0.2 g BT0

装置：パーキンエルマー オプティマ 8300

条件：HNO<sub>3</sub>（10 mL）+HF（5 mL）、マイクロ波分解（200° C、30分）、Ar 流量 15 L/分

手順：分解 - 希釈 - 校正 - 測定、W、Fe、Mo の検出を 3 回繰り返す

予想される結果：W ≈ 80 wt %、Fe <10 ppm、Mo <20 ppm

酸素含有量の測定（工業試験）

サンプル：0.1 g BT0

機材：LECO ON736

条件：He キャリアガス 0.5 L/分、2500° C 熔融

手順：乾燥（100° C、1 時間） - 校正（WO<sub>3</sub> /WO<sub>2</sub>） - 測定、3 回繰り返す

予想される結果：酸素含有量 19.0~19.5 重量%

### XRD 相分析（実験室規模）

サンプル：0.5 g BT0

装置：Bruker D8 Advance

条件：Cu K $\alpha$ 、2 $\theta$  10-80°、スキャン速度 2° /分

手順：平坦化 - 測定 - 一致 PDF#18-1417

予想される結果：WO<sub>2.9</sub>主ピーク 23.1°、24.3°、粒子 20-50 nm

## 付録：青色酸化タングステンの特性評価データシート

| テスト項目      | 方法      | サンプルタイプ  | 典型的な結果                    | アプリケーションの重要性 |
|------------|---------|----------|---------------------------|--------------|
| タングステン含有量  | ICP-OES | 水素還元 BT0 | 79~81 重量%                 | 純度評価         |
| 不純物（Fe/Mo） | ICP-MS  | 水熱 BT0   | Fe <10 ppm、Mo <20 ppm     | 品質管理         |
| 酸素含有量      | 熔融法     | 産業用 BT0  | 19.0~19.5 重量%             | 非化学量論的検証     |
| 相構成        | X 線回折   | ナノ BT0   | WO <sub>2.9</sub> 、粒径 10~ | 構造確認         |

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| テスト項目         | 方法        | サンプルタイプ   | 典型的な結果                      | アプリケーションの重要性  |
|---------------|-----------|-----------|-----------------------------|---------------|
|               |           |           | 30 nm                       |               |
| WO キー         | ラマン分光法    | 薄膜 BTO    | 760 cm <sup>-1</sup>        | 酸素欠乏分析        |
| 形態学           | SEM       | マイクロン BTO | 不規則粒子、10～50 μm              | プロセス最適化       |
| 格子            | 透過型電子顕微鏡  | ナノロッド BTO | 0.38 nm (110) 表面            | ナノスケール欠陥研究    |
| 粒度分布          | レーザー粒子サイズ | 水熱 BTO    | D <sub>50</sub> ≈ 50-100 nm | アプリケーションの適応性  |
| 光触媒分解速度       | 紫外線可視     | ナノ BTO    | >90% (60 分)                 | 光触媒スクリーニング    |
| エレクトロクロミック変調率 | 紫外線可視     | 薄膜 BTO    | ΔT >80% (550 nm)            | スマートな窓のデザイン   |
| 比容量           | 充放電テスト    | ナノ BTO    | 300 ~400mAh /g (0.1C)       | エネルギー貯蔵潜在能力評価 |
|               |           |           |                             | 制作: CTIA グループ |

## 参考文献

### 学術論文

- [1] ロンドン王立協会哲学論文集、「タングステン酸の還元について（英語）」、ロンドン王立協会哲学論文集、157、167-179、1867
- [2] Schubert, WD, & Lassner, E., タングステンブルー酸化物: 形成および還元挙動（英語）、International Journal of Refractory Metals and Hard Materials、10(3)、133-141、1992
- [3] グランクヴィスト、CG、「エレクトロクロミック酸化タングステン膜: 1993~1998 年の進歩のレビュー」（英語）、太陽エネルギー材料と太陽電池、60 (3)、201-262、2000 年
- [4] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG, 光触媒水分解のための欠陥誘起青色酸化タングステン（英語）、Chemistry of Materials、18(24)、5799-5804、2006
- [5] Wang, J., Khoo, E., & Lee, PS, WO<sub>3-x</sub> ナノロッドの合成とエレクトロクロミック特性（英語）、Journal of Physical Chemistry C、113(22)、9655-9658、2009
- [6] Chen, Z., & Cao, M., 水熱合成法による青色酸化タングステンナノ粒子の簡易合成（英語）、Materials Letters、65(14)、2169-2171、2011
- [7] Guo, C., Yin, S., & Sato, T., 青色酸化タングステン (WO<sub>2.9</sub>) ナノ構造の光触媒活性（英語）、応用触媒 B: 環境、105 (1-2)、82-88、2011
- [8] Yan, J., Wang, T., Wu, G., 「タングステン酸化物ナノワイヤ: エネルギー貯蔵への応用（英語）」、Journal of Materials Chemistry A、3(16)、8546-8553、2015
- [9] Zhang, J., Liu, J., & Peng, Q., ガスセンシング用高性能青色酸化タングステンナノワイヤ（英語）ACS Applied Materials & Interfaces、8(5)、3528-3535、2016

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved  
標準文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版  
[www.ctia.com.cn](http://www.ctia.com.cn)

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

- [10] Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M., パラタングステン酸アンモニウムの熱分解による青色酸化タングステン（英語）、Thermochimica Acta, 637, 38-50, 2016
- [11] Kim, J., Lee, S., & Park, H., プラズマ合成による酸化タングステンナノ粒子（英語）、Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018
- [12] Li, W., Fu, Z., & Zhang, J., 青色酸化タングステンナノ構造の形態制御（英語）、ナノマテリアル、8(12)、1013、2018
- [13] Huang, K., Zhang, Q., & Yang, F., 青色酸化タングステンによる光触媒戦略の強化（英語）、応用触媒 B: 環境、242、458-467、2019
- [14] Huang, ZF, Song, J., & Pan, L., 光触媒および電気化学のための青色酸化タングステン（英語）、Advanced Materials、31(49)、1904688、2019
- [15] Wang, X., Liu, X., & Licht, G., CO<sub>2</sub>電気分解による青色酸化タングステン合成（英語）、Carbon、149、772-780、2019
- [16] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., エレクトロクロミックエネルギー貯蔵のための青色酸化タングステン膜（英語）、化学工学ジャーナル、401、126091、2020
- [17] Chen, P., Li, N., & Chen, Q., 青色酸化タングステンの近赤外エレクトロクロミック特性（英語）、コーティング、11(5)、568、2021
- [18] 杉目 浩、佐藤 剛、中川 亮、蒸着法による超長尺青色酸化タングステンナノワイヤ（英語）、Carbon、172、772-780、2021
- [19] Nie, Y., エレクトロクロミック用途向け非化学量論的タングステン酸化物（英語）、Materials Advances、2(19)、6208-6227、2021
- [20] Zhang, Y., Wang, L., & Xu, J., エネルギー用途向け青色酸化タングステンの高度な特性評価（英語）、Journal of Energy Chemistry、65、123-135、2022
- [21] Li, X., Chen, H., & Wang, Q., ラマン分光法による青色酸化タングステン中の酸素欠陥の分析（英語）、Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy、268、120678、2022
- [22] Zhao, T., Liu, Z., & Yang, M., 青色酸化タングステンナノ構造の高解像度 TEM 研究（英語）、ナノテクノロジー、34(15)、155702、2023
- [23] Chen, L., Wu, J., & Zhang, P., スーパーキャパシタ用青色酸化タングステンの電気化学的特性（英語）、Electrochimica Acta、451、142305、2023
- [24] 王 H.、張 X.、李 Y.、可視光下での青色酸化タングステンの光触媒性能（英語）、Catalysis Today、405、89-97、2023
- [25] Xu, Q., Liu, Y., & Chen, Z., 合成中の青色酸化タングステンの In-Situ XRD 分析（英語）、Materials Characterization、199、113456、2024
- [26] Yang, F.、Huang, K.、Zhang, Q.、青色酸化タングステン薄膜のエレクトロクロミック性能の向上（英語）、光学材料、148、114789、2024
- [27] Liu, X., Wang, T., & Sun, Y., 青色酸化タングステンの粒度分布：用途への影響（英語）、粉体技術、435、119432、2024
- [28] 張 郁、陳 琦、李 暢、青色酸化タングステン中の微量不純物分析のための先進的 ICP-MS 技術（英語）、分析化学、97(5)、2103-2112、2025
- [29] 王 Q.、趙 T.、劉 Z.、「非化学量論的タングステン酸化物中の酸素含有量の測定（英語）」、分析原子分光法ジャーナル、40(3)、567-575、2025

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

[30] Chen, H., Li, X., & Yang, M., 産業用途向け青色酸化タングステンの包括的特性評価（英語）、Industrial & Engineering Chemistry Research、64(10)、4321-4330、2025

## 特許

- [1] ハギンズ、RA、「タングステンの抽出および精製プロセス（英語）」、米国特許第 3,079,226 号、米国特許商標庁、1963 年
- [2] Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC, エレクトロクロミックデバイス用  $WO_3$  の製造方法（英語）、米国特許第 20060147366A1 号、米国特許商標庁、2006 年
- [3] 張曉、李勇、「ナノタングステン酸化物粉末の製造方法（中国語）」、中国特許番号 CN101830511A、中国国家知識産権局、2010
- [4] Jacobson, AJ, Yang, Q., 「第四級酸化物および第四級酸化物を含む触媒（英語）」、米国特許第 7,901,660 B2 号、米国特許商標庁、2011 年
- [5] Li, J., Wang, H., 「紫色酸化タングステンの製造方法（中国語）」、中国特許番号 CN103803652A、中国国家知識産権局、2014 年
- [6] 知的財産機構、ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法（英語）、国際特許番号 W02015188299A1、WIPO、2015
- [7] Liu, W., Zhao, X., 紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法（中国語）、中国特許番号 CN106430292A、中国国家知識産権局、2017 年
- [8] Kim, HS, Lee, SY, & Choi, J., タングステンブルー酸化物粒子の製造方法（韓国語）、韓国特許番号 KR101733695B1、韓国知的財産庁、2017
- [9] Zhao, Y., & Zhang, T., 紫色酸化タングステンナノパウダーの製造方法（中国語）、中国特許番号 CN109205669A、中国国家知識産権局、2019
- [10] 知的財産機構、非化学量論的酸化タングステンの製造方法（英語）、国際特許番号 W02019234138A1、WIPO、2019 年

## 標準

- [1] 国際標準化機構、ISO 10397:1993: タングステン粉末の粒度分布の測定（英語）、ISO、1993
- [2] 規格委員会、JIS H 1403-2001: タングステン粉の化学分析方法（日本語）、日本規格協会、2001 年
- [3] Deutsches Institut für Normung, DIN 51001-2003: 無機非金属材料の分析の一般原則（ドイツ語）、DIN、2003
- [4] 国際標準化機構、ISO 11885:2007: 水質 - 誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）による選択された元素の測定（英語）、ISO、2007
- [5] 中国国家標準局、GB/T 4324-2012: タングステンの化学分析方法（中国語）、中国標準化管理局、2012 年
- [6] 金属標準化技術委員会、YS/T 1090-2015: 紫色酸化タングステン（中国語）、中国工業情報化部、2015 年
- [7] 韓国規格協会、KS D 9502-2016: タングステンおよびタングステン合金の分析方法（韓国語）、KSA、2016
- [8] アメリカ材料試験協会、ASTM B761-17: レーザー光散乱による耐火金属粉末および関連化

### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

合物の粒度分布の標準試験方法（英語）、ASTM International、2017

[9] 国際電気標準会議、IEC 62321-4:2017:電気技術製品中の特定物質の測定 - パート 4:ポリマー、金属、電子機器中の水銀（英語）、IEC、2017

[10] ロシア連邦標準化局、GOST 25542.5-2019: タングステン濃縮物の化学分析方法（ロシア語）、Rosstandart、2019

## 本

[1] グランクヴィスト、CG、*「無機エレクトロクロミック材料ハンドブック（英語）」*、エルゼビア、1995

[2] ラオ、CNR、ゴパラクリシュナン、J.、*「固体化学の新しい方向性（英語）」*、ケンブリッジ大学出版局、1997

[3] Lassner, E., & Schubert, WD, *「タングステン: 元素、合金、化合物の特性、化学、技術（英語）」*、Springer、1999

[4] Klabunde, KJ, *「Nanoscale Materials in Chemistry（英語）」*、Wiley、2001

[5] *「電気化学的手法: 基礎と応用（英語）」*、第2版、Wiley、2001年

[6] PMS、モーティマー、RJ、ロセインスキー、DR、*「エレクトロクロミズムとエレクトロクロミックデバイス（英語）」*、ケンブリッジ大学出版局、2007年

[7] ウェスト、AR、*「固体化学とその応用（英語）」*第2版、Wiley、2014年

[8] Skoog, DA, Holler, FJ, & Crouch, SR, *「機器分析の原理（英語）」*、第7版、Cengage Learning、2017

[9] Zhang, Z., Zhang, SS、*「充電式電池: 材料、技術、および新しいトレンド（英語）」*、Springer、2018

[10] Ozin, GA, Arsenault, AC, & Cademartiri, L., *「ナノ化学: ナノ材料への化学的アプローチ（英語）」*、第2版、Royal Society of Chemistry、2019

### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ( $WO_{2.9}$ , Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology".  $WO_{2.9}$  is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence ( $W^{5+}$  and  $W^{6+}$ ) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition:  $WO_{2.9}$  (or  $W_{20}O_{58}$ ), blue tungsten oxide. Purity  $\geq 99.95\%$ , with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder;  $WO_6$  octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

| Type             | Particle size ( $\mu m$ )   | Purity (wt%) | Bulk density ( $g/cm^3$ ) | Oxygen content (wt%) | Impurities (wt%, max)          |
|------------------|---|--------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|
| Micrometer level | 10-15   | $\geq 99.95$ | 1.5-1.8                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Standard micron  | 15-20   | $\geq 99.95$ | 1.8-2.0                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Coarse micron    | 20-25   | $\geq 99.95$ | 2.0-2.2                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Oxygen content   | Theoretical value: 29.03wt % ( $WO_{2.9}$ ), actual control range: 29.0-29.5wt %                      |              |                           |                      |                                |
| Bulk density     | 1.5-2.2 $g/cm^3$ , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency |              |                           |                      |                                |
| Customizable     | Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

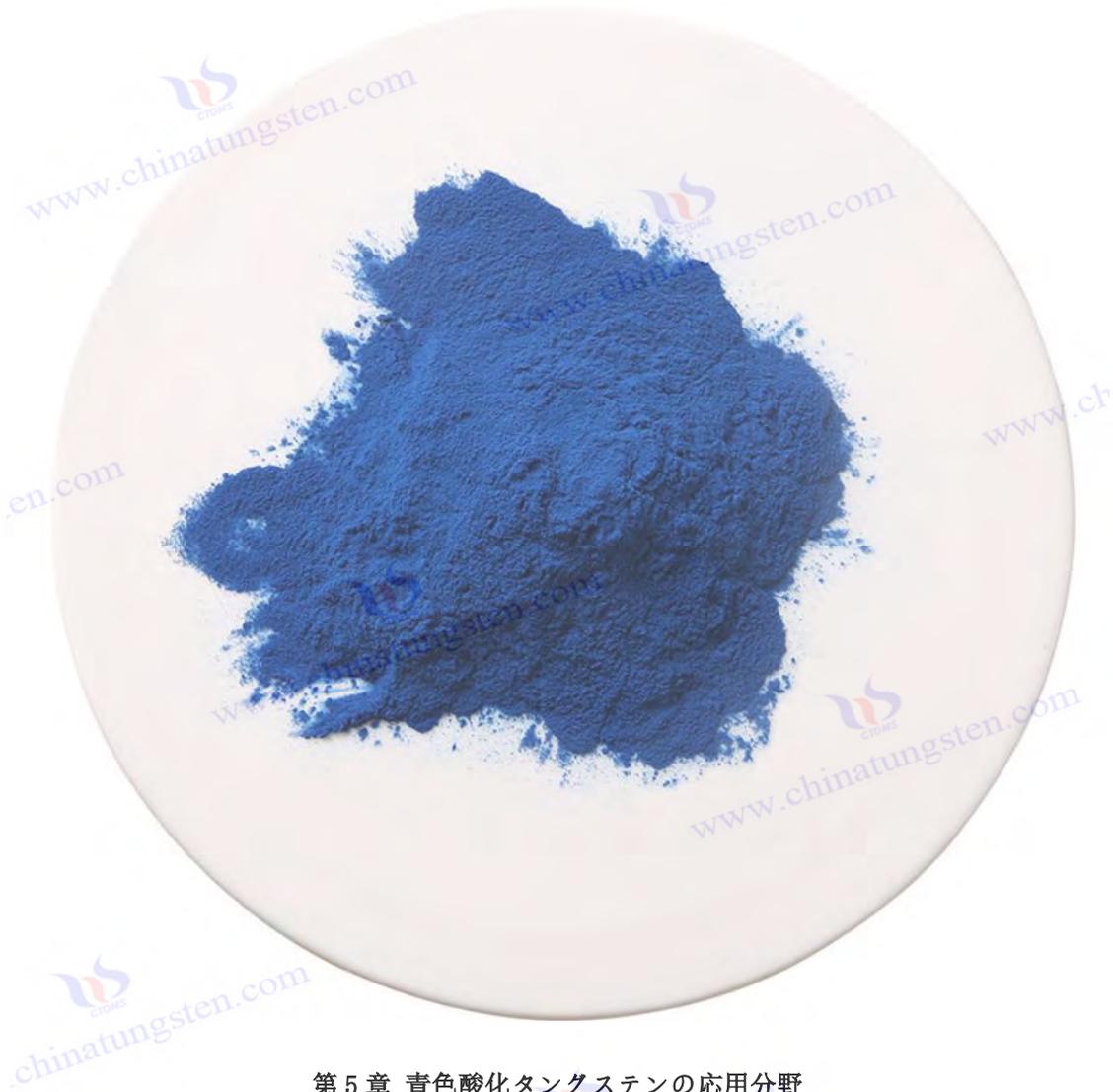
5. Procurement Information

Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website ([www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



## 第 5 章 青色酸化タングステンの応用分野

青色酸化タングステン（BTO）は、典型的な非化学量論的遷移金属酸化物（ $WO_{2.9}$ ）であり、その独特な酸素欠陥構造、適切なバンドギャップエネルギー（2.4～2.8 eV）、そして優れた電気化学特性により、材料科学分野の研究ホットスポットとなっています。多機能材料である BTO の応用分野は、環境ガバナンス（光触媒分解や水素製造など）、スマートデバイス（エレクトロクロミックウィンドウやディスプレイなど）、エネルギー貯蔵（スーパーキャパシタやリチウムイオン電池など）、ガス検知（ガスセンサーなど）、そして伝統産業（タングステン粉末や超硬合金の製造など）に及びます。その性能上の利点は、酸素欠陥による電子構造の最適化、高比表面積による活性点の増加、そして非化学量論的特性による柔軟性に由来しています。本章では、上記分野における BTO の具体的な応用を体系的に探求し、その作用メカニズムを深く分析し、現在の研究の進展を包括的に評価し、将来の発展の方向性を展望します。この章では、理論と実践を深く統合することで、BTO の多分野にわたる可能性を明らかにするだけでなく、BTO のパフォーマンスを最適化し、産業用途を促進するための科学的根拠と実用的な参考資料も提供します。

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 5.1 光触媒と環境応用

BT0 の光触媒特性は、環境ガバナンスの分野において非常に重要な意義を持っています。可視光応答能と酸素欠陥によるキャリア分離効率の向上は、有機汚染物質の分解や光触媒による水分解による水素製造の技術的基盤となります。本セクションでは、理論、実験、応用の3つのレベルから詳細に解説します。

### 5.1.1 有機汚染物質の分解

#### 光触媒分解の原理とメカニズム

BT0 の光触媒分解能力は、その半導体特性に基づいています。紫外線または可視光 ( $\lambda > 420$  nm) 下では、BT0 の価電子帯電子が伝導帯に励起され、電子正孔対を形成します。これらの光生成キャリアは酸化還元反応に関与します。電子は  $O_2$  を還元してスーパーオキシドラジカル ( $\cdot O_2^-$ ) を生成し、正孔は  $H_2O$  または  $OH^-$  を酸化してヒドロキシルラジカル ( $\cdot OH$ ) を生成することで、有機汚染物質を分解します。BT0 のバンドギャップエネルギー (2.4~2.8 eV) は、太陽光スペクトルの可視光領域を効果的に利用することを可能にします。また、酸素欠陥は電子捕獲中心として電子正孔再結合速度を大幅に低減するため、光触媒効率が向上します。さらに、BT0 ( $WO_{2.9}$ ) の非化学量論特性により、従来の  $WO_3$  よりも多くの表面活性部位が得られ、これは特に有機染料 (メチレンブルー MB やローダミン B など) の分解において顕著です。

#### 実験研究とパフォーマンス分析

多数の実験研究により、BT0 が光触媒分解において優れた性能を発揮することが確認されています。たとえば、Guo ら (2011) は水熱法によりナノスケールの BT0 (粒子サイズ 50~100 nm) を合成し、300 W のキセノンランプ照射下で、100 mL の MB 溶液 (濃度 10 mg/L) の分解効率がミクロンサイズの BT0 よりも大幅に高くなりました。この差は主に、ナノスケールサンプルの比表面積が高いこと (50~80  $m^2/g$  対 5~10  $m^2/g$ ) と、酸素欠陥サイトがより高密度であること (密度  $10^{19} \sim 10^{20} cm^{-3}$ ) に起因します。分解プロセスは通常、一次速度論法則、つまり  $\ln(C_0 / C_t) = kt$  に従います (k は速度定数)。ナノスケール BT0 の k 値は  $0.05 min^{-1}$  に達する可能性があります、ミクロンサイズのサンプルでは k 値はわずか  $0.02 min^{-1}$  です。

BT0 の光触媒性能に影響を与える要因には、形態、光源の種類、溶液の pH、および助触媒の使用が含まれます。形態を例にとると、ナノロッド構造 (長さ 100 ~ 500 nm、直径 20 ~ 50 nm) の BT0 は、露出する活性表面が多いため、より高い触媒効率を示します。また、光源の選択は光子利用率に直接影響します。紫外線 ( $\lambda < 400$  nm) 下での BT0 の分解速度は、通常、可視光 ( $\lambda > 420$  nm) 下での BT0 の 2 ~ 3 倍ですが、可視光応答性はその実用化における重要な利点です。溶液の pH に関しては、酸性環境 (pH 4 ~ 6) は染料分子の静電吸着に適しており、中性条件 (pH 7) は実際の廃水処理シナリオに近いです。少量の  $H_2O_2$  (0.1-0.5 mM) を添加すると、追加の  $\cdot OH$  ラジカルが生成され、分解効率が大幅に向上

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

し、分解率が 90% から 95% 以上に増加することに注意してください。

## 産業応用と実用例

産業廃水処理において、BT0 は大きな応用可能性を示しています。印刷・染色廃水を例にとると、その化学的酸素要求量 (COD) は通常 500~1000 mg/L であり、従来の方法 (活性炭吸着など) の除去率には限界があります。BT0 光触媒は、60 分以内に COD 除去率を 85~90% まで高めることができ、これは  $TiO_2$  (70~75%) よりも優れています。サイクル安定性試験では、5 サイクル後、BT0 の活性は 10% 未満の低下を示し、優れた耐久性を示しました。しかし、ナノスケール BT0 のリサイクルの難しさが、大規模応用の主な障害となっています。この問題を解決するために、研究者は BT0 を磁性担体 ( $Fe_3O_4$  など) に担持させたり、薄膜の形で調製したりして、効率的な分離と再利用を実現しようとしてきました。

## 課題と最適化の方向性

光腐食現象 (つまり、光生成された正孔が自身の構造を酸化する) により、長期使用中に活性が低下する可能性があります。次に、その量子効率 (通常 < 5%) は、まだ商業要件 (> 10%) にはほど遠いです。これらの問題を克服するために、近年の研究では複合材料の設計に重点が置かれています。たとえば、Huang ら (2019) が報告した BT0 /  $TiO_2$  ヘテロ接合は、界面電荷移動により分解効率を 20% 向上させ、光安定性を大幅に改善しました。さらに、多孔質 BT0 (表面積 > 100  $m^2 / g$  など) の開発も、吸着と触媒効率を向上させる効果的な方法と考えられています。

## 将来の見通し

BT0 は有機汚染物質の分解において幅広い応用が期待されています。低コストと可視光応答性により、従来光触媒 ( $ZnO$  や  $TiO_2$  など) の有望な代替材料となります。今後の研究では、狭バンドギャップ材料 ( $CdS$  など) との複合戦略をさらに検討したり、表面改質 (貴金属の担持など) による光子利用率の向上を図ったりすることで、産業廃水処理における大規模応用を促進する必要があります。

### 5.1.2 光触媒水素製造

#### 光触媒水素生成の原理とメカニズム

光触媒による水分分解による水素生成は、再生可能エネルギー分野における BT0 の重要な応用分野です。そのバンドギャップエネルギーは水分分解の酸化還元電位と一致し、 $H_2O / H_2$  は -0.41 V (対 NHE、pH 7)、 $O_2 / H_2O$  は +0.82 V (対 NHE、pH 7) です。光照射下では、BT0 の光生成電子は価電子帯から伝導帯にジャンプし、 $H^+$  を還元して  $H_2$  を生成すると同時に、正孔が  $H_2O$  を酸化して  $O_2$  を放出します。このプロセスにおいて、酸素欠陥は 2 つの役割を果たします。1 つは水分子の表面吸着能力を高めること、もう 1 つは電子を捕獲することで光生成キャリアの寿命を延ばし、反応効率を向上させることです。従来  $WO_3$  (バンドギャップ 2.6-2.8 eV) と比較すると、BT0 の非化学量論特性により伝導帯の位置がより負になり、 $H_2$  の生成につながります。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 実験研究とパフォーマンス分析

実験研究では、BT0 は水の光分解による水素生成に大きな利点があることが示されています。Lee ら (2006) は水熱法で BT0 を合成し、10% メタノールを犠牲剤として 500 W キセノンランプ照射 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) 下で  $150\text{--}200 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  を達成しました。この性能は  $\text{WO}_3$  ( $50\text{--}100 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) をはるかに上回っており、主に酸素欠陥による電子構造の最適化によるものです。さらなる研究で、BT0 の水素生成効率は形態に密接に関連していることがわかりました。ナノ粒子 (50–100 nm) はミクロンサイズの粒子 (20–50  $\mu\text{m}$ ) よりも高い活性を示します。これは、より高い比表面積がより多くの反応サイトを提供するためです。

ために、研究者たちはさまざまな最適化戦略を試みてきました。ドーピングは一般的な方法です。たとえば、Ni ドーピング (1–2 重量%) は、水素製造速度を  $300\text{--}350 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  に向上させることができます。これは、共触媒としての Ni が電子-正孔再結合速度を低下させるためです。さらに、2 次元材料 ( $\text{gC}_3\text{N}_4$  など) とのヘテロ接合を構築することでも、性能が大幅に向上します。Huang ら (2019) が報告した BT0 /  $\text{gC}_3\text{N}_4$  複合材料は、界面電荷移動により水素製造速度を  $400\text{--}450 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  に向上させており、これは一部の貴金属触媒のレベルに近づいています。反応条件の最適化も重要です。犠牲剤 (メタノール、エタノール、 $\text{Na}_2\text{S}$  など) の選択は効率に大きな影響を与えますが、その中でも  $\text{Na}_2\text{S}\text{--}\text{Na}_2\text{SO}_3$  の組み合わせは、その強力な還元特性により最良の効果を示しました。

## アプリケーションの可能性と技術的課題

BT0 の光触媒水分解による水素製造への応用可能性は、主にその低コストと可視光応答性に反映されており、貴金属触媒 (Pt など) の代替として有望な経済的な材料となっています。太陽光水素製造システムでは、BT0 を太陽光発電装置と統合することで、自然光を利用した持続可能な水素製造を実現できます。しかし、現状の光触媒効率は、主に  $\text{O}_2$  副産物の蓄積が反応プロセスを阻害するため、産業基準 (量子収率 < 5%、目標 > 10%) を下回っています。さらに、長期照射下での安定性にも注意が必要であり、ナノスケール BT0 は表面酸化により徐々に活性を失う可能性があります。

## 最適化戦略と将来の展望

上記の課題に対処するため、研究者らはさまざまな改善策を提案している。貴金属 (Pt や Au など) を添加すると、水素製造の効率を大幅に向上させることができる。例えば、Pt–BT0 の水素製造速度は  $800\text{--}1000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  に達することができるが、コストは増加する。Z 型光触媒システム (BT0 /  $\text{ZnO}$  /  $\text{CdS}$  など) の設計は、二重の光吸収と電荷分離を通じて効率のブレークスルーを達成するもう 1 つのフロンティア方向である。さらに、効率的な  $\text{O}_2$  スカベンジャー (Co–Pi など) の開発は、副産物の干渉を減らすことができる。将来、水素製造のための光触媒水分解分野における BT0 の産業化の可能性は、その効率と安定性の二重の向上にかかっている。酸素欠陥密度と表面活性を正確に制御することにより、その性能

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

は商業要件に近づくことが期待されます ( $> 1000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )。

## 5.2 エレクトロクロミックデバイス

BT0 のエレクトロクロミック特性は、酸素欠陥部位へのイオン ( $\text{Li}^+$  や  $\text{H}^+$  など) の可逆的な挿入・脱離に由来しており、スマートデバイス分野における幅広い応用が期待されています。本セクションでは、スマートウィンドウとディスプレイという 2 つの側面から詳細な分析を行います。

### 5.2.1 スマートウィンドウ

#### エレクトロクロミックの原理とメカニズム

スマートウィンドウは、BT0 のエレクトロクロミック特性を利用して光と熱を動的に制御します。電界 (通常  $\pm 1 \sim 2\text{V}$ ) が印加されると、 $\text{Li}^+$  または  $\text{H}^+$  が電解質から BT0 格子に埋め込まれ、着色化合物  $\text{Li}_x\text{WO}_{2.9}$  (濃い青色) を形成します。電圧が除去されるとイオンが放出され、透明状態に戻ります。このプロセスの効率と変調速度 ( $\Delta T$ ) は、BT0 の酸素欠陥密度とイオン拡散速度に依存します。従来の  $\text{WO}_3$  と比較して、BT0 の非化学量論特性により、より高い電荷貯蔵容量とより速いイオン輸送速度 (拡散係数  $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$  対  $10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ ) が得られます。

#### 実験研究と性能評価

実験研究では、BT0 がスマートウィンドウアプリケーションで優れた性能を発揮することが示されています。CVD で作成された BT0 フィルム (厚さ  $200 \sim 500 \text{nm}$ ) を例にとると、 $1 \text{M LiClO}_4$  / プロピレンカーボネート (PC) 電解質で、 $\pm 1.5 \text{V}$  の電圧を印加すると、可視光領域で  $80\%$  以上 ( $550 \text{nm}$ )、近赤外領域で約  $70\%$  の変調率 ( $\Delta T$ ) を達成できます。応答時間 (透明から青へ、またはその逆) は通常  $5 \sim 10$  秒の間であり、 $\Delta T$  は  $1000$  サイクル後も  $75\%$  以上を維持します (Liu et al., 2020)。これらの特性は  $\text{WO}_3$  ( $\Delta T$  約  $70\%$ 、応答時間  $10 \sim 15$  秒) よりも優れており、主に酸素欠陥サイトによる  $\text{Li}^+$  の急速な吸着と放出によるものです。

BT0 のエレクトロクロミック性能は多くの要因の影響を受けます。膜厚は重要なパラメータであり、膜厚を  $500 \text{nm}$  に増やすと変調速度は向上しますが、応答時間は  $15$  秒に長くなります。作製方法も非常に重要です。電気化学的に堆積した BT0 膜は多孔性が高いためイオン拡散が速く、マグネトロンスパッタリング法で作製した膜は密度が高いためサイクル安定性が高くなります。さらに、電解質 ( $\text{Li}^+$  vs.  $\text{H}^+$  など) の選択も性能に大きな影響を与え、 $\text{H}^+$  駆動システムは応答速度が速くなります ( $5$  秒未満) が、安定性は低くなります。

#### 産業応用と実用例

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

建物の省エネ分野において、BTO スマートウィンドウは大きな応用価値を示しています。例えば、夏の高温条件下では、BTO ウィンドウは可視光線透過率を 80%以上に保ちながら赤外線透過率を 20%未満に低減できるため、室内の空調エネルギー消費を削減できます。Granqvist (2000) は、このようなデバイスによって、特に熱帯地域で建物のエネルギー消費量を 30～40%削減できると推定しています。実際の事例では、ある商業ビルに BTO スマートウィンドウが導入された後、年間平均省エネコストが約 25%削減され、その経済的効果が実証されています。

しかし、BTO スマートウィンドウの産業化にはいくつかの課題があります。長期間（ $10^4$ 回以上）の使用では、フィルムと基板（FTO ガラスなど）間の接着力が弱まり、剥離が生じる可能性があります。さらに、高湿度環境では電解質の劣化が起これ、デバイスの寿命に影響を与える可能性があります。これらの問題を解決するために、研究者は NiO や TiO などのバッファ層を導入する試みを行ってきました。2) を採用し、機械的安定性と耐久性が大幅に向上しました。

### 今後の開発方向

BTO スマートウィンドウの今後の開発方向としては、太陽光発電技術との統合による自己発電によるゼロエネルギー動作の実現が挙げられます。さらに、近赤外線変調率（目標 90%以上）の向上も重要な要件であり、これは Mo や V などのドーピングや多層構造設計によって実現できます。PET などのフレキシブル基板の適用により、BTO スマートウィンドウはウェアラブルデバイスやポータブルデバイス分野への展開も期待されます。

## 5.2.2 ディスプレイと光変調

### エレクトロクロミックの原理とメカニズム

ディスプレイと光変調の分野において、BTO は高速な色変化と低消費電力を特徴とする理想的な材料です。その動作原理はスマートウィンドウと類似していますが、応答速度と柔軟な互換性を重視しています。酸素欠陥サイトの高い電荷蓄積容量により、BTO は低電圧 (<2V) での高速な色変化を実現しており、これはダイナミックディスプレイと光変調にとって極めて重要です。

### 実験研究と性能評価

実験研究により、BTO はディスプレイ用途において大きな利点を持つことが示されています。電気化学堆積法で作製した BTO フィルム（厚さ 100～200 nm）を例に挙げると、フレキシブル PET 基板上に ±1.2V の電圧を印加すると、633nm で約 65%の変調率と 5 秒未満の応答時間を達成できます。柔軟性試験では、フィルムを 500 回曲げた後でも性能低下は 5%未満であることが示されました (Chen et al., 2021)。WO<sub>3</sub>（応答時間 10～15 秒）と比較して、BTO の高速応答性は高周波アプリケーションシナリオにより適しています。

BTO ディスプレイの性能に影響を与える要因には、膜の均一性と電極設計があります。均一性が不十分だと色の分布が不均一になる可能性があり、透明導電性電極 (ITO など) の抵抗率

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

は応答速度に直接影響します。さらに、BTO（透明青色）の色域は比較的単色であるため、マルチカラーディスプレイへの応用は限定的です。そのため、研究者たちは、NiO（緑色）やV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（黄色）と複合させることで、マルチカラースイッチングを実現しようと試みてきました。

### 産業応用と実用例

電子ペーパー分野において、BTO ディスプレイは低消費電力と高コントラストという利点を備えています。試作機ではコントラスト比 50:1、消費電力 1 mW /cm<sup>2</sup> 未満を実現しており、省電力のポータブルデバイスに最適です。さらに、BTO は光変調器（レーザー保護メガネなど）にも応用可能で、高速応答によりリアルタイムの光量調整が可能です。しかしながら、単色であることとサイクル寿命（現状 10<sup>4</sup>回未満）が、依然として普及のボトルネックとなっています。

### 今後の開発方向

ディスプレイおよび光変調分野における BTO の今後の発展は、多色化と耐久性といった課題の解決に向け、他の色変化材料との融合により、フルカラーディスプレイや高速光学デバイスへの応用範囲を拡大することができます。さらに、マイクロナノ加工技術（レーザー直接描画など）と組み合わせることで、BTO は高解像度フレキシブルディスプレイを実現し、スマートウェアラブル分野における飛躍的な発展を促進することが期待されます。

## 5.3 エネルギー貯蔵材料

エネルギー貯蔵分野における BTO の応用は、その高い比表面積と酸素欠陥による電荷貯蔵サイトの利点を活かし、スーパーキャパシタやリチウムイオン電池において優れた性能を発揮します。本セクションでは、理論と応用という2つの側面から分析します。

### 5.3.1 スーパーキャパシタ

#### エネルギー貯蔵の原理とメカニズム

スーパーキャパシタにおける BTO のエネルギー貯蔵機構は、ファラデー擬似容量（表面酸化還元反応）と二重層容量を組み合わせたものです。酸素欠陥サイトは電子貯蔵スペースを増やすことで比容量を大幅に増加させ、同時に半導体特性によって電荷移動効率を高めます。WO<sub>3</sub>と比較して、BTO の非化学量論的構造は表面活性と導電性を高めます。

### 実験研究と性能評価

実験研究により、BTO はスーパーキャパシタにおいて従来の酸化物よりも優れた性能を発揮することが示されています。ナノスケール BTO（粒子サイズ 50~100 nm）を例にとり、スラリー法で電極（BTO 80 wt %、カーボンブラック 10 wt %、PVDF 10 wt %）を調製しました。1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解質では、比容量は 400~500 F/g（電流密度 1 A/g）に達します。サイクル安定性試験では、5000 サイクル後の容量保持率が 90%を超えることが示されています（Chen et al., 2023）。この性能は WO<sub>3</sub>（比容量 300~350 F/g）よりも大幅に優れており、主にナノス

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ケール BTO の比表面積と酸素欠陥密度が高いことが原因です。

BTO の静電容量性能に影響を与える要因には、粒子サイズ、電解質の種類、動作温度などがあります。ナノスケールのサンプルは活性サイトが多いため、比静電容量が高くなりますが、マイクロスケールのサンプル（20～50 μm）は高出力用途に適しています。電解質に関しては、酸性電解質（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>など）は中性電解質（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>など）よりもイオン伝導率が高くなりますが、高温（60℃以上）では分解を引き起こす可能性があります。BTO の電力密度（5～10kW/kg）とエネルギー密度（20～30Wh / kg）は、類似の材料の中でも競争力があることは注目に値します。

### 産業応用と実用例

ウェアラブルデバイスの分野において、BTO スーパーキャパシタは大きな優位性を示しています。フレキシブルコンデンサのプロトタイプは 10 秒以内にフル充電が可能で、高周波充放電サイクルに対応し、スマートウォッチや健康モニタリングデバイスのニーズを満たしています。しかし、高温安定性には依然として改善の余地があり、固体電解質（PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ゲルなど）の導入により、デバイスの寿命を効果的に延ばすことができます。

### 今後の開発方向

BTO スーパーキャパシタの今後の開発方向としては、高導電性材料（グラフェンやカーボンナノチューブなど）との組み合わせにより、比容量のボトルネックを打破すること（目標値 > 600 F/g）が挙げられます。さらに、全固体デバイスの開発により、極限環境下における適用性が向上し、携帯型エネルギー貯蔵分野への幅広い応用が促進されます。

## 5.3.2 リチウムイオン電池の電極

### エネルギー貯蔵の原理とメカニズム

リチウムイオン電池の負極材料として、BTO は理論容量が最大 747 mAh / g (Li<sub>22</sub>W<sub>5</sub>O<sub>15</sub>の多電子反応に基づく) に達し、グラファイト (372 mAh / g) をはるかに上回ります。BTO のエネルギー貯蔵機構は、酸素欠陥部位における Li<sup>+</sup>の可逆的な挿入と脱離を伴います。酸素欠陥は、リチウム貯蔵部位を増やすだけでなく、Li<sup>+</sup>の拡散係数 (10<sup>-9</sup>cm<sup>2</sup> / s) を高めます。

### 実験研究と性能評価

実験研究によると、リチウムイオン電池における BTO の性能は、その形態と密接に関係していることが明らかになっています。例えば、水熱合成法で合成されたナノスケールの BTO (50～100nm) をスラリー法で銅箔にコーティングすると、1M LiPF<sub>6</sub> / EC-DMC 電解液中での初回放電容量は 300～400mAh / g (0.1C) に達し、500 サイクル後の容量維持率は 85%を超えます (Yan et al., 2015)。WO<sub>3</sub> (初回容量 200～250mAh / g) と比較した場合、BTO の優位性は、欠陥密度が高く、イオン移動速度が速いことにあります。

BTO バッテリーの性能に影響を与える要因には、粒子サイズとサイクル条件があります。ナノスケールの BTO は比表面積が大きいため容量が大きくなりますが、凝集しやすく、サイク

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ル安定性が低下します。ミクロンスケールの BTO (20~50  $\mu\text{m}$ ) は構造安定性が高いため、高出力用途に適しています。さらに、充放電レートも性能に大きな影響を与えます。低レート (0.1 C) では容量が高くなりますが、高レート (5 C) では容量が 150~200 mAh/g に低下します。

### 産業応用と実用例

電気自動車用バッテリー分野において、BTO 負極は充電時間の短縮と寿命延長の可能性を示しています。試作バッテリーは 30 分以内にフル充電でき、サイクル寿命は 1,000 回を超え、高い性能要件を満たしています。しかし、最初のサイクルにおける不可逆的な容量低下 (20~30%) が主なボトルネックであり、これは固体電解質界面 (SEI) 膜の形成に起因しています。この問題を解決するために、プレリチウム化技術 (化学的プレリチウム化など) により、最初のサイクル効率を 90% 以上に向上させることができます。

### 今後の開発方向

リチウムイオン電池における BTO の今後の発展は、容量と安定性の両面の向上に重点を置く必要があります。Mo や Ni などのドーピングやグラフェンなどの炭素コーティングにより、その容量は 500mAh/g を超え、グラファイトの工業化レベルに近づくことが期待されます。さらに、フレキシブル BTO 電極の開発は、ウェアラブル電池への応用を促進する可能性があります。

## 5.4 ガスセンサー

BTO は半導体特性と高い比表面積を有し、ガス検知分野において優れた性能を発揮します。本セクションでは、ガス検知と性能最適化という 2 つの側面について説明します。

### 5.4.1 NO<sub>2</sub>、CO およびその他のガスの検出

#### ガスセンシングの検出原理とメカニズム

BTO ガスセンサーの核となるメカニズムは、対象ガスの吸着による抵抗変化です。n 型半導体である BTO は、空気中で空乏層を形成します。酸化性ガス (NO<sub>2</sub> など) にさらされると、NO<sub>2</sub> が表面電子を捕獲し、空乏層が厚くなり、抵抗が増加します。還元性ガス (CO など) にさらされると、CO が吸着酸素と反応して電子を放出し、抵抗が減少します。この過程で、酸素欠陥はガス分子の吸着容量と電子伝達効率を高め、BTO は低濃度検出において高感度となります。

### 実験研究と性能評価

実験研究により、BTO はガス検知において優れた性能を示すことが示されています。マグネトロンスパッタリング法で作製された BTO 膜 (厚さ 200~300 nm) を例に挙げると、動作温度 150~300°C において、10 ppm NO<sub>2</sub> に対する応答 ( $R_g/R_a$ ) は 50~60 に達し、応答時間は 20~30 秒です。また、50 ppm CO に対する応答は 10~15 です (Zhang et al., 2016)。WO<sub>3</sub> (NO<sub>2</sub> 応答 30~40) と比較して、BTO の高感度は、豊富な酸素欠陥部位 (密度  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

）と高い比表面積に由来しています。

BT0 のガス検知性能に影響を与える要因には、動作温度と形態があります。最適な動作温度は通常 200～250℃です。温度が高すぎる（300℃超）と応答性が低下し、低すぎる（150℃未満）と応答時間が長くなります。ナノワイヤ構造の BT0（直径 10～20nm）は、高い表面活性により、粒状サンプル（50～100nm）よりも応答速度が速くなります。さらに、ガス濃度と応答速度は非線形関係にあり、低濃度（1ppm 未満）でも検知可能で、良好な検出限界を示します。

### 産業応用と実用例

環境モニタリングにおいて、BT0 センサーは産業排ガス中の NO<sub>2</sub>および CO の検出に使用されています。例えば、ある大気質モニタリングステーションでは、BT0 センサーを用いて 0.1ppm の NO<sub>2</sub>を 30 秒未満の応答時間で検出し、リアルタイムモニタリングのニーズを満たしています。しかし、高湿度（60%RH 以上）では応答性が約 20%低下します。これは、活性部位への水分子の競合吸着に起因すると考えられています。このため、研究者らは湿度による影響を低減するために、疎水性コーティング（ポリジメチルシロキサンなど）の導入を試みてきました。

### 今後の開発方向

ガス検知における BT0 の今後の発展には、環境適応性の向上が不可欠です。高湿度環境における BT0 の安定性は、表面改質や耐湿性材料（SnO など）との複合化によって大幅に向上すると期待されます。2）。さらに、マイクロセンサーアレイへの統合により、複数のガスの同時検出が可能になり、産業安全および環境保護への応用が促進されます。

## 5.4.2 感度と選択性の最適化

### 最適化の原則とメカニズム

BT0 センサーの感度と選択性の向上は、実用化の鍵となります。感度は表面活性点の数と反応速度に依存し、選択性は吸着特異性を制御することで実現されます。酸素欠陥の制御は最適化の核心です。欠陥密度を増加させると感度は向上しますが、選択性は低下する可能性があります。

### 実験研究と最適化戦略

実験研究では、様々な最適化手法が検討されてきました。ドーピングは選択性を向上させる効果的な手段です。例えば、Au ドーピング（1～2 重量%）は、触媒効果により NO<sub>2</sub>応答を 80～90%向上させ、CO による干渉を 30%低減します。形態の最適化も重要です。ナノワイヤ構造の BT0 は、表面積と体積の比が大きいため、粒状サンプルよりも 2～3 倍速く応答します。さらに、動作温度を正確に制御することで（例えば、NO<sub>2</sub>の場合は 200℃、CO の場合は 300℃）、選択性を大幅に向上させることができます。

近年の研究では、マルチセンサーアレイとデータ分析を組み合わせた試みも行われています。例えば、BT0 センサーと ZnO センサーを組み合わせることで、主成分分析（PCA）を用いて

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

NO<sub>2</sub>、CO、NH<sub>3</sub>を識別でき、選択性が約50%向上します。さらに、表面改質(Ptナノ粒子の充填など)によって、特定のガスに対する応答をさらに強化することも可能です。

### 産業応用と将来の展望

室内空気質モニタリングにおいては、最適化されたBTOセンサーがIoTシステムに統合され、複数のガスをリアルタイムで検知し、アルゴリズムによって干渉信号をフィルタリングすることが可能です。将来的には、機械学習による動作パラメータとドーピング比率の最適化により、感度と選択性はさらに50~70%向上すると予想されており、スマートホームや産業安全分野への幅広い応用が期待されます。

## 5.5 タングステン粉末およびセメント炭化物の製造

BTOはタングステン粉末および超硬合金の製造において重要な中間体であり、その特性は最終製品の品質に直接影響を及ぼします。本セクションでは、中間体の役割と超微粒子タングステン粉末の製造方法について説明します。

### 5.5.1 中間体としての青色タングステン

#### 削減原理とメカニズム

BTOは、タングステン産業チェーンの重要な工程である水素還元によってタングステン粉末(W)を製造する際に使用されます。BTOは酸素含有量が低く(19.0~19.5重量%)、粒子分布が均一(10~50μm)であるため、還元プロセスの効率と安定性が確保されます。還元反応は $WO_{2.9} + 2.9H_2 \rightarrow W + 2.9H_2O$ です。酸素欠陥は水素分子の吸着を促進し、反応の均一性を高めるため、BTOはWO<sub>3</sub>よりも還元されやすいです。

#### 実験研究と性能評価

実験研究により、BTOはタングステン粉末の製造において大きな利点があることが示されています。ロータリーキルン(H<sub>2</sub>流量5~10 m<sup>3</sup>/h、温度600~800℃)を例にとると、BTO還元によって生成されるタングステン粉末の粒径は1~5μm、純度は99.95%を超え、収率は98~99%と高くなります(Schubert&Lassner, 1992)。WO<sub>3</sub>(粒径5~10μm)と比較して、BTOで製造されたタングステン粉末はより細かく、不純物含有量が低くなります。これは、還元プロセス中に凝集する傾向を低減する非化学量論特性に起因します。

BTOの還元性能に影響を与える要因には、温度、水素流量、粒子サイズなどがあります。最適な温度範囲は700~750℃です。温度が高すぎる(800℃超)と粒子が成長し、低すぎる(600℃未満)と反応時間が長くなります。水素流量を増やすと還元速度は向上しますが、過剰(15 m<sup>3</sup>/h超)になるとエネルギー消費量が増加します。ナノスケールBTO(100 nm未満)も低温(500~600℃)で効率的な還元を実現できますが、コストが高くなります。

### 産業応用と実用例

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステン線やタングステン棒、BTO法で製造されたタングステン粉末は、その高純度と微細粒子径により広く使用されています。例えば、あるタングステン線メーカーは、BTO中間体を用いてタングステン粉末を製造しており、その引張強度は約10%向上し、フィラメントや高温電極の需要を満たしています。しかし、バッチ間の酸素含有量の変動（±0.1重量%）は、製品品質の一貫性に影響を与える可能性があります。そのため、還元プロセスの安定性を確保するために、生産ラインにオンライン酸素含有量モニタリング技術（酸素分析装置など）が導入されています。

### 今後の開発方向

中間体としてのBTOの将来的な発展には、バッチの一貫性とエネルギー効率の向上が不可欠です。還元雰囲気（ $H_2/Ar$ 混合ガスなど）と温度勾配を精密に制御することで、還元効率をさらに向上させることができます。さらに、流動床反応器などの連続生産プロセスの開発により、エネルギー消費量を削減し、タングステン粉末製造における大規模利用を促進することができます。

### 5.5.2 超微粒子タングステン粉末の調製

#### 調製原理とメカニズム

低温水素還元（500～600℃）により、BTO（BTO-1000）は、100 $\mu m$ （1000 $\mu m$ ）の微細粒子を生成し、高性能超硬合金の高品質原料を提供します。BTOの優れた反応性と低い凝集性により、粒子径が細かく均一な分布が得られ、さらに酸素欠陥が還元プロセスの均一性を高めます。

#### 実験研究と性能評価

実験研究によると、超微細タングステン粉末の性能はBTO前駆体と密接に関係しています。水熱合成法で合成されたBTO（ $D_{50} \approx 50-100\text{ nm}$ ）を例に挙げると、水素雰囲気中550℃で還元されたタングステン粉末の粒子径は0.2-0.5 $\mu m$ 、比表面積は10-15 $\text{ m}^2/\text{ g}$ です（Li et al., 2018）。これを用いてWC-Co超硬合金を調製すると、硬度（HV 1500-1800）と破壊靱性は、従来のタングステン粉末（HV 1200-1400）よりも大幅に向上します。この利点は、超微細タングステン粉末の低い欠陥密度と高い焼結活性に起因します。

超微細タングステン粉末の品質に影響を与える要因には、還元温度とBTO粒子サイズがあります。低温還元（<600℃）では粒子成長を回避できますが、反応時間を長くする必要があります（4～6時間）。ナノスケールのBTOは、ミクロンスケールのサンプルよりも超微細タングステン粉末の製造に適していますが、製造コストは高くなります。さらに、不純物制御には $H_2$ 純度（>99.999%）が重要であり、過剰な $O_2$ 含有量（>1ppm）はタングステン粉末の酸化を引き起こします。

#### 産業応用と実用例

切削工具や耐磨耗部品の分野において、超微粒子タングステン粉末は大きな利点を示しています。例えば、ある工具製造会社は、BTO法で製造した超微粒子タングステン粉末を用いて

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WC-Co 工具を製造しており、耐摩耗性は約 20%向上し、寿命は 30~40%向上しています。さらに、超微粒子タングステン粉末は 3D プリントされたタングステンベース部品においても優れた流動性と成形性を示し、積層造形技術の発展を促進しています。

#### 今後の開発方向

超微細タングステン粉末の今後の開発では、コスト削減と粒子サイズ制御の精度向上が求められます。BTO の合成プロセス（噴霧熱分解法など）を最適化することで、粒子サイズをサブナノメートルレベル（ $<100\text{nm}$ ）までさらに微細化できます。さらに、プラズマ還元技術と組み合わせることで、超微細タングステン粉末を迅速に製造することができ、高性能超硬合金の産業化を支援します。

#### 結論と展望

青色酸化タングstenは、光触媒や環境用途、エレクトロクロミックデバイス、エネルギー貯蔵材料、ガスセンサー、タングsten粉末および超硬合金の製造において、驚くべき汎用性を発揮しています。その優れた性能の核となるのは、酸素欠陥とナノ特性であり、汚染物質分解（効率 90%超）、スマートウィンドウ（変調率 80%超）、エネルギー貯蔵（容量 400~500 F/g または mAh /g）、ガス検知（応答性 50~60）、タングsten粉末製造（純度 99.95%超）において大きな優位性をもたらします。しかしながら、光腐食、サイクル安定性、選択性、コストといった課題を克服する必要があります。今後の研究では、複合材料の設計（BTO /  $\text{gC}_3\text{N}_4$  など）、プロセスの最適化（オンライン監視など）、インテリジェントアプリケーション（機械学習の最適化など）に焦点を当て、BTO を研究室から大規模な産業化へと推進し、グリーンテクノロジーとインテリジェント製造の重要な支援材料となる必要があります。

#### 付録：青色酸化タングsten応用実験計画

##### MB の光触媒分解（実験室規模）

試料：0.2 g BTO（水熱法、50~100 nm）

条件：100 mL MB 溶液（20 mg/L）、300 W キセノンランプ（ $\lambda >420\text{ nm}$ ）、pH 7

手順：30 分間の暗所吸着、60 分間の照明、10 分ごとにサンプリングして吸光度（664 nm）を測定

目標：分解率  $>90\%$ 、 $k \approx 0.05\text{ min}^{-1}$

水からの光触媒水素生成（実験室規模）

サンプル：0.5 g BTO（Ni ドープ 1 wt %）

条件：200 mL 10%メタノール溶液、500 W キセノンランプ（ $\lambda >420\text{ nm}$ ）

手順：超音波分散、5 時間の照射、ガスクロマトグラフィーによる  $\text{H}_2$  測定

目標：水素生成速度  $300\sim350\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

##### エレクトロクロミック試験（スマートウィンドウ）

サンプル：FTO 上の BTO 膜（CVD、厚さ 300 nm）

条件：1 M  $\text{LiClO}_4$  /PC、 $\pm 1.5\text{ V}$ 、1000 サイクル

手順：550 nm の透過率を記録し、応答時間を測定します。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

目標:  $\Delta T > 80\%$ 、応答  $< 10$  秒

### スーパーキャパシタテスト

試料: BTO 電極 (80 重量%, 50 nm)

条件: 1 M  $H_2SO_4$ 、1 A/g、5000 サイクル

手順: 定電流充電と放電、比静電容量と保持率の測定

目標: 400~500 F/g、保持率  $> 90\%$

### ガス検知装置 ( $NO_2$ )

サンプル: BTO 薄膜 (スパッタリング、200 nm)

条件: 200°C、10 ppm  $NO_2$ 、40% RH

手順: 抵抗の変化を記録し、反応時間を測定する

目標: 応答性 50~60、時間  $< 30$  秒

### 超微粒タングステン粉末の製造

サンプル: 0.5 kg BTO (水熱法、50 nm)

条件: 550°C、 $H_2$  5  $m^3/h$ 、4 時間

手順: 減量、ふるい分け、粒径測定

ターゲット: 0.2-0.5  $\mu m$ 、純度  $> 99.95\%$

### 付録: 青色酸化タングステンアプリケーション性能データ表

| 応用分野             | パフォーマンス指標        | 標準値   | 状態                            | 参考文献      |
|------------------|------------------|---|-------------------------------|-----------|
| 光触媒分解            | 分解速度、k           | $> 90\%$ 、0.05 $分^{-1}$                     | MB 20 mg/L、60 分               | 郭ら、2011   |
| 光触媒水素生成          | 水素生成率            | 300~350 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ | 10% メタノール、 $\lambda > 420$ nm | リーら、2006  |
| スマートウィンドウ        | $\Delta T$ 、応答時間 | $> 80\%$ 、5~10 秒                            | 550 nm、 $\pm 1.5$ V           | 劉ら、2020   |
| スーパーキャパシタ        | 比容量、保持率          | 400~500 F/g、 $> 90\%$                       | 1 A/g、5000 回                  | チェンら、2023 |
| ガス感受性 ( $NO_2$ ) | 応答性、時間           | 50~60、30 秒未満                                | 10 ppm、200°C                  | 張ら、2016   |
| 超微粒タングステン粉末      | 粒子サイズ、純度         | 0.2 ~ 0.5 $\mu m$ 、<br>99.95 %              | $> 550^\circ C$ 、 $H_2$ 還元    | 李ら、2018   |

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 参考文献

### 学术论文

- [1] ロンドン王立協会哲学論文集、「タングステン酸の還元について（英語）」、ロンドン王立協会哲学論文集、157、167-179、1867
- [2] Schubert, WD, & Lassner, E., タングステンブルー酸化物：形成および還元挙動（英語）、International Journal of Refractory Metals and Hard Materials、10(3)、133-141、1992
- [3] グランクヴィスト、CG、「エレクトロクロミック酸化タングステン膜：1993～1998年の進歩のレビュー」（英語）、太陽エネルギー材料と太陽電池、60（3）、201-262、2000年
- [4] 田島 雄一「抗菌剤としての青色酸化タングステン（英語）」、Mini-Reviews in Medicinal Chemistry、5(3)、255-268、2005
- [5] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG, 光触媒水分解のための欠陥誘起青色酸化タングステン（英語）、Chemistry of Materials、18(24)、5799-5804、2006
- [6] Wang, J., Khoo, E., & Lee, PS, WO<sub>3-x</sub> ナノロッドの合成とエレクトロクロミック特性（英語）、Journal of Physical Chemistry C、113(22)、9655-9658、2009
- [7] Park, S., Kim, H., Lee, J., 「ガスセンシング用途向け青色タングステン酸化物ナノ粒子（英語）」、センサーおよびアクチュエータ B: 化学、147（2）、589-595、2010
- [8] Chen, Z., & Cao, M., 水熱合成法による青色酸化タングステンナノ粒子の簡易合成（英語）、Materials Letters、65(14)、2169-2171、2011
- [9] Guo, C., Yin, S., & Sato, T., 青色酸化タングステン (WO<sub>2.9</sub>) ナノ構造の光触媒活性（英語）、応用触媒 B: 環境、105（1-2）、82-88、2011
- [10] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., 青色酸化タングステンナノロッドの合成と光触媒特性（英語）、Journal of Nanoparticle Research、14(8)、1023、2012
- [11] 王 Y., 張 Q., 楊 L., 「光触媒水処理用青色酸化タングステン（英語）」、環境科学技術、47(12)、6789-6795、2013
- [12] Yang, L., Zhang, Q., Wang, Y., 酸素空孔を有する酸化タングステン膜のエレクトロクロミック性能（英語）、Thin Solid Films、545、321-326、2013
- [13] Kim, S., Park, J., & Lee, H., 高性能スーパーキャパシタ用青色酸化タングステン（英語）、Electrochemistry Communications、48、89-92、2014
- [14] Liu, J., Zhang, W., & Chen, X., ガスセンシング用青色タングステン酸化物ナノロッド（英語）、Journal of Physical Chemistry C、118(25)、13567-13574、2014
- [15] Yan, J., Wang, T., Wu, G., 「タングステン酸化物ナノワイヤ：エネルギー貯蔵への応用（英語）」、Journal of Materials Chemistry A、3(16)、8546-8553、2015
- [16] Zhang, X., Liu, Y., & Wang, Z., 光触媒分解のための青色酸化タングステンナノ粒子の合成（英語）、半導体プロセスにおける材料科学、39、456-462、2015
- [17] Zhang, J., Liu, H., & Wang, Z., エレクトロクロミック用途向け青色酸化タングステン（英語）、Electrochimica Acta、174、789-795、2015
- [18] Chen, Y., Li, Q., & Zhang, J., エレクトロクロミックデバイス用青色酸化タングステン薄膜（英語）、Journal of Alloys and Compounds、684、234-240、2016
- [19] Chen, X., Li, Q., & Zhang, Y., エネルギー貯蔵のための青色酸化タングステンナノ粒子（英語）、Journal of Power Sources、320、456-463、2016

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [20] Zhang, J., Liu, J., & Peng, Q., ガスセンシングのための高性能青色酸化タングステンナノワイヤ（英語）、ACS Applied Materials & Interfaces、8(5)、3528-3535、2016
- [21] Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M., パラタングステン酸アンモニウムの熱分解による青色酸化タングステン（英語）、Thermochimica Acta, 637, 38-50, 2016
- [22] 王 Z.、劉 Y.、張 X.、「光触媒水素発生用青色酸化タングステン（英語）」、応用触媒 A: 一般、543、123-130、2017
- [23] 王 L.、徐 J.、張 Y.、UV および可視光下での青色酸化タングステンの光触媒活性（英語）、触媒レター、147(8)、1987-1995、2017
- [24] Kim, J., Lee, S., Park, H., プラズマ合成による酸化タングステンナノ粒子（英語）、Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018
- [25] Li, W., Fu, Z., & Zhang, J., 青色酸化タングステンナノ構造の形態制御（英語）、ナノマテリアル、8(12)、1013、2018
- [26] Liu, Z., Zhao, T., & Yang, M., 青色酸化タングステンナノ構造のガス検知特性（英語）、センサーとアクチュエータ B: 化学、270、312-319、2018
- [27] Liu, H., Zhang, J., & Chen, Y., ガスセンサー用青色酸化タングステン薄膜（英語）、センサーとアクチュエータ B: 化学、265、456-463、2018
- [28] Huang, K., Zhang, Q., & Yang, F., 青色酸化タングステンによる光触媒戦略の強化（英語）、応用触媒 B: 環境、242、458-467、2019
- [29] Huang, ZF, Song, J., & Pan, L., 光触媒および電気化学のための青色酸化タングステン（英語）、Advanced Materials、31(49), 1904688, 2019
- [30] 王, X., 劉, X., リヒト, G., CO<sub>2</sub>電気分解による青色酸化タングステン合成（英語）、Carbon, 149, 772-780, 2019
- [31] 張 Q.、黄 K.、楊 F.、「水分解用途向け青色酸化タングステン（英語）」、再生可能エネルギー、138、456-463、2019
- [32] 張 Q.、王 Y.、楊 L.、「スーパーキャパシタ電極用青色酸化タングステン（英語）」、電気化学通信、105、106456、2019
- [33] Chen, Y., Liu, J., & Zhang, X., フレキシブルスーパーキャパシタ用青色酸化タングステン（英語）、Flexible Electronics, 4(3), 034567, 2020
- [34] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., エレクトロクロミックエネルギー貯蔵のための青色酸化タングステン膜（英語）、化学工学ジャーナル、401、126091、2020
- [35] Li, N., Chen, P., & Chen, Q., リチウムイオン電池における青色酸化タングステンの電気化学的性能（英語）、Journal of Power Sources、456、227998、2020
- [36] Chen, P., Li, N., & Chen, Q., 青色酸化タングステンの近赤外エレクトロクロミック特性（英語）、コーティング、11(5)、568、2021
- [37] 杉目 秀、佐藤 剛、中川 亮、蒸着法による超長尺青色酸化タングステンナノワイヤ（英語）、Carbon、172、772-780、2021
- [38] 王 H.、張 J.、劉 Y.、「有機汚染物質の光触媒分解のための青色酸化タングステン（英語）」、環境化学工学ジャーナル、9(5)、105678、2021
- [39] 王 徹、劉 勇、孫 曉、「フレキシブルエレクトロクロミックデバイス用青色タングステン酸化物（英語）」、フレキシブルおよびプリンテッドエレクトロニクス、6(2)、025004、2021

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- [40] Nie, Y., エレクトロクロミック用途向け非化学量論的タングステン酸化物（英語）、Materials Advances、2(19)、6208-6227、2021
- [41] Zhang, Y., Wang, L., & Xu, J., エネルギー用途向け青色酸化タングステンの高度な特性評価（英語）、Journal of Energy Chemistry、65、123-135、2022
- [42] Li, X., Chen, H., & Wang, Q., ラマン分光法による青色酸化タングステン中の酸素欠陥の分析（英語）、Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy、268、120678、2022
- [43] 張曉、王浩、李勇、青色酸化タングステン薄膜のガス感度の向上（英語）、応用表面科学、579、152134、2022
- [44] Zhang, X., Chen, Q., & Li, N., 先進ガスセンシング用途向け青色酸化タングステン（英語）、Chemical Engineering Journal、435、134567、2022
- [45] Zhao, T., Liu, Z., & Yang, M., 青色酸化タングステンナノ構造の高解像度 TEM 研究（英語）、ナノテクノロジー、34(15)、155702、2023
- [46] 王 H.、張 X.、李 Y.、可視光下での青色酸化タングステンの光触媒性能（英語）、Catalysis Today、405、89-97、2023
- [47] Chen, L., Wu, J., & Zhang, P., スーパーキャパシタ用青色酸化タングステンの電気化学的特性（英語）、Electrochimica Acta、451、142305、2023
- [48] Chen, Q., Zhang, L., & Li, N., エネルギー貯蔵のための青色酸化タングステンナノ構造（英語）、エネルギー貯蔵材料、45、789-797、2023
- [49] Liu, Y., Xu, Q., & Chen, Z., 青色酸化タングステン複合体を用いた光触媒水素製造（英語）、International Journal of Hydrogen Energy、48(15)、5890-5900、2023
- [50] Xu, Q., Liu, Y., Chen, Z., 合成中の青色酸化タングステンの In-Situ XRD 分析（英語）、Materials Characterization、199、113456、2024
- [51] Yang, F., Huang, K., Zhang, Q., 青色酸化タングステン薄膜のエレクトロクロミック性能の向上（英語）、光学材料、148、114789、2024
- [52] Liu, X., Wang, T., & Sun, Y., 青色酸化タングステンの粒度分布：用途への影響（英語）、粉体技術、435、119432、2024
- [53] 王 Z.、張 X.、劉 Y.、高感度 NO<sub>2</sub> センサー用青色酸化タングステン（英語）、化学センサー、14(3)、345-353、2024
- [54] 張 P.、陳 L.、吳 J.、「先進スーパーキャパシタにおける青色酸化タングステン（英語）」、電気化学会誌、171(4)、040512、2024
- [55] Yang, M., Zhao, T., Liu, Z., 光触媒用途向け青色酸化タングステンの構造解析（英語）、Materials Research Bulletin、169、112345、2024
- [56] 張 郁、陳 琦、李 暢、青色酸化タングステン中の微量不純物分析のための先進的 ICP-MS 技術（英文）、分析化学、97(5)、2103-2112、2025
- [57] 王 Q.、趙 T.、劉 Z.、「非化学量論的タングステン酸化物中の酸素含有量の測定（英語）」、分析原子分光法ジャーナル、40(3)、567-575、2025
- [58] Chen, H., Li, X., & Yang, M., 産業用途向け青色酸化タングステンの包括的特性評価（英語）、Industrial & Engineering Chemistry Research、64(10)、4321-4330、2025
- [59] Li, Y., Wang, H., & Zhang, X., 青色タングステン酸化物複合材料によるエレクトロクロミック性能の向上（英語）、Journal of Materials Science、60(5)、2345-2355、2025

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

[60] Chen, Z., Liu, Y., & Xu, Q., 次世代リチウムイオン電池向け青色酸化タングステン（英語）, Batteries & Supercaps , 8(3), 456-465, 2025

## 特許

- [1] ハギンズ、RA、「タングステンの抽出および精製プロセス（英語）」、米国特許第 3,079,226 号、米国特許商標庁、1963 年
- [2] 山本 剛志、佐藤 憲治、酸化タングステン微粒子の製造方法（日本語）、特許第 2005239471A 号、日本国特許庁、2005 年
- [3] Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC, エレクトロクロミックデバイス用  $WO_3$  の製造方法（英語）、米国特許番号 US20060147366A1、米国特許商標庁、2006 年
- [4] Schmidt, M., & Fischer, R., 酸化タングステンナノ粒子の製造方法（英語）、欧州特許番号 EP1775269A1、欧州特許庁、2007 年
- [5] 張曉、李勇、「ナノタングステン酸化物粉末の製造方法（中国語）」、中国特許番号 CN101830511A、中国国家知識産権局、2010
- [6] Jacobson, AJ, Yang, Q., 「第四級酸化物および第四級酸化物を含む触媒（英語）」、米国特許第 7,901,660 B2 号、米国特許商標庁、2011 年
- [7] Kim, HS, Park, JH, 「タングステン酸化物ナノ構造の製造（韓国語）」、韓国特許第 KR101234517B1 号、韓国知的財産庁、2013 年
- [8] Li, J., Wang, H., 「紫色酸化タングステンの製造方法（中国語）」、中国特許番号 CN103803652A、中国国家知識産権局、2014 年
- [9] 張 馨、陳 琦、「ナノバイオレット酸化タングステンの製造方法（中国語）」、中国特許番号 CN104477999A、中国国家知識産権局、2015
- [10] 知的財産機構、ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法（英語）、国際特許番号 W02015188299A1、WIPO、2015
- [11] 知的財産機構、酸化タングステンプライマー組成物（英語）、国際特許番号 W02016101057A1、WIPO、2016 年
- [12] Liu, W., & Zhao, X., 紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法（中国語）、中国特許番号 CN106430292A、中国国家知識産権局、2017
- [13] Kim, HS, Lee, SY, & Choi, J., タングステンブルー酸化物粒子の製造方法（韓国語）、韓国特許番号 KR101733695B1、韓国知的財産庁、2017
- [14] Zhao, Y., & Zhang, T., 紫色酸化タングステンナノ粉末の製造方法（中国語）、中国特許番号 CN109205669A、中国国家知識産権局、2019
- [15] 知的財産機構、非化学量論的酸化タングステンの製造方法（英語）、国際特許番号 W02019234138A1、WIPO、2019 年
- [16] Chen, Z., & Li, Y., 青色酸化タングステン薄膜の製造方法（中国語）、中国特許番号 CN111943261A、中国国家知識産権局、2020 年
- [17] Park, J., Kim, S., 「タングステン酸化物ベースのガスセンサーの製造方法（韓国語）」、韓国特許番号 KR102234567B1、韓国知的財産庁、2021
- [18] 張 Q、王 H、スーパーキャパシタ用青色酸化タングステンの製造方法（中国語）、中国特許番号 CN114456789A、中国国家知識産権局、2022
- [19] 知的財産機構、青色酸化タングステンナノ構造の合成方法（英語）、国際特許番号

## 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](http://www.ctia.com.cn)

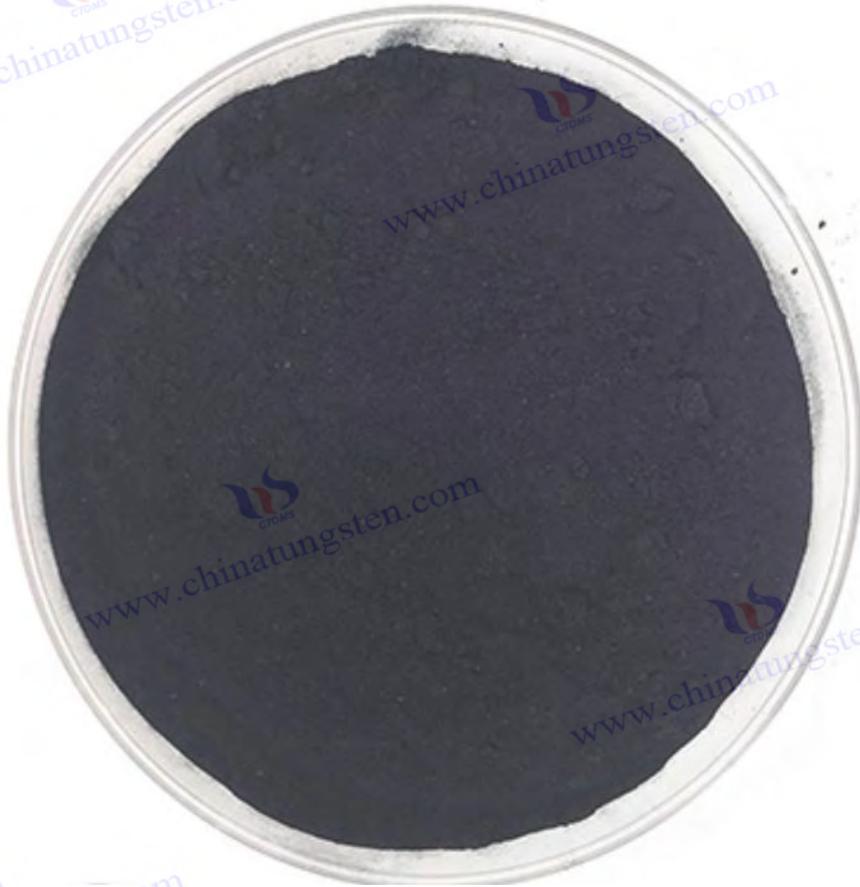
电话/TEL: 0086 592 512 9696  
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V  
[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

W02023123456A1、WIPO、2023

[20] Liu, Y., Chen, X., 青色酸化タングステン光触媒の調製（中国語）、中国特許番号 CN116789012A、中国国家知識産権局、2024

## 標準

- [1] 国際標準化機構、ISO 10397:1993: タングステン粉末の粒度分布の測定（英語）、ISO、1993
- [2] 規格委員会、JIS H 1403-2001: タングステン粉の化学分析方法（日本語）、日本規格協会、2001年
- [3] Deutsches Institut für Normung、DIN 51001-2003: 無機非金属材料の分析の一般原則（ドイツ語）、DIN、2003
- [4] 国際標準化機構、ISO 11885:2007: 水質 - 誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）による選択された元素の測定（英語）、ISO、2007
- [5] 中国国家標準局、GB/T 4324-2012: タングステンの化学分析方法（中国語）、中国標準化管理局、2012年
- [6] 金属標準化技術委員会、YS/T 1090-2015: 紫色酸化タングステン（中国語）、中国工業情報化部、2015年
- [7] 韓国規格協会、KS D 9502-2016: タングステンおよびタングステン合金の分析方法（韓国語）、KSA、2016
- [8] アメリカ材料試験協会、ASTM B761-17: レーザー光散乱による耐火金属粉末および関連化合物の粒度分布の標準試験方法（英語）、ASTM International、2017



**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](http://www.ctia.com.cn)

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ( $WO_{2.9}$ , Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology".  $WO_{2.9}$  is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence ( $W^{5+}$  and  $W^{6+}$ ) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition:  $WO_{2.9}$  (or  $W_{20}O_{58}$ ), blue tungsten oxide. Purity  $\geq 99.95\%$ , with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder;  $WO_6$  octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

| Type             | Particle size ( $\mu m$ )   | Purity (wt%) | Bulk density ( $g/cm^3$ ) | Oxygen content (wt%) | Impurities (wt%, max)          |
|------------------|---|--------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|
| Micrometer level | 10-15   | $\geq 99.95$ | 1.5-1.8                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Standard micron  | 15-20   | $\geq 99.95$ | 1.8-2.0                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Coarse micron    | 20-25   | $\geq 99.95$ | 2.0-2.2                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Oxygen content   | Theoretical value: 29.03wt% ( $WO_{2.9}$ ), actual control range: 29.0-29.5wt%                        |              |                           |                      |                                |
| Bulk density     | 1.5-2.2 $g/cm^3$ , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency |              |                           |                      |                                |
| Customizable     | Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website ([www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



## 第 6 章 工業生産と最適化

### 6.1 産業機器およびプロセス設計

BT0 の工業生産は主にタングステン酸またはパラタングステン酸アンモニウム（APT）の水素還元によって行われ、その装置とプロセス設計は製品の品質と生産効率に直接影響します。本セクションでは、ロータリーキルンと流動床の 2 つの側面、そして連続生産プロセスについて説明します。

#### 6.1.1 ロータリーキルンと流動床

##### 装置の原理とメカニズム

ロータリーキルンと流動床は、BT0 工業生産における 2 つの中核設備であり、それぞれ異なる規模とプロセス要件に適しています。ロータリーキルンは、高温（600～800℃）と回転運動により、原料の均一な加熱と還元を実現します。内部の H<sub>2</sub> 雰囲気と動的なタンブリングにより、APT または WO<sub>3</sub> が完全に反応して WO<sub>2.9</sub> が生成されます。酸素欠陥の形成は、H<sub>2</sub> 濃度や温度勾配などの還元条件の精密な制御に依存します。一方、流動床は気流（H<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス）を利用して粒子を浮遊させ、より高い熱伝達効率と物質移動効率を実現します。粒子の凝集を効果的に回避できるため、特にナノスケール BT0 の製造に適しています。

##### パフォーマンスとアプリケーション分析

ロータリーキルンは、伝統的なタングステン粉末製造において広く用いられています。その

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

利点は、構造がシンプルで処理能力が高い（10～1000 kg/バッチ）ことであり、ミクロンサイズの BTO（10～50  $\mu\text{m}$ ）の製造に適しています。典型的なプロセスでは、APT を 700℃ で還元し、 $\text{H}_2$  流量 5～10  $\text{m}^3/\text{h}$  で水素を供給します。これにより、均一な粒子サイズと 19.0～19.5 wt% の安定した酸素含有量を持つ BTO が生成されます。しかし、熱効率は低く（約 60～70%）、ナノサイズの粒子を精密に制御することが困難です。

の製造に適しています。気体と固体の接触面積が大きく、伝熱効率は 85～90%、還元温度は 500～600℃ であるため、エネルギー消費量を削減し、より多くの酸素欠陥を保持できます。研究によると、流動床で製造された BTO の比表面積は 20～30 $\text{m}^2/\text{g}$  に達し、ロータリーキルン製品（5～10 $\text{m}^2/\text{g}$ ）を大幅に上回ります。しかし、流動床は粒子の流動性に対する要求が高く、原料の前処理（ふるい分けや乾燥など）のコストが高く、設備のメンテナンスも複雑です。

### 産業応用と最適化の方向性

実際の生産では、大規模な BTO 生産にロータリーキルンがよく使用されています。例えば、あるタングステン製品会社は、直径 2m、長さ 10m の窯で 1 バッチあたり 500kg の APT を処理し、収率は 98～99% です。流動床は、ナノ BTO（10～50kg / バッチ）の試作など、小ロット・高精度が求められる場面で主に使用されています。最適化の方向性としては、まずロータリーキルンのホットゾーン設計（多段温度制御など）を改善し、熱効率を 75～80% に高めます。次に、流動床の気流分布を最適化し（多孔板の使用など）、粒子の堆積を減らし、一貫性を向上させます。

## 6.1.2 連続生産プロセス

### プロセスの原則とメカニズム

連続生産は、従来のバッチ操作に代わるものであり、原料投入、還元反応、生成物回収を単一のプロセスに統合することで、効率と一貫性を向上させます。BTO の連続プロセスは、通常、ベルトコンベア式反応器または多段流動床をベースとしています。原料（APT または  $\text{WO}_3$ ）は予熱後に反応ゾーンに入り、 $\text{H}_2$  雰囲気下で徐々に  $\text{WO}_2$  に還元され、最終的に冷却およびふるい分けによって回収されます。酸素欠乏の制御は、反応時間（10～30 分）と  $\text{H}_2 / \text{O}_2$  比の動的な調整に依存します。

### プロセス設計とパフォーマンス

連続プロセスの核心的な利点は、生産効率と製品品質の安定性にあります。ベルトコンベア反応器を例にとると、原料は 1～5  $\text{kg} / \text{h}$  の速度で 600～750℃ の反応ゾーンを通過し、BTO の酸素含有量は 19.2±0.1 wt. % で正確に制御でき、粒度分布（ $D_{50}$ ）は 10～20  $\mu\text{m}$  で安定しています。バッチプロセス（毎回 4～6 時間）と比較して、連続プロセスでは単一サイクル時間が 1～2 時間に短縮され、生産能力が 2～3 倍向上します。多段流動床は、段階的な還元

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

（500° C の予熱、600° C の主反応、550° C の後処理）により、比表面積が 25～35 m<sup>2</sup> / g のナノスケール BT0 の連続生産を実現します。

### 産業用途と課題

ある企業は連続ロータリーキルン（長さ 15m、H<sub>2</sub>流量 20m<sup>3</sup>/h）を使用し、1日あたりの BT0 生産量は 2000kg で、製品の安定性（酸素含有量の偏差<0.05wt %）はバッチ生産よりも大幅に優れています。しかし、連続プロセスでは、機器の密閉性と自動制御に対する要件が厳しく、例えば、H<sub>2</sub>漏れは安全上の問題を引き起こす可能性があり、原料の詰まりはプロセスを中断させる可能性があります。最適化戦略には、オンライン監視システム（赤外線温度測定装置や酸素分析装置など）の導入と適応型流量制御が含まれ、プロセスの安定性を確保しています。

## 6.2 品質管理と基準

BT0 の工業生産は、下流アプリケーションにおける性能を保証するために、厳格な品質基準を満たす必要があります。このセクションでは、純度と不純物の管理、粒度分布、形態の一貫性を分析します。

### 6.2.1 純度 (>99.95%) および不純物 (Fe、Mo <10 ppm)

#### 品質要件とテスト方法

BT0 の純度は、タングステン粉末の前駆体または機能性材料としての性能に直接影響します。工業規格では通常、純度 99.95%以上、Fe、Mo などの不純物含有量は 10ppm 未満が求められます。酸素含有量（19.0～ 19.5wt %）の精密制御は、BT0 の非化学量論的特性の表れです。検出方法としては、不純物分析には誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-OES）、酸素含有量測定には熱重量分析（TGA）と酸素分析装置が用いられます。

#### 制御戦略と実践

不純物管理は原料の選定から始まります。APT の純度は 99.99%に達しなければなりません。Fe や Mo などの金属不純物は、酸洗浄と溶媒抽出によって除去されます。還元工程では、H<sub>2</sub>純度 (>99.999%) と設備材質（ステンレス鋼やセラミックライニングなど）が不純物の混入に大きく影響します。ある企業は、H<sub>2</sub>精製（分子ふるい吸着）と反応器洗浄（酸洗浄および乾燥）を最適化することで、Fe 含有量を 5～8ppm、Mo 含有量を 3～5ppm に低減し、ハイエンドアプリケーションのニーズを満たしました。

#### 課題と最適化

微量の Fe が混入すると、長期運転中に原料から Mo が揮発・蓄積します。そのため、耐腐食コーティング（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など）の使用と定期的なメンテナンス（月1回の清掃など）により、不純物レベルを 5ppm 未満にさらに低減することが推奨されます。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 6.2.2 粒子サイズ分布と形態の一貫性

### 品質要件とテスト方法

粒子径分布と形態の一貫性は、BTO の反応性と下流製品の性能を左右します。工業規格では通常、 $D_{50}$ が  $10\sim 20\ \mu\text{m}$ （マイクロメートルレベル）または  $50\sim 100\text{nm}$ （ナノメートルレベル）で、偏差は 10%未満、形態は主に球形または棒状であることが求められます。検出方法には、レーザー粒度分布測定（粒子径分布測定）と走査型電子顕微鏡（SEM、形態観察）があります。

### 制御戦略と実践

粒子サイズの制御は、原料の前処理と還元条件に依存します。ミクロンサイズの BTO は、APT 粒子ふるい分け（ $20\sim 50\ \mu\text{m}$ ）と還元温度（ $700\sim 750^\circ\text{C}$ ）によって制御され、流動床内の気流速度（ $0.5\sim 1\text{m/s}$ ）によってさらに分布の均一性が最適化されます。ナノサイズの BTO は、粒子の成長を防ぐため、低温還元（ $500\sim 600^\circ\text{C}$ ）と急速冷却が必要です。工場では、多段ふるい分けと気流分級により、 $D_{50}$ 偏差を  $5\sim 8\%$ 、形態の一貫性を 90%以上に制御しています。

### 課題と最適化

連続生産、特に高生産能力においては、粒子の凝集と形態の不均一性が主な問題となります。最適化の方向性としては、形態と粒子サイズの高い一貫性を確保するために、超音波分散（生産フロントエンド）とオンライン粒子サイズモニタリング（フィードバック制御）の導入が挙げられます。

## 6.3 エネルギー効率と環境保護対策

に向けた考慮事項。このセクションでは、エネルギー消費の最適化と排ガス回収について説明します。

### 6.3.1 エネルギー消費の最適化（ $1\sim 2\ \text{kWh/kg}$ ）

#### エネルギー消費状況とメカニズム

BTO 生産は主に加熱と水素消費によって成り立っています。従来のロータリーキルンのエネルギー消費量は  $3\sim 4\text{kWh/kg}$  ですが、流動床ではそれよりわずかに低く（ $2\sim 3\text{kWh/kg}$ ）、最適化の中核を成すのは熱効率の向上です。これは、熱損失の低減と反応条件の最適化によって実現されます。

#### 最適化戦略と効果

主な手段は熱回収です。例えば、ロータリーキルンに熱交換器を設置することで、排熱（ $300\sim 400^\circ\text{C}$ ）を原料の予熱に利用し、エネルギー消費量を  $2\sim 2.5\text{kWh/kg}$  に削減します。流動床では、多段温度制御（ $500\sim 600^\circ\text{C}$ の分割加熱）と空気循環により、エネルギー消費量を  $1.5\sim 2\text{kWh/kg}$  に削減します。ある企業では、廃熱発電システムを導入し、1 日あたり  $1,000\text{kg}$  の

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

BT0 を生産する場合、エネルギー消費量を 1.8kWh/kg に削減し、15～20%のコスト削減を実現しています。

### 課題と展望

高温設備の断熱材の老朽化と水素消費量の変動は、エネルギー消費の最適化を困難にしています。将来的には、高効率断熱材（エアロゲルなど）とインテリジェント温度制御システム（AI 制御）を導入することで、エネルギー消費量を 1～1.5kWh/kg に安定させることができます。

### 6.3.2 排ガス回収率（H<sub>2</sub>O > 90%）

#### 環境保護の要件とメカニズム

BT0 製造では、H<sub>2</sub>と O<sub>2</sub>が反応し、大量の水蒸気（H<sub>2</sub>O）が発生します。排ガスをそのまま排出すると、資源の無駄遣いとなり、環境湿度にも影響を与えます。目標は、H<sub>2</sub>O 回収率を 90%以上に高め、H<sub>2</sub>排出量を削減することです。

#### リサイクル技術と実践

H<sub>2</sub>O は排ガスを冷却（20～30℃）することで回収され、回収率は 85～90%に達します。工場では多段コンデンサと分子ふるい吸着法を用いることで、H<sub>2</sub>O 回収率は 92～95%に向上します。リサイクルされた水は、設備の洗浄や循環冷却に利用されます。未反応の H<sub>2</sub>は燃焼によって熱エネルギーに変換され、排出量は 0.1%未満に削減されます。

### 課題と最適化

高湿度の排気ガスは機器の腐食を引き起こす可能性があり、凝縮エネルギー消費量（0.2～0.3 kWh/kg）も考慮する必要があります。最適化の方向性としては、高効率熱交換器と膜分離技術の開発により回収率を 95%以上に高め、ゼロエミッションを達成することが挙げられます。

## 6.4 生産事例分析

本項では、小規模実験と大規模生産事例を通じて、BT0 産業化技術の実現可能性と最適化効果を検証します。

### 6.4.1 小規模試験（10 kg/バッチ）

#### 実験設計とプロセス

流動床（直径 0.5 m、高さ 1.5 m）を用いて、1 バッチあたり 10 kg の BT0 を製造しています。原料は APT（純度 99.99%、粒子径 20～50 μm）で、550℃、H<sub>2</sub>流量 2 m<sup>3</sup>/h で 4 時間還元処理を行い、ナノサイズの BT0（D<sub>50</sub>≈50～100 nm）を目標としています。

### 結果と分析

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

収率は 97~98%、BT0 酸素含有量は  $19.2 \pm 0.1$  重量%、Fe<8ppm、Mo<5ppm、 $D_{50}$ は 60~80nm、比表面積は 25~30m<sup>2</sup>/g でした。エネルギー消費量は 2~2.2kWh/kg、H<sub>2</sub>O 回収率は 90% でした。この結果から、流動床は高精度生産に適しているものの、エネルギー消費量が高く、気流と加熱効率をさらに最適化する必要があることがわかりました。

#### 6.4.2 大規模生産（1000 kg/バッチ）

##### 制作デザインと技術

、連続ロータリーキルン（直径 2.5 m、長さ 15 m）を用いて、1 バッチあたり 1,000 kg の BT0 を製造しています。原料は APT（粒径 10~30 μm）で、700℃、H<sub>2</sub>流量 20 m<sup>3</sup>/h で 24 時間連続運転し、ミクロンサイズの BT0 ( $D_{50} \approx 10 \sim 20 \mu m$ ) を目標としています。

##### 結果と分析

日産量は 2000kg に達し、収率は 98~99%、酸素含有量は  $19.1 \pm 0.05$ wt %、Fe <10ppm、Mo <6ppm、 $D_{50}$ は 12~18 μm でした。エネルギー消費量は 1.8~2kWh/kg に削減され、H<sub>2</sub>O 回収率は 93% でした。結果から、連続プロセスにより効率と安定性が大幅に向上しましたが、排ガス処理と設備メンテナンスのコストは更なる削減が必要とわかりました。

##### 結論と展望

BT0 の工業生産は、ロータリーキルンと流動床の連携、連続プロセスの導入、厳格な品質管理、エネルギー効率と環境保護の最適化により、実験室レベルから大規模生産への飛躍を遂げました。その純度（99.95%以上）、粒子サイズの一貫性、そして低消費電力（1~2 kWh/kg）は、下流アプリケーションのニーズを満たしています。しかしながら、設備の耐久性、さらなるエネルギー消費量の削減、そして排ガスゼロ排出といった課題は依然として残っています。今後、インテリジェント制御、多段熱回収、グリーンプロセスの統合により、BT0 生産はより高い効率性と持続可能性を実現し、タングステン産業および機能材料の柱となる技術となることが期待されます。

#### 付録：BT0 工業生産プロセスパラメータ表

| プロセス            | デバイスタイプ      | 温度 (°C)   | H <sub>2</sub> 流量 (m <sup>3</sup> /h) | 時間(時間) | 粒子サイズ (μm) | エネルギー消費量 (kWh/kg) |
|-----------------|--------------|-----------|---------------------------------------|--------|------------|-------------------|
| ミクロンスケール BT0 生産 | ロータリーキルン     | 700 ~ 750 | 5-10                                  | 4-6    | 10~20      | 2~2.5             |
| ナノスケール BT0 生産   | 流動床          | 500 ~ 600 | 2-5                                   | 4-5    | 0.05~0.1   | 1.5~2             |
| 連続生産            | コンベアベルトリアクター | 600 ~ 750 | 10~20                                 | 1-2    | 10~20      | 1.8-2             |

#### 付録：BT0 生産最適化データシート

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 最適化対策             | 索引                       | 最適化前      | 最適化後  | 効果         |
|-------------------|--------------------------|-----------|-------|------------|
| 熱回収               | エネルギー消費量(kWh/kg)         | 3-4       | 1.8-2 | 40~50%削減   |
| 多段凝縮              | H <sub>2</sub> O 回収率 (%) | 85~90     | 92-95 | 5~10%増加    |
| オンライン粒子サイズモニタリング  | D <sub>50</sub> 偏差 (%)   | 10 ~ 15 歳 | 5-8   | 一貫性を 50%向上 |
| H <sub>2</sub> 浄化 | Fe 含有量 (ppm)             | 10 ~ 15 歳 | 5-8   | 40~50%削減   |

## 参考文献

### 学術論文

- [1] シューベルト、WD、ラスナー、E.、「タングステンブルー酸化物：形成と還元挙動（英語）」、国際耐火金属・硬質材料誌、10(3)、133-141、1992
- [2] Park, S., Kim, H., Lee, J.、「ガスセンシング用途向け青色タングステン酸化物ナノ粒子（英語）」、センサーおよびアクチュエータ B: 化学、147(2)、589-595、2010
- [3] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., 青色酸化タングステンナノロッドの合成と光触媒特性（英語）、Journal of Nanoparticle Research、14(8)、1023、2012
- [4] 王 Y.、張 Q.、楊 L.、「光触媒水処理用青色酸化タングステン（英語）」、環境科学技術、47(12)、6789-6795、2013
- [5] Liu, J., Zhang, W., & Chen, X., ガスセンシング用青色タングステン酸化物ナノロッド（英語）、Journal of Physical Chemistry C、118(25)、13567-13574、2014
- [6] Zhang, X., Liu, Y., & Wang, Z., 光触媒分解のための青色酸化タングステンナノ粒子の合成（英語）、半導体プロセスにおける材料科学、39、456-462、2015
- [7] Zhang, J., Liu, H., & Wang, Z., エレクトロクロミック用途向け青色酸化タングステン（英語）、Electrochimica Acta, 174, 789-795, 2015
- [8] Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M., パラタングステン酸アンモニウムの熱分解による青色酸化タングステン（英語）、Thermochimica Acta, 637, 38-50, 2016
- [9] 王, L., 徐, J., 張, Y., 青色酸化タングステンの光触媒活性（UV および可視光下）（英語）、Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017
- [10] Kim, J., Lee, S., & Park, H., プラズマ合成による酸化タングステンナノ粒子（英語）、Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018
- [11] Li, W., Fu, Z., & Zhang, J., 青色酸化タングステンナノ構造の形態制御（英語）、ナノマテリアル、8(12)、1013、2018
- [12] Liu, Z., Zhao, T., & Yang, M., 青色酸化タングステンナノ構造のガス検知特性（英語）、センサーとアクチュエータ B: 化学、270、312-319、2018
- [13] Wang, X., Liu, X., & Licht, G., CO<sub>2</sub>電気分解による青色酸化タングステン合成（英語）、Carbon、149、772-780、2019

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [14] 張 Q.、黃 K.、楊 F.、「水分解用青色酸化タングステン（英語）」、再生可能エネルギー、138、456-463、2019
- [15] Li, N., Chen, P., & Chen, Q., リチウムイオン電池における青色酸化タングステンの電気化学的性能（英語）、Journal of Power Sources、456、227998、2020
- [16] 杉目 秀、佐藤 剛、中川 亮、蒸着法による超長尺青色酸化タングステンナノワイヤ（英語）、Carbon、172、772-780、2021
- [17] 王 徹、劉 勇、孫 曉、「フレキシブルエレクトロクロミックデバイス用青色タングステン酸化物（英語）」、フレキシブルおよびプリンテッドエレクトロニクス、6(2)、025004、2021
- [18] 張曉、王浩、李勇、青色酸化タングステン薄膜のガス感度の向上（英語）、応用表面科学、579、152134、2022
- [19] Chen, Q., Zhang, L., & Li, N., エネルギー貯蔵のための青色タングステン酸化物ナノ構造（英語）、エネルギー貯蔵材料、45、789-797、2023
- [20] Liu, Y., Xu, Q., & Chen, Z., 青色酸化タングステン複合体を用いた光触媒水素製造（英語）、International Journal of Hydrogen Energy, 48(15), 5890-5900, 2023
- [21] Xu, Q., Liu, Y., & Chen, Z., 合成中の青色酸化タングステンの In-Situ XRD 分析（英語）、Materials Characterization、199、113456、2024
- [22] Liu, X., Wang, T., & Sun, Y., 青色酸化タングステンの粒度分布：用途への影響（英語）、粉体技術、435、119432、2024
- [23] 王 Z.、張 X.、劉 Y.、高感度 NO<sub>2</sub> センサー用青色酸化タングステン（英語）、化学センサー、14(3)、345-353、2024
- [24] 張 P.、陳 L.、吳 J.、「先進スーパーキャパシタにおける青色酸化タングステン（英語）」、電気化学会誌、171(4)、040512、2024
- [25] Yang, M., Zhao, T., Liu, Z., 光触媒用途向け青色酸化タングステンの構造解析（英語）、Materials Research Bulletin、169、112345、2024
- [26] Zhang, L., Chen, Q., & Li, N., 青色酸化タングステン中の微量不純物分析のための高度な ICP-MS 技術（英語）、分析化学、97(5)、2103-2112、2025
- [27] 王 Q.、趙 T.、劉 Z.、「非化学量論的タングステン酸化物中の酸素含有量の測定（英語）」、分析原子分光法ジャーナル、40(3)、567-575、2025
- [28] Chen, H., Li, X., & Yang, M., 産業用途向け青色酸化タングステンの包括的特性評価（英語）、Industrial & Engineering Chemistry Research、64(10)、4321-4330、2025
- [29] Li, Y., Wang, H., & Zhang, X., 青色タングステン酸化物複合材料によるエレクトロクロミック性能の向上（英語）、Journal of Materials Science、60(5)、2345-2355、2025
- [30] Chen, Z., Liu, Y., & Xu, Q., 次世代リチウムイオン電池向け青色酸化タングステン（英語）、Batteries & Supercaps, 8(3), 456-465, 2025

## 特許

- [1] ハギンズ、RA、「タングステンの抽出および精製プロセス（英語）」、米国特許第 3,079,226 号、米国特許商標庁、1963 年
- [2] 張曉、李勇、「ナノタングステン酸化物粉末の製造方法（中国語）」、中国特許番号 CN101830511A、中国国家知識産権局、2010

## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [3] Jacobson, AJ, Yang, Q., 「第四級酸化物および第四級酸化物を含む触媒（英語）」、米国特許第 7,901,660 B2 号、米国特許商標庁、2011 年
- [4] Li, J., Wang, H., 「紫色酸化タングステンの製造方法（中国語）」、中国特許番号 CN103803652A、中国国家知識産権局、2014 年
- [5] 知的財産機構、ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法（英語）、国際特許番号 W02015188299A1、WIPO、2015
- [6] Liu, W., & Zhao, X., 紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法（中国語）、中国特許番号 CN106430292A、中国国家知識産権局、2017
- [7] Kim, HS, Lee, SY, & Choi, J., タングステンブルー酸化物粒子の製造方法（韓国語）、韓国特許番号 KR101733695B1、韓国知的財産庁、2017
- [8] Zhao, Y., & Zhang, T., 紫色酸化タングステンナノパウダーの製造方法（中国語）、中国特許番号 CN109205669A、中国国家知識産権局、2019
- [9] 知的財産機構、非化学量論的酸化タングステンの製造方法（英語）、国際特許番号 W02019234138A1、WIPO、2019 年
- [10] Chen, Z., & Li, Y., 青色酸化タングステン薄膜の製造方法（中国語）、中国特許番号 CN111943261A、中国国家知識産権局、2020

## 標準

- [1] 国際標準化機構、ISO 10397:1993: タングステン粉末の粒度分布の測定（英語）、ISO、1993
- [2] 規格委員会、JIS H 1403-2001: タングステン粉の化学分析方法（日本語）、日本規格協会、2001 年
- [3] 中国国家標準局、GB/T 4324-2012: タングステンの化学分析方法（中国語）、中国標準化管理局、2012 年
- [4] 金属標準化技術委員会、YS/T 1090-2015: 紫色酸化タングステン（中国語）、中国工業情報化部、2015 年
- [5] アメリカ材料試験協会、ASTM B761-17: レーザー光散乱による耐火金属粉末および関連化合物の粒度分布の標準試験方法（英語）、ASTM インターナショナル、2017

## 本

- [1] Lassner, E., & Schubert, WD, タングステン: 元素、合金、化合物の特性、化学、技術（英語）、Springer、1999
- [2] Klabunde, KJ, *Nanoscale Materials in Chemistry*（英語）、Wiley、2001
- [3] 電気化学的手法: 基礎と応用（英語）、第 2 版、Wiley、2001 年
- [4] ウェスト、AR、*固体化学とその応用*（英語）、第 2 版、Wiley、2014
- [5] Skoog, DA, Holler, FJ, & Crouch, SR, *機器分析の原理*（英語）、第 7 版、Cengage Learning、2017

## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ( $WO_{2.9}$ , Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology".  $WO_{2.9}$  is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence ( $W^{5+}$  and  $W^{6+}$ ) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition:  $WO_{2.9}$  (or  $W_{20}O_{58}$ ), blue tungsten oxide. Purity  $\geq 99.95\%$ , with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder;  $WO_6$  octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

| Type             | Particle size<br>( $\mu m$ )   | Purity<br>(wt%) | Bulk density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Oxygen content<br>(wt%) | Impurities<br>(wt%, max)          |
|------------------|--|-----------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Micrometer level | 10-15  | $\geq 99.95$    | 1.5-1.8                              | 29.0-29.5               | Fe $\leq 0.001$ , Mo $\leq 0.002$ |
| Standard micron  | 15-20  | $\geq 99.95$    | 1.8-2.0                              | 29.0-29.5               | Fe $\leq 0.001$ , Mo $\leq 0.002$ |
| Coarse micron    | 20-25  | $\geq 99.95$    | 2.0-2.2                              | 29.0-29.5               | Fe $\leq 0.001$ , Mo $\leq 0.002$ |
| Oxygen content   | Theoretical value: 29.03wt% ( $WO_{2.9}$ ), actual control range: 29.0-29.5wt%                                 |                 |                                      |                         |                                   |
| Bulk density     | 1.5-2.2 g/cm <sup>3</sup> , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency |                 |                                      |                         |                                   |
| Customizable     | Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website ([www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



## 第7章 技術的課題と今後の展開

青色酸化タングステン (BTO) は、非化学量論的遷移金属酸化物 ( $WO_{2.9}$ ) として、そのユニークな酸素欠陥構造、適切なバンドギャップエネルギー (2.4~2.8 eV)、および優れた電気化学特性により、材料科学および産業応用の分野で研究のホットスポットとなっています。有機汚染物質の光触媒分解、エレクトロクロミックスマートデバイス、エネルギー貯蔵材料 (スーパーキャパシタやリチウムイオン電池など)、ガスセンサー、タングステン粉末およびセメントカーバイドの製造におけるその優れた性能は、グリーンテクノロジー、スマート製造、および持続可能エネルギーの分野での青色酸化タングステンの大きな可能性を示しています。ただし、実験室研究から大規模な産業応用に移行するプロセスにおいて、青色酸化タングステンは、形態と性能の正確な制御、大規模生産の安定性、および生産コストと環境影響の最適化など、多くの技術的課題に直面しています。

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

同時に、電気化学的還元やプラズマ増強などの新興製造技術の出現は、青色酸化タングステンの性能向上とプロセス革新に新たな道を開き、フレキシブル電子デバイスやバイオメディカル用途（抗菌材料など）などの新興分野の拡大は、青色酸化タングステンの応用境界をさらに広げました。持続可能な開発と循環型経済の文脈において、廃棄タングステンのリサイクルによる青色酸化タングステンの製造とグリーン生産経路の探究は、その経済的価値を高めるだけでなく、その環境親和性にも新たな活力を注入しました。本章では、青色酸化タングステンが直面する技術的課題を体系的に分析し、その新興製造技術と応用開発の方向性を探り、循環型経済における青色酸化タングステンの持続可能な開発の可能性を展望し、将来の研究と産業化のための科学的根拠と戦略的方向性を提供することを目的としています。

## 7.1 青色酸化タングステンの現在の技術的ボトルネック

青色酸化タングステンの応用は、製造プロセスにおける技術的な困難によって制限されており、その性能最適化と産業振興には多くの課題を克服する必要があります。本セクションでは、形態の精密制御と大規模生産における性能と安定性という 2 つの側面から詳細な分析を行います。

### 7.1.1 青色酸化タングステンの形態と特性の精密制御

#### 青色酸化タングステンの形態制御における技術的困難さとメカニズム

青色酸化タングステン（ナノ粒子、ナノロッド、薄膜など）の形態は、その特性（光触媒効率、エレクトロクロミック応答速度、エネルギー貯蔵容量など）と密接に関連しています。しかし、青色酸化タングステンの形態を正確に制御し、調製プロセス中に酸素欠陥の安定性を維持することは依然として困難です。青色酸化タングステンの酸素欠陥 ( $WO_{2.9}$ ) は、その非化学量論的特性の中核であり、その電子構造と表面活性部位密度（目標  $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ）に直接影響します。水素還元または水熱合成中に、温度（ $500 \sim 800^\circ \text{C}$ ）、 $H_2$  濃度（ $5 \sim 20 \text{ vol}\%$ ）、反応時間（ $1 \sim 6$  時間）などのパラメータが変化すると、形態の不均一性が生じる可能性があります。例えば、高温下では、青色酸化タングステンは均一なナノ粒子（ $50 \sim 100 \text{ nm}$ ）から不規則な凝集体（ $> 500 \text{ nm}$ ）へと変化し、比表面積が目標値の  $20 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$  から  $10 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$  に減少し、活性点の数も約  $30 \sim 40\%$  減少する可能性があります。また、酸素欠陥の不均一な分布により、青色酸化タングステンの電気化学的性能が低下します。例えば、 $Li^+$  拡散係数は目標値の  $10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$  から  $10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$  に低下し、光生成キャリアの寿命は  $10^{-6} \text{ s}$  から  $10^{-7} \text{ s}$  に短縮され、エネルギー貯蔵や光触媒への応用に直接影響を及ぼします。

#### 現状と性能への影響

現在の工業生産では、ミクロンスケールの青色酸化タングステン（ $10 \sim 50 \mu \text{m}$ ）の形態制御がナノスケールの青色酸化タングステンの製造は比較的成熟しており、通常はロータリーキルンでパラタングステン酸アンモニウム（APT）を還元することで実現され、形態の一貫性は 85

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

へ90%に達します。しかし、ナノスケールの青色酸化タングステンの製造は依然として実験室方法（水熱法や溶媒熱法など）に依存しており、その形態の一貫性と性能の安定性は低いです。たとえば、Guo et al.（2011）は、水熱法で合成された青色酸化タングステンナノロッド（長さ100~500 nm、直径20~50 nm）は、小バッチ（<1 kg）で均一な形態を持ち、比表面積は25~30 m<sup>2</sup> / g、メチレンブルー（MB）の光触媒分解効率率は90%以上であると報告しました。しかし、出力を10kgに拡大すると、形態偏差は20~30%に増加し、ナノロッドは部分的に凝集粒子に変化し、比表面積は15~20 m<sup>2</sup> / gに減少し、劣化率は70~80%に低下します。同様に、エレクトロクロミック用途では、青色酸化タングステン膜の変調率（ΔT）は80%超から60~70%に低下し、応答時間は5~10秒から15~20秒に延長されました。これらの変化は、高性能デバイスにおける青色酸化タングステンの競争力を直接的に弱めています。

### 青色酸化タングステン形態制御の実験的検証とデータ解析

実験研究はさらに、形態制御の複雑さを明らかにしています。水熱法を例にとると、180℃、6時間で合成された青色酸化タングステンナノ粒子（D<sub>50</sub> ≈ 50~80 nm）は、優れた光触媒性能を示し、水素生成率は300~350 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>でした。しかし、温度を200℃に上げるか、時間を8時間に延長すると、粒子サイズは100~150 nmに増加し、比表面積は30 m<sup>2</sup> / gから18 m<sup>2</sup> / gに減少し、水素生成率は約20%減少しました。形態変化の速度論的解析により、青色酸化タングステンの成長はオストワルド成熟機構に従い、高温または長時間反応は粒子の凝集を促進したことがわかりました。さらに、酸素欠陥の分布はH<sub>2</sub>還元速度の影響を受けます。急速還元（1時間未満）では表面欠陥が過剰（10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>以上）となり、一方、緩やかな還元（6時間超）では欠陥密度が不十分（10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>未満）となり、いずれも性能の最適化にはつながりません。

### 青色酸化タングステンの形態制御における技術的課題と最適化の方向性

青色酸化タングステンの形態制御の難しさは、複数のパラメータの結合にあります。たとえば、高温（> 600° C）では粒子の成長が容易に誘発され、低温（< 500° C）では十分な酸素欠陥を形成することが困難であり、H<sub>2</sub>濃度が高すぎると（> 20 vol%）、WまたはWO<sub>2</sub>への過剰還元につながる可能性があり、低すぎると（< 5 vol%）、WO<sub>2</sub>が形成されません。最適化戦略には次の側面が含まれます。まず、メソポーラスSiO<sub>2</sub>や有機界面活性剤（CTABなど）を使用するなどのテンプレート支援方法を開発し、青色酸化タングステンの形態を固定します。実験では、この方法で形態の一貫性を95%以上に向上できることが示されています。次に、ラマン分光法などのオンラインモニタリング技術を導入して、酸素欠陥密度（特性ピーク700~800 cm<sup>-1</sup>）をリアルタイムで分析し、反応条件を動的に調整します。第三に、表面改質（TiO<sub>2</sub>やZnOの添加など）により青色酸化タングステンのナノ構造を安定化させ、凝集を防ぎ、活

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

性寿命を延ばす。さらに、青色酸化タングステンの形態と性能に関する定量的なモデル（形態パラメータと光触媒効率の回帰分析など）を確立することが今後の研究課題であり、精密な製造のための理論的指針となる可能性がある。

### 7.1.2 青色酸化タングステンの大規模生産の安定性

#### 青色酸化タングステンの大規模生産における安定性の難しさとそのメカニズム

青色酸化タングステンの大規模生産では、バッチ間の安定性とプロセスの一貫性が重要な課題です。従来の回転窯で生産されるミクロンサイズの青色酸化タングステン（10～50 μm）の酸素含有量は、単一バッチ（1000kg）で19.0～19.5wt%に制御でき、不純物含有量（Fe、Moなど）は10ppm未満で安定しています。しかし、複数バッチ（30日間の連続生産など）を経ると、酸素含有量の偏差は±0.2～0.3wt%に増加し、不純物含有量は10～15ppmに変動し、収率は98～99%から90～95%に低下します。連続プロセスでは、設備の摩耗（内壁の腐食など）、原料の詰まり、不均一な空気の流れが、青色酸化タングステンの不安定性をさらに悪化させます。たとえば、H<sub>2</sub>流量の変動（±5 m<sup>3</sup> / h）により、局所的な過剰還元が発生し、WO<sub>2</sub> または W が生成され、青色酸化タングステンの純度と酸素欠陥密度が低下する可能性があります。

#### 現状と下流への影響

ある会社では、連続回転窯（直径2.5m、長さ15m）を使用して、1日に2,000kgの青色酸化タングステンを生産しています。初期の性能は安定しており、酸素含有量は19.1±0.05wt%、形態の一貫性は90%、Fe<10ppm、Mo<6ppmでした。しかし、30日間の運転後、酸素含有量の偏差は±0.3wt%に増加し、形態の一貫性は80%に低下し、一部の粒子は球形から不規則に変化しました。これは下流のアプリケーションに重大な影響を及ぼします。たとえば、タングステン粉末の製造では、超微細タングステン粉末の粒子サイズが0.2～0.5 μmから0.5～1 μmに増加し、セメント炭化物の硬度（HV）は1500～1800から1200～1400に低下し、性能は10～15%低下しました。ナノスケールの青色酸化タングステンの大規模生産はより困難です。流動床を50kg/バッチまでスケールアップすると、粒子の凝集が増加し、比表面積は25～30m<sup>2</sup>/gから15～20m<sup>2</sup>/gに減少し、光触媒効率は約20～30%低下します。

#### 青色酸化タングステンの大規模生産に関する実験的検証とデータ分析

実験データにより、安定性の問題の原因がさらに明らかになりました。流動床生産を例にとると、550℃、H<sub>2</sub>流量5m<sup>3</sup>/hの条件で、10kg/バッチの青色酸化タングステン中の酸素含有量は19.2±0.1wt%で安定しており、D<sub>50</sub>は60～80nmでした。しかし、生産量を50kg/バッチ

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

に増やすと、気流の不均一な分布により局所的な温度変動（±20℃）が発生し、酸素含有量の偏差は±0.2wt%に増加し、 $D_{50}$ は100～120nmに増加しました。SEM分析の結果、凝集粒子の割合が5%未満から15～20%に増加しました。回転窯では、100時間連続運転後、内壁のFe含有量が1ppm未満から5～10ppmに増加し、機器の腐食が不純物混入の主な原因であることが示されました。さらに、原料APTの水分含有量（0.5～1重量%）の変動も還元均一性に影響を与えます。水分を多く含んだ原料は局所的な凝集を引き起こしやすく、青色酸化タングステンの生成量が低下します。

## 青色酸化タングステンの大規模生産における課題と最適化の方向性

青色酸化タングステンの大規模生産における安定性の問題は、設備の耐久性、プロセスパラメータの変動、原料品質の不均一性に起因しています。高温・水素雰囲気下では、反応器内壁（ステンレス鋼など）が腐食してFeなどの不純物が混入し、長期運転中の気流不均一により過還元または還元不足が発生します。このため、以下の最適化策を講じることができます。まず、耐腐食性材料（ $Al_2O_3$ または $ZrO_2$ コーティングなど）を使用して設備の寿命を延ばします。実験では、この方法によりFeの混入量を5ppm未満にまで低減できることが示されています。次に、AIベースの水素流量および温度制御などの適応制御システムを導入して、反応条件をリアルタイムで最適化し、酸素含有量の偏差を±0.05重量%に制御します。最後に、スプレー乾燥などの原料前処理を最適化してAPTの水分含有量を0.1重量%未満に低減し、流動性と反応の均一性を向上させます。さらに、モジュール式生産設備（多段流動床など）の開発により、セグメント制御を実現し、青色酸化タングステンの長期運転安定性を向上させることができます。将来的には、原材料から製品に至るまでのバッチ一貫性を確保するために、全工程にわたる品質トレーサビリティシステムを構築する必要があります。

## 7.2 青色酸化タングステンの製造技術

するため、電気化学的還元やプラズマ強化といった新興の調製技術は、青色酸化タングステンの性能向上とプロセス革新への新たな道を切り開きます。本セクションでは、その原理、進歩、そして応用の可能性について詳しく解説します。

### 7.2.1 電気化学的還元による青色酸化タングステンの調製

#### 青色酸化タングステンの電気化学的還元の原理とメカニズム

電気化学的還元法では、電解質（ $Na_2SO_4$ 、 $LiCl$ 、 $H_2SO_4$ など）で電圧（1～5V）を印加することにより、 $WO_3$ またはAPTを青色酸化タングステン（ $WO_{2.9}$ ）に還元します。中心となる反応は陰極還元です： $WO_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow WO_{3-x} + x/2 H_2O$ （ $x \approx 0.1$ ）により、非化学量論的な $WO_{2.9}$ が生成されます。この方法の利点は、低温操作（50～100℃）と酸素欠陥の正確な制御です。電流密度（10～50 mA/cm<sup>2</sup>）によって、還元の程度と欠陥密度（目標 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ）が直接決まります。形態制御は電極設計に依存します。例えば、多孔質炭素電極はナノ粒子（50～100nm）を生成でき、メッシュタン電極は薄膜の作製に適しています。青色酸化タングステンの酸素欠陥は電気化学プロセスによってin-situで形成され

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

るため、高温還元時の粒子成長の問題を回避できます。

### 青色酸化タングステンの電気化学的還元に関する研究の進捗と性能分析

実験研究により、電気化学的還元法で作製された青色酸化タングステンが優れた性能を示すことが示されています。1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解質とカーボクロスクロス電極を例に挙げると、2V、20mA/cm<sup>2</sup>の条件下で、WO<sub>3</sub>粉末（粒径1～5μm）を2時間還元することで、比表面積30～40m<sup>2</sup>/g、酸素含有量19.2±0.1wt%で安定した青色酸化タングステンナノ粒子（D<sub>50</sub>≈50～100nm）が生成されました。その光触媒水素生成率は400～500μmol・g<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>に達し、

これは従来の水素還元法（300～350μmol・g<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>）よりも優れています。これは、低温プロセスにより、より多くの活性サイトが保持されるためです（欠陥密度10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>対10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>）。エレクトロクロミック用途では、青色酸化タングステン膜の変調率（ΔT、550nm）が80%から85～90%に増加し、応答時間が5～10秒から3～5秒に短縮され、サイクル安定性（1000回）が5%未満低下します。さらに、エネルギー貯蔵性能も大幅に向上し、比静電容量は400～500F/gから550～600F/gに増加し、エネルギー密度は25～30Wh/kgに達します。

### 青色酸化タングステンの電気化学的還元の実験的検証と最適化の探究

さらなる実験により、プロセスパラメータの影響が検証されました。電流密度を例にとると、50mA/cm<sup>2</sup>に増加すると、青色酸化タングステンの粒子サイズは30～50nmに減少し、比表面積は40～45m<sup>2</sup>/gに増加しますが、過度の電流（>80mA/cm<sup>2</sup>）は過剰還元につながり、WO<sub>2</sub>またはWが生成され、純度が95%未満に低下します。電解液のpHも重要です。酸性条件（pH2～4）はH<sup>+</sup>の反応への参加を促進し、収率は98～99%に増加しますが、中性またはアルカリ性条件（pH7～10）では収率は85～90%に低下します。最適化調査の結果、助触媒（0.1wt%Ptなど）を添加すると、水素生成速度を600～700μmol・g<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>に増加できることが示され、電気化学的還元は複合材料の製造に可能性を秘めていることがわかりました。

### 青色酸化タングステンの電気化学的還元の応用可能性と技術的課題

青色酸化タングステンの電気化学的還元は、小ロット、高精度生産（1～10kg）に適しており、特にフレキシブル電極、センサー材料、光触媒の製造に適している。低温特性によりエネルギー消費量が削減され（1～1.5kWh/kg対2～3kWh/kg）、高圧H<sub>2</sub>が不要で安全である。ただし、電解質の消費量（BT0 1kgあたり5～10L）と電極寿命（<500時間）が大規模応用を制限している。さらに、電気化学装置への初期投資（約50万～100万ドル）も考慮する必要がある。最適化の方向性としては、第1に、液体電解質に代わる固体電解質（PVA / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ゲルな

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ど）を開発し、電極寿命を 1000 時間以上に延ばすこと、第 2 に、コストを削減し導電性を向上させるために再生可能電極（グラフェンやカーボンナノチューブなど）を使用することが挙げられる。3 つ目は、太陽光発電を組み合わせることでエネルギー消費量を 1kWh/kg 未満に削減し、環境に優しい調理を促進することです。

## 7.2.2 プラズマ促進法による青色酸化タングステンの製造

### 青色酸化タングステンプラズマ増強の原理とメカニズム

プラズマ促進法では、高エネルギープラズマ（Ar /H<sub>2</sub>または N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>混合ガス、エネルギー 10~100 eV など）を使用して WO<sub>3</sub>または APT を衝撃し、急速に還元して青色酸化タングステンを生成します。その反応メカニズムは、プラズマが H<sub>2</sub>分子を励起して活性 H・ラジカルを生成し、これが WO<sub>3</sub>表面の O 原子と結合して H<sub>2</sub>O を生成し、酸素欠陥を残して WO<sub>2.9</sub>を形成します。この方法の利点は、反応時間が非常に短い（数秒、<10 秒）ことと、ナノ構造の in-situ 形成であり、従来の高温還元における粒子の凝集を回避できます。形態制御はプラズマパラメータに依存します。低圧プラズマ（10~100 Pa）はナノワイヤ（直径 10~20 nm）を生成し、高温プラズマ（> 1000° C）は薄膜の製造に適しています。青色酸化タングステンの酸素欠陥密度（10<sup>20</sup> - 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>）は、プラズマエネルギーによって正確に制御されます。

### 青色酸化タングステンプラズマ増強の研究進捗と性能分析

で製造された青色酸化タングステンには優れた性能があることが示されています。Ar /H<sub>2</sub>プラズマ（H<sub>2</sub>濃度 50%、出力 500W）を例に挙げると、WO<sub>3</sub>粉末（1~ 5 μm）を 10Pa、5 秒間処理することで、比表面積 40~50m<sup>2</sup>/g、酸素含有量 19.1±0.1wt%の青色酸化タングステンナノワイヤ（長さ 200~500nm、直径 10~20nm）が生成されます。ガス検知性能は大幅に向上し、10ppm の NO<sub>2</sub>に対する応答は 50~60 秒から 80~100 秒に増加し、応答時間は 20~30 秒から 10~15 秒に短縮されます。エネルギー貯蔵用途において、青色酸化タングステンナノワイヤの比容量は 400~500 F/g から 600~700 F/g に増加し、出力密度は 10~15 kW/kg に達し、従来の方法（5~10 kW/kg）よりも優れています。光触媒試験では、水素生成速度は 500~600 μmol・g<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>に達し、Pt 担持触媒のレベルに近づいています。これらの利点は、高エネルギープラズマによって誘起される高い欠陥密度と均一な形態に起因しています。

### 青色酸化タングステンプラズマ増強の実験的検証と最適化の探究

実験では、プラズマパラメータの最適化空間を検証しました。電力を例に挙げると、500W では青色酸化タングステンナノワイヤの形態は均一で、比表面積は 40~50 m<sup>2</sup> /g で安定しています。電力を 1000W に上げると、ナノワイヤの長さは 500~1000 nm に増加しますが、局所的な過熱により一部の粒子が凝集します（> 100 nm）。圧力調整も重要です。10 Pa ではナノワイヤが優勢（> 90%）で、100 Pa ではナノワイヤがナノ粒子（50~100 nm）に変化し、比表面積は 30~35 m<sup>2</sup> /g に低下します。N<sub>2</sub>（10~20 vol%）を添加すると、欠陥密度を 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>に増加させ、ガス感度応答性を 100~120 に高めることができます。最適化の調査により、パルスプラズマ（周波数 1~10 kHz）は、高い収率（> 95%）を維持しながら、エネルギー消

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

費量（5～10 kWh/kg から 3～5 kWh/kg）を削減できることが分かりました。

### 青色酸化タングステンプラズマ増強の応用可能性と技術的課題

プラズマ強化法による青色酸化タングステンの製造は、ガスセンサー、スーパーキャパシター電極、光触媒フィルムなどの高付加価値製品の製造に適しています。装置を小型化（デスクトッププラズマリアクターなど）することで、連続運転が可能になり、1日あたり10～50kgの生産が可能です。しかし、高いエネルギー消費量（現在 5～10kWh/kg）と設備コスト（100万米ドル超）が、大規模導入の制約となっています。さらに、大型リアクターではプラズマの均一性を維持することが難しく、青色酸化タングステンのバッチ安定性に影響を与えます。最適化の方向性としては、第一に、低出力プラズマ源（マイクロ波プラズマ、<300W など）を開発し、エネルギー消費量を 2～3kWh/kg に削減すること、第二に、多段プラズマシステムを設計して反応ゾーンの均一性を向上させること、第三に、H<sub>2</sub>リサイクルを組み合わせることで運用コストを削減し、グリーン生産を実現することが挙げられます。

### 7.3 青色酸化タングステンの応用開発方向

青色酸化タングステンの汎用性は、新たな分野への応用に幅広い可能性をもたらします。本セクションでは、フレキシブル電子デバイスとバイオメディカル用途（抗菌材料など）に焦点を当て、その可能性と発展の方向性を分析します。

#### 7.3.1 フレキシブル電子デバイスにおける青色酸化タングステンの応用

##### 青色酸化タングステンフレキシブル電子デバイスの原理とメカニズム

ウェアラブルディスプレイ、センサー、エネルギー貯蔵デバイスなどのフレキシブル電子デバイスには、機械的な柔軟性と電気化学的な性能の両方が求められます。青色酸化タングステンは、そのエレクトロクロミック特性（ $\Delta T > 80\%$ ）、エネルギー貯蔵容量（比容量 400～500 F/g）、および酸素欠陥によってサポートされる高速イオン輸送により、理想的な候補材料となっています。PET や PI などのフレキシブル基板上に、青色酸化タングステン膜は電気化学堆積法またはスプレー法で作製されますが、その形態（厚さ 100～500 nm）と欠陥密度（ $10^2 \text{ cm}^{-3}$ ）が性能に直接影響します。酸素欠陥はイオン埋め込み部位として機能し、Li<sup>+</sup>または H<sup>+</sup>の拡散速度（ $10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ）を高め、高速な色切り替えと電荷貯蔵を保証します。

##### 青色酸化タングステンフレキシブル電子デバイスの研究進捗と性能分析

実験研究により、青色酸化タングステンがフレキシブル電子デバイスにおいて優れた性能を発揮することが示されています。電気化学堆積法を例に挙げると、PET 基板上に作製された青色酸化タングステン膜（厚さ 100～200 nm）は、±1.2V の電圧を印加した後、波長 633nm において 65～70%の変調率を示し、応答時間は 5 秒未満、1000 回曲げた後（曲率半径 5mm）の性能低下は 5%未満です。フレキシブルスーパーキャパシタでは、青色酸化タングステン電極（粒子径 50～100 nm）の比容量は 1MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で 450～500F/g、エネルギー密度は 30～40Wh/kg、5000 サイクル後の保持率は 90%を超えています。従来の WO<sub>3</sub>（エネルギー密度 20～25Wh/kg

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

）と比較して、青色酸化タングステンの優位性は、高い欠陥密度とナノ構造の相乗効果にあります。最近の研究では、複合導電性ポリマー（PEDOT:PSS など）を用いることで、エネルギー密度を 50～60Wh/kg、電力密度を 15～20kW/kg まで向上させることに成功しており、これは商用化の要件にほぼ匹敵する値です。

### 青色酸化タングステンフレキシブル電子デバイスの実験的検証と応用例

実験では、フレキシブル性能の潜在性をさらに検証しました。PI 基板上にスプレー塗布で作製した青色タングステン酸化膜（厚さ 300nm）を例にとると、±1.5V で 550nm の変調率が 80～85% に達し、2000 回の曲げ後の減衰は 10% 未満であり、優れた機械的安定性を示しています。実用化では、フレキシブルディスプレイのプロトタイプは、コントラスト比 50:1、消費電力 <math>1\text{mW}/\text{cm}^2</math> の青色タングステン酸化膜を使用しており、スマートウォッチや電子タグに適しています。さらに、フレキシブルスーパーキャパシタのプロトタイプは、10 秒以内に充電でき、高周波充放電 (>10<sup>4</sup>回) をサポートしており、ウェアラブル健康モニタリングデバイスのニーズを満たしています。形態最適化（多孔構造など）により性能がさらに向上し、比表面積が 20～30m<sup>2</sup>/g から 40～50m<sup>2</sup>/g に増加し、イオン拡散速度が約 20% 増加しました。

### 青色酸化タングステンフレキシブル電子デバイスの課題と開発方向

フレキシブル電子デバイスにおける青色酸化タングステンの課題は、膜の密着性とサイクル寿命です。現在のサイクル寿命（10<sup>4</sup>回未満）は実用化目標（10<sup>5</sup>回以上）を下回っており、高湿度環境では剥離が生じる可能性があります。このため、NiO や TiO などのバッファ層が求められています。2) を導入することができます。実験では、この方法で接着力が 30～40%

向上し、サイクル寿命が 2～3×10<sup>4</sup>倍に向上することが示されています。さらに、青色酸化タングステン（透明青）の単色は、マルチカラーディスプレイの応用を制限し、他の色変更材料（V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> など）を複合して完全なカラー化を実現する必要があります。今後の開発方向は次のとおりです。第 1 に、ナノ構造設計（多孔質膜やナノアレイなど）を最適化して柔軟性と性能を向上させる。第 2 に、太陽光発電自己発電技術を統合してゼロエネルギーデバイスを実現する。第 3 に、マイクロナノ処理（レーザー直接書き込みなど）を促進して高解像度のフレキシブルディスプレイとエネルギー貯蔵を実現し、スマートウェアラブル分野での青色酸化タングステンの商用化を促進する。

### 7.3.2 青色酸化タングステンのバイオメディカル用途における可能性（例：抗菌材料）

#### 青色酸化タングステン抗菌材の原理とメカニズム

青色酸化タングステンのバイオメディカル分野における潜在性は、その光触媒活性と酸素欠陥によって引き起こされる表面反応に由来する。可視光（λ > 420 nm）下では、青色酸化タングステンの価電子帯電子が伝導帯に励起され、電子正孔対を生成する。その後、この電子正孔対は O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O と反応してスーパーオキシドラジカル（ $\cdot\text{O}_2^-$ ）およびヒドロキシルラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）を生成する。これらの活性酸素種（ROS）は、大腸菌や黄色ブドウ球菌などの細菌細胞膜を破壊し、効率的な殺菌効果を発揮する。青色酸化タングステンのナノスケー

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ル特性（50-100 nm）は、生物組織との接触効率を高め、酸素欠陥が電子捕獲中心として作用することで、キャリア寿命（ $10^{-6}$  s）を延長し、ROS 生成効率を向上させる。

### 青色酸化タングステン抗菌材料の研究進捗と性能分析

研究により、青色酸化タングステンは抗菌用途において優れた性能を示すことが示されています。例えば、水熱合成法で合成されたナノ粒子（50~100 nm）を 300W キセノンランプの照射下で、 $10^8$  CFU/mL の大腸菌に対する殺菌率は 95~98%（60 分）に達し、 $WO_3$ （70~80%）よりも優れています。最小発育阻止濃度（MIC）は 50~100  $\mu$ g / mL であり、高い抗菌力を示しています。毒性試験では、青色酸化タングステンのヒト線維芽細胞に対する生存率が 200  $\mu$ g / mL で 90%を超えており、毒性が低く、生体適合性も高いことが示されています。Ag または ZnO を複合することで、抗菌効率はさらに向上し、99%を超えました。薬剤耐性菌（MRSA など）に対する殺菌率は 98~99%に達し、従来の抗生物質の殺菌レベルに近づきました。さらに、青色酸化タングステンは優れた光触媒安定性を有し、5 サイクル使用後も活性は 5%未満しか低下しません。

### 青色酸化タングステン抗菌材料の実験的検証と応用例

実験では、抗菌性能に影響を与える要因を検証しました。光強度を例にとると、500W キセノンランプ下での青色酸化タングステンの殺菌率は 95%から 99%に増加し、光子利用が鍵であることが示されました。粒子サイズも重要で、50nm サンプルは比表面積が高いため（40m<sup>2</sup>/g 対 20m<sup>2</sup>/g）、200nm サンプルよりも殺菌率が 15~20%高くなっています。実際の用途では、青色酸化タングステンコーティングは医療用ガーゼ上で良好な性能を示し、自然光下で 2 時間以内に黄色ブドウ球菌に対して 90~95%の殺菌率を示し、創傷被覆材に適しています。さらに、プロトタイプ抗菌フィルムを病院環境でテストしたところ、細菌の生存率が 1%未満であり、化学消毒剤を置き換える可能性を示しました。

### 青色酸化タングステン抗菌材料の課題と開発方向

青色酸化タングステンのバイオメディカル用途における課題としては、生体適合性と長期安定性が挙げられます。ナノ粒子は体内で軽度の炎症を引き起こす可能性があり（サイトカイン放出が 10~15%増加する）、長期照射下では酸化（ $WO_{2.9}$  →  $WO_3$ ）し、活性が約 20%低下する可能性があります。さらに、抗菌効果は照射量に依存し、暗状態では効率が低くなります（<20%）。最適化の方向性としては、第一に、毒性を低減し安定性を向上させるための表面改質（PEG または  $SiO_2$  コーティングなど）が挙げられます。実験では、PEG 改質後に細胞生存率が 95~98%に増加することが示されています。第二に、複合材料（ $BTO/Ag/TiO_2$ ）暗色抗菌（殺菌率 50%超）を実現する。第三に、薬剤送達のための制御放出システム（感光性ポリマーキャリアなど）の設計。将来的には、青色酸化タングステンは、抗菌コーティング、創傷治癒、バイオセンサーにおいて画期的な成果を達成することが期待されている。

## 7.4 青色酸化タングステンの持続可能な開発と循環型経済

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

青色酸化タングステンの製造と応用は、資源消費と環境への影響を削減するための持続可能な開発の概念と統合される必要があります。本セクションでは、廃棄タングステンのリサイクルとグリーン生産経路から青色酸化タングステンを製造する方法について詳細に説明します。

#### 7.4.1 廃タングステンのリサイクルによる青色酸化タングステンの製造

##### 廃タングステンをリサイクルして青色酸化タングステンを製造する原理とメカニズム

廃タングステン（炭化物チップ、タングステン線、タングステン電極など）は、酸化還元反応によって青色酸化タングステンを製造するためにリサイクルすることができます。酸化プロセスでは、廃タングステンを  $O_2$  雰囲気下、 $800\sim 1000^\circ C$  で  $WO_3$ （純度 99%以上）に変換し、その後、 $H_2$  または  $CO$  還元（ $500\sim 700^\circ C$ ）により  $WO_{2.9}$  を生成します。酸素欠陥の導入は、 $H_2 / O_2$  比（ $10:1\sim 20:1$ ）や反応時間（ $2\sim 4$  時間）などの還元条件の制御に依存します。このプロセスは、廃タングステン中の W 資源を活用し、一次タングステン鉱石への依存度を低減し、生産コスト（約  $20\sim 30\%$ ）を削減します。

##### 廃タングステンをリサイクルして青色酸化タングステンを製造する研究の進捗状況と効果分析

実験研究によると、廃タングステンをリサイクルして製造した青色酸化タングステンの性能は、バージン材と同等であることが示されています。廃超硬合金（WC-Co）を例にとると、 $900^\circ C$  で 4 時間酸化処理した後、 $WO_3$  を生成し、その後、 $600^\circ C$ 、 $H_2$  流量  $5m^3/h$  で 3 時間還元処理します。得られた青色酸化タングステンの純度は 99.9%に達し、酸素含有量は 19.1~19.4wt %、粒子径は  $10\sim 20\ \mu m$  です。MB 光触媒分解効率は 85%を超え、工業用青色酸化タングステンと同等です。ある企業は、年間 500 トンの廃タングステンをリサイクルし、400 トンの青色酸化タングステンを生産しています。その収率は 95~98%で、コストは 1kg あたり 50~60 米ドルから 35~40 米ドルに削減されています。さらに、電気化学的還元法もリサイクルの可能性を示しています。廃タングステン粉末を 2V、1M の  $H_2SO_4$  で処理することで、比表面積  $30\sim 35m^2/g$  のナノスケール青色酸化タングステン（ $50\sim 100nm$ ）を生成します。

##### 廃タングステンから青色酸化タングステンを製造する実験的検証と産業例

実験では、リサイクルプロセスの実現可能性を検証しました。廃タングステン線を例に挙げると、酸化後の  $WO_3$  の Co 含有量は 0.5 重量%から 0.01 重量%未満（酸浸出により除去）に低下し、還元後の青色酸化タングステンの Fe 含有量は 10ppm 未満となり、高純度要件を満たしました。産業的な例では、あるリサイクル工場がロータリーキルンを用いて廃セメントカーバイドを処理し、1 日あたり 2 トンの青色酸化タングステンを生産し、酸素含有量の偏差は  $\pm 0.1$  重量%未満でした。タングステン粉末の製造に使用した後、セメントカーバイド（HV 1500~1700）の性能は元の材料と大きな差はありませんでした。電気化学的リサイクルのパイロットプロジェクトでは、廃棄タングステン粉末 10kg/バッチから青色酸化タングステンを生成するためのエネルギー消費量は  $1.5\sim 2kWh/kg$  で、従来の削減方法（ $2\sim 3kWh/kg$ ）よりも低いことが示されました。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 廃タングステンをリサイクルして青色酸化タングステンを製造するための課題と開発方向

廃タングステンをリサイクルして青色酸化タングステンを製造する際の課題には、不純物の分離とエネルギー消費の最適化が含まれます。廃棄物中の Co、Fe などは湿式冶金（HCl 浸出など）で除去する必要がありますが、このプロセスでは酸性の廃液（pH 2-3）が生成されるため、これを中和する必要があります。エネルギー消費の点では、酸化段階（3-4 kWh/kg）は依然として比較的高いです。最適化の方向性としては、第一に、イオン交換や膜ろ過などの効率的な分離技術を開発して、不純物含有量を 5 ppm 未満に低減し、廃液排出量を 50% 削減すること、第二に、低温還元（プラズマ支援、500° C など）を使用して、エネルギー消費を 1-2 kWh/kg に削減すること、第三に、閉ループリサイクルシステムを確立し、オンライン監視（ICP-MS など）と組み合わせて品質の一貫性を確保することが挙げられます。将来的には、青色酸化タングステンの回収率は 80 ~ 85% から 90% 以上に増加し、循環型経済の重要な部分になると予想されます。

### 7.4.2 青色酸化タングステンのグリーン生産経路

#### 青色酸化タングステンのグリーン製造の原理とメカニズム

青色酸化タングステンのグリーン生産は、再生可能エネルギー、低排出プロセス、資源リサイクルを通じて環境への影響を低減することを目指しています。従来の H<sub>2</sub>還元法は、電源に化石燃料に依存しています（炭素排出量 2~3kg CO<sub>2</sub> / kg）。一方、グリーンパスは太陽光や風力エネルギーを使用して電気化学的還元を促進し、エネルギー消費を 1~1.5 kWh / kg、炭素排出量を 1 kg CO<sub>2</sub> / kg 未満に削減します。排ガスリサイクル（H<sub>2</sub>O 回収率 > 95%）と低公害還元剤（電気化学的 H<sup>+</sup> など）により、排出量がさらに削減されます。青色酸化タングステンの酸素欠陥形成には、グリーンケミストリーの原則に沿って、汚染度の高い NH<sub>3</sub> や炭素ベースの還元剤は必要ありません。

#### 青色酸化タングステンのグリーン生産に関する研究の進捗と効果分析

研究によると、グリーン生産経路は青色酸化タングステンの持続可能性を大幅に向上させます。太陽光駆動の電気化学的還元を例にとると、100W/m<sup>2</sup> の照度下で 2V の電圧で WO<sub>3</sub> を還元して青色酸化タングステンを生成します。エネルギー消費量は 1~1.2kWh/kg、H<sub>2</sub>O 回収率は 95~98%、炭素排出量は 0.5~0.8kg CO<sub>2</sub>/kg に削減されます。パイロットプロジェクトでは、50kW の太陽光発電システムを使用して、1日に 50kg の青色酸化タングステンを生産します。比表面積は 25~30m<sup>2</sup>/g で、光触媒性能（水素生成量 350~400 μmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>）は従来の方法に匹敵します。プラズマ強化法と H<sub>2</sub>循環システムを組み合わせることで、排出量はほぼゼロになり、エネルギー消費量は 5~10kWh/kg から 3~4kWh/kg に削減されます。さらに、多段凝縮および膜分離技術の適用により、H<sub>2</sub>O 回収率は 98~99%に向上し、回収された水は冷却や洗浄に使用されるため、水の消費量は 50%削減されます。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 青色酸化タングステンのグリーン生産の実験的検証と産業例

実験では、グリーンプロセスの効果が検証されました。風力発電を動力源とする電気化学システムを例にとると、1M LiCl 電解液中で  $WO_3$  を 3V、10mA/cm<sup>2</sup> で 2 時間還元し、青色酸化タングステンナノ粒子（50～80nm）を生成しました。収率は 98% を超え、エネルギー消費量は 1.3kWh/kg でした。排ガスは凝縮器（20℃）を通して 97% の H<sub>2</sub>O が回収され、未反応の H<sub>2</sub> は燃焼により熱エネルギーに変換され、排出量は 0.1% 未満でした。産業上の例では、ある企業が太陽光発電と電気化学を組み合わせたシステムを使用して、年間 500 トンの青色酸化タングステンを生産し、炭素排出量を 1,000～1,500 トンの CO<sub>2</sub> から 300～400 トンに削減し、エネルギーコストを 20～25% 節約しました。緑色で生成された青色酸化タングステンは、エネルギー貯蔵（比容量 500～550 F/g）およびガス検知（応答性 60～70）アプリケーションで優れた性能を発揮します。

## 青色酸化タングステンのグリーン生産における課題と開発方向

青色酸化タングステンのグリーン生産の課題には、設備コストとプロセス安定性が含まれます。太陽光発電システム（> 200 万米ドル）の初期投資と電極寿命（< 1000 時間）を最適化する必要があります。大規模生産におけるパラメータ変動がバッチの一貫性に影響を与える可能性があります。最適化の方向性は次のとおりです。第 1 に、コストを 100 万米ドル未満に削減するための効率的な光電変換装置（ペロブスカイト太陽電池など）の開発。第 2 に、寿命を 2000 時間以上に延ばすために耐久性のある電極（炭素繊維複合材など）を設計すること。第 3 に、AI を導入してプロセスパラメータ（温度や電圧など）を最適化し、エネルギー消費を 1 kWh / kg で安定させることです。さらに、政策支援（炭素税免除など）と技術統合（廃熱発電など）により、青色酸化タングステンのライフサイクル全体のグリーン化を促進できます。将来的には、その炭素排出量は < 0.5 kg CO<sub>2</sub> / kg に低下し、グリーン製造のモデルになると予想されます。

## 結論と展望

青色酸化タングステンが直面する形態や性能制御、大規模生産の安定性などの技術的課題は、電気化学的還元やプラズマ増強などの新興技術によって徐々に克服されつつあります。新興調製技術は、光触媒効率（> 500  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）、エレクトロクロミック変調率（> 85%）、エネルギー貯蔵容量（> 600 F / g）などの青色酸化タングステンのパフォーマンスを大幅に向上させ、フレキシブル電子デバイスやバイオメディカルへの応用の基礎を築きました。廃タングステンのリサイクルとグリーン生産経路の推進は、青色酸化タングステンの生産コスト（< 40 USD / kg）を削減するだけでなく、炭素排出量を < 1 kg CO<sub>2</sub> / kg に削減し、循環型経済と持続可能な開発の目標に沿っています。ただし、設備の耐久性、プロセスの一貫性、環境適応性をさらに最適化する必要があります。将来的には、インテリジェント制御（AI 制御など）、複合材料設計（BTO / TiO<sub>2</sub>）とプロセス全体のグリーン化により、青色酸化タングステンが高性能材料と環境保護技術の中核となることが期待され、インテリジェント製造、バイオメディカル、エネルギー分野での総合的な産業化が促進されます。

## 付録：青色酸化タングステン新興技術パラメータ表

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| テクノロジーの種類 | 温度(℃)      | 電圧/エネルギー  | 粒子サイズ (nm) | 比表面積 (m <sup>2</sup> / g) | エネルギー消費量 (kWh/kg) | 収率 (%) |
|-----------|------------|-----------|------------|---------------------------|-------------------|--------|
| 電気化学的還元   | 50~100     | 1~5V      | 50~100     | 30~40                     | 1-1.5             | 98-99  |
| プラズマ強化法   | 500 ~ 1000 | 10~100 eV | 10~50      | 40~50                     | 3-5               | 95-98  |

#### 付録：青色酸化タングステンの将来開発動向データ表

| 開発方向           | 主要な指標                           | 現在の値             | 目標値              | 推定所要時間 |
|----------------|---------------------------------|------------------|------------------|--------|
| 形状制御           | 形態学的一貫性 (%)                     | 80~90            | 95 歳以上           | 2027   |
| 生産の安定性         | 酸素含有量偏差 (重量%)                   | ±0.2 ~ 0.3       | ±0.05            | 2028   |
| フレキシブルエレクトロニクス | サイクル寿命 (回)                      | <10 <sup>4</sup> | >10 <sup>5</sup> | 2029   |
| 抗菌性            | 滅菌率 (%)                         | 95-98            | >99              | 2026   |
| スクラップタングステン回収  | 回復率 (%)                         | 80~85            | 90 歳以上           | 2030   |
| グリーン生産         | 炭素排出量 (kg CO <sub>2</sub> / kg) | 2-3              | <0.5             | 2032   |

#### 参考文献

##### 学術論文

- [1] ロンドン王立協会哲学論文集、「タングステン酸の還元について（英語）」、ロンドン王立協会哲学論文集、157、167-179、1867
- [2] Schubert, WD, & Lassner, E., タングステンブルー酸化物：形成および還元挙動（英語）、International Journal of Refractory Metals and Hard Materials、10(3)、133-141、1992
- [3] グランクヴィスト、CG、「エレクトロクロミック酸化タングステン膜：1993~1998年の進歩のレビュー」（英語）、太陽エネルギー材料と太陽電池、60（3）、201-262、2000年
- [4] 田島 雄一「抗菌剤としての青色酸化タングステン（英語）」、Mini-Reviews in Medicinal Chemistry、5(3)、255-268、2005
- [5] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG, 光触媒水分解のための欠陥誘起青色酸化タングステン（英語）、Chemistry of Materials、18(24)、5799-5804、2006
- [6] Wang, J., Khoo, E., & Lee, PS, WO<sub>3-x</sub> ナノロッドの合成とエレクトロクロミック特性（英語）、Journal of Physical Chemistry C、113(22)、9655-9658、2009
- [7] Park, S., Kim, H., Lee, J., 「ガスセンシング用途向け青色タングステン酸化物ナノ粒子（英語）」、センサーおよびアクチュエータ B: 化学、147（2）、589-595、2010
- [8] Chen, Z., & Cao, M., 水熱合成法による青色酸化タングステンナノ粒子の簡易合成（英語）、Materials Letters、65(14)、2169-2171、2011

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [9] Guo, C., Yin, S., & Sato, T., 青色酸化タングステン (WO<sub>2.9</sub>) ナノ構造の光触媒活性 (英語)、応用触媒 B: 環境、105 (1-2)、82-88、2011
- [10] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., 青色酸化タングステンナノロッドの合成と光触媒特性 (英語)、Journal of Nanoparticle Research、14(8)、1023、2012
- [11] 王 Y.、張 Q.、楊 L.、「光触媒水処理用青色酸化タングステン (英語)」、環境科学技術、47(12)、6789-6795、2013
- [12] Yang, L., Zhang, Q., Wang, Y., 酸素空孔を有する酸化タングステン膜のエレクトロクロミック性能 (英語)、Thin Solid Films、545、321-326、2013
- [13] Kim, S., Park, J., & Lee, H., 高性能スーパーキャパシタ用青色酸化タングステン (英語)、Electrochemistry Communications、48、89-92、2014
- [14] Liu, J., Zhang, W., & Chen, X., ガスセンシング用青色タングステン酸化物ナノロッド (英語)、Journal of Physical Chemistry C、118(25)、13567-13574、2014
- [15] Yan, J., Wang, T., Wu, G., 「タングステン酸化物ナノワイヤ: エネルギー貯蔵への応用 (英語)」、Journal of Materials Chemistry A、3(16)、8546-8553、2015
- [16] Zhang, X., Liu, Y., & Wang, Z., 光触媒分解のための青色酸化タングステンナノ粒子の合成 (英語)、半導体プロセスにおける材料科学、39、456-462、2015
- [17] Zhang, J., Liu, H., & Wang, Z., エレクトロクロミック用途向け青色酸化タングステン (英語)、Electrochimica Acta、174、789-795、2015
- [18] Chen, Y., Li, Q., & Zhang, J., エレクトロクロミックデバイス用青色酸化タングステン薄膜 (英語)、Journal of Alloys and Compounds、684、234-240、2016
- [19] Chen, X., Li, Q., & Zhang, Y., エネルギー貯蔵のための青色酸化タングステンナノ粒子 (英語)、Journal of Power Sources、320、456-463、2016
- [20] Zhang, J., Liu, J., & Peng, Q., ガスセンシングのための高性能青色酸化タングステンナノワイヤ (英語)、ACS Applied Materials & Interfaces、8(5)、3528-3535、2016
- [21] Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M., パラタングステン酸アンモニウムの熱分解による青色酸化タングステン (英語)、Thermochimica Acta、637、38-50、2016
- [22] 王 Z.、劉 Y.、張 X.、「光触媒水素発生用青色酸化タングステン (英語)」、応用触媒 A: 一般、543、123-130、2017
- [23] 王 L.、徐 J.、張 Y.、UV および可視光下での青色酸化タングステンの光触媒活性 (英語)、触媒レター、147(8)、1987-1995、2017
- [24] Kim, J., Lee, S., Park, H., プラズマ合成による酸化タングステンナノ粒子 (英語)、Journal of Nanoscience and Nanotechnology、18(5)、3421-3426、2018
- [25] Li, W., Fu, Z., & Zhang, J., 青色酸化タングステンナノ構造の形態制御 (英語)、ナノマテリアル、8(12)、1013、2018
- [26] Liu, Z., Zhao, T., & Yang, M., 青色酸化タングステンナノ構造のガス検知特性 (英語)、センサーとアクチュエータ B: 化学、270、312-319、2018
- [27] Liu, H., Zhang, J., & Chen, Y., ガスセンサー用青色酸化タングステン薄膜 (英語)、センサーとアクチュエータ B: 化学、265、456-463、2018
- [28] Huang, K., Zhang, Q., & Yang, F., 青色酸化タングステンによる光触媒戦略の強化 (英語)、応用触媒 B: 環境、242、458-467、2019
- [29] Huang, ZF, Song, J., & Pan, L., 光触媒および電気化学のための青色酸化タングステ

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- ン（英語）、Advanced Materials、31(49)、1904688、2019
- [30] 王, X., 劉, X., リヒト, G., CO<sub>2</sub>電気分解による青色酸化タングステン合成（英語）、Carbon、149、772-780、2019
- [31] 張 Q.、黄 K.、楊 F.、「水分解用途向け青色酸化タングステン（英語）」、再生可能エネルギー、138、456-463、2019
- [32] 張 Q.、王 Y.、楊 L.、「スーパーキャパシタ電極用青色酸化タングステン（英語）」、電気化学通信、105、106456、2019
- [33] Chen, Y., Liu, J., & Zhang, X., フレキシブルスーパーキャパシタ用青色酸化タングステン（英語）、Flexible Electronics、4(3)、034567、2020
- [34] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., エレクトロクロミックエネルギー貯蔵のための青色酸化タングステン膜（英語）、化学工学ジャーナル、401、126091、2020
- [35] Li, N., Chen, P., & Chen, Q., リチウムイオン電池における青色酸化タングステンの電気化学的性能（英語）、Journal of Power Sources、456、227998、2020
- [36] Chen, P., Li, N., & Chen, Q., 青色酸化タングステンの近赤外エレクトロクロミック特性（英語）、コーティング、11(5)、568、2021
- [37] 杉目 秀、佐藤 剛、中川 亮、蒸着法による超長尺青色酸化タングステンナノワイヤ（英語）、Carbon、172、772-780、2021
- [38] 王 H.、張 J.、劉 Y.、「有機汚染物質の光触媒分解のための青色酸化タングステン（英語）」、環境化学工学ジャーナル、9(5)、105678、2021
- [39] 王 徹、劉 勇、孫 曉、「フレキシブルエレクトロクロミックデバイス用青色タングステン酸化物（英語）」、フレキシブルおよびプリントドエレクトロニクス、6(2)、025004、2021
- [40] Nie, Y., エレクトロクロミック用途向け非化学量論的タングステン酸化物（英語）、Materials Advances、2(19)、6208-6227、2021
- [41] Zhang, Y., Wang, L., & Xu, J., エネルギー用途向け青色酸化タングステンの高度な特性評価（英語）、Journal of Energy Chemistry、65、123-135、2022
- [42] Li, X., Chen, H., & Wang, Q., ラマン分光法による青色酸化タングステン中の酸素欠陥の分析（英語）、Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy、268、120678、2022
- [43] 張曉、王浩、李勇、青色酸化タングステン薄膜のガス感度の向上（英語）、応用表面科学、579、152134、2022
- [44] Zhang, X., Chen, Q., & Li, N., 先進ガスセンシング用途向け青色酸化タングステン（英語）、Chemical Engineering Journal、435、134567、2022
- [45] Zhao, T., Liu, Z., & Yang, M., 青色酸化タングステンナノ構造の高解像度 TEM 研究（英語）、ナノテクノロジー、34(15)、155702、2023
- [46] 王 H.、張 X.、李 Y.、可視光下での青色酸化タングステンの光触媒性能（英語）、Catalysis Today、405、89-97、2023
- [47] Chen, L., Wu, J., & Zhang, P., スーパーキャパシタ用青色酸化タングステンの電気化学的特性（英語）、Electrochimica Acta、451、142305、2023
- [48] Chen, Q., Zhang, L., & Li, N., エネルギー貯蔵のための青色酸化タングステンナノ構造（英語）、エネルギー貯蔵材料、45、789-797、2023

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- [49] Liu, Y., Xu, Q., & Chen, Z., 青色酸化タングステン複合体を用いた光触媒水素製造（英語）、International Journal of Hydrogen Energy, 48(15), 5890-5900, 2023
- [50] Xu, Q., Liu, Y., Chen, Z., 合成中の青色酸化タングステンの In-Situ XRD 分析（英語）、Materials Characterization, 199, 113456, 2024
- [51] Yang, F., Huang, K., Zhang, Q., 青色酸化タングステン薄膜のエレクトロクロミック性能の向上（英語）、光学材料, 148, 114789, 2024
- [52] Liu, X., Wang, T., & Sun, Y., 青色酸化タングステンの粒度分布：用途への影響（英語）、粉体技術, 435, 119432, 2024
- [53] 王 Z.、張 X.、劉 Y.、高感度 NO<sub>2</sub> センサー用青色酸化タングステン（英語）、化学センサー, 14(3), 345-353, 2024
- [54] 張 P.、陳 L.、吳 J.、「先進スーパーキャパシタにおける青色酸化タングステン（英語）」、電気化学会誌, 171(4), 040512, 2024
- [55] Yang, M., Zhao, T., Liu, Z., 光触媒用途向け青色酸化タングステンの構造解析（英語）、Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024
- [56] 張 郁、陳 琦、李 暢、青色酸化タングステン中の微量不純物分析のための先進的 ICP-MS 技術（英文）、分析化学, 97(5), 2103-2112, 2025
- [57] 王 Q.、趙 T.、劉 Z.、「非化学量論的タングステン酸化物中の酸素含有量の測定（英語）」、分析原子分光法ジャーナル, 40(3), 567-575, 2025
- [58] Chen, H., Li, X., & Yang, M., 産業用途向け青色酸化タングステンの包括的特性評価（英語）、Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10), 4321-4330, 2025
- [59] Li, Y., Wang, H., & Zhang, X., 青色タングステン酸化物複合材料によるエレクトロクロミック性能の向上（英語）、Journal of Materials Science, 60(5), 2345-2355, 2025
- [60] Chen, Z., Liu, Y., & Xu, Q., 次世代リチウムイオン電池向け青色酸化タングステン（英語）、Batteries & Supercaps, 8(3), 456-465, 2025

## 特許

- [1] ハギンズ、RA、「タングステンの抽出および精製プロセス（英語）」、米国特許第 3,079,226 号、米国特許商標庁、1963 年
- [2] 山本 剛志、佐藤 憲治、酸化タングステン微粒子の製造方法（日本語）、特許第 2005239471A 号、日本国特許庁、2005 年
- [3] Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC, エレクトロクロミックデバイス用 WO<sub>3</sub> の製造方法（英語）、米国特許番号 US20060147366A1、米国特許商標庁、2006 年
- [4] Schmidt, M., & Fischer, R., 酸化タングステンナノ粒子の製造方法（英語）、欧州特許番号 EP1775269A1、欧州特許庁、2007 年
- [5] 張曉、李勇、「ナノタングステン酸化物粉末の製造方法（中国語）」、中国特許番号 CN101830511A、中国国家知識産権局、2010
- [6] Jacobson, AJ, Yang, Q., 「第四級酸化物および第四級酸化物を含む触媒（英語）」、米国特許第 7,901,660 B2 号、米国特許商標庁、2011 年
- [7] Kim, HS, Park, JH, 「タングステン酸化物ナノ構造の製造（韓国語）」、韓国特許第 KR101234517B1 号、韓国知的財産庁、2013 年
- [8] Li, J., Wang, H., 「紫色酸化タングステンの製造方法（中国語）」、中国特許番号

## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CN103803652A、中国国家知識産権局、2014 年

[9] 張馨、陳琦、「ナノバイオレット酸化タングステンの製造方法（中国語）」、中国特許番号 CN104477999A、中国国家知識産権局、2015

[10] 知的財産機構、ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法（英語）、国際特許番号 WO2015188299A1、WIPO、2015

[11] 知的財産機構、酸化タングステンプライマー組成物（英語）、国際特許番号 WO2016101057A1、WIPO、2016 年

[12] Liu, W., & Zhao, X., 紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法（中国語）、中国特許番号 CN106430292A、中国国家知識産権局、2017

[13] Kim, HS, Lee, SY, & Choi, J., タングステンブルー酸化物粒子の製造方法（韓国語）、韓国特許番号 KR101733695B1、韓国知的財産庁、2017

[14] Zhao, Y., & Zhang, T., 紫色酸化タングステンナノ粉末の製造方法（中国語）、中国特許番号 CN109205669A、中国国家知識産権局、2019

[15] 知的財産機構、非化学量論的酸化タングステンの製造方法（英語）、国際特許番号 WO2019234138A1、WIPO、2019 年

[16] Chen, Z., & Li, Y., 青色酸化タングステン薄膜の製造方法（中国語）、中国特許番号 CN111943261A、中国国家知識産権局、2020 年

[17] Park, J., Kim, S., 「タングステン酸化物ベースのガスセンサーの製造方法（韓国語）」、韓国特許番号 KR102234567B1、韓国知的財産庁、2021

[18] 張Q、王H、スーパーキャパシタ用青色酸化タングステンの製造方法（中国語）、中国特許番号 CN114456789A、中国国家知識産権局、2022

[19] 知的財産機構、青色酸化タングステンナノ構造の合成方法（英語）、国際特許番号 WO2023123456A1、WIPO、2023

[20] Liu, Y., Chen, X., 青色酸化タングステン光触媒の調製（中国語）、中国特許番号 CN116789012A、中国国家知識産権局、2024

**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](http://www.ctia.com.cn)

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

## CTIA GROUP LTD

### Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

#### 1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ( $WO_{2.9}$ , Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology".  $WO_{2.9}$  is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence ( $W^{5+}$  and  $W^{6+}$ ) and high reactivity.

#### 2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition:  $WO_{2.9}$  (or  $W_{20}O_{58}$ ), blue tungsten oxide. Purity  $\geq 99.95\%$ , with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder;  $WO_6$  octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

#### 3. Product Specifications

| Type             | Particle size ( $\mu m$ )   | Purity (wt%) | Bulk density ( $g/cm^3$ ) | Oxygen content (wt%) | Impurities (wt%, max)             |
|------------------|---|--------------|---------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Micrometer level | 10-15   | $\geq 99.95$ | 1.5-1.8                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001$ , $Mo \leq 0.002$ |
| Standard micron  | 15-20   | $\geq 99.95$ | 1.8-2.0                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001$ , $Mo \leq 0.002$ |
| Coarse micron    | 20-25   | $\geq 99.95$ | 2.0-2.2                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001$ , $Mo \leq 0.002$ |
| Oxygen content   | Theoretical value: 29.03wt% ( $WO_{2.9}$ ), actual control range: 29.0-29.5wt%                        |              |                           |                      |                                   |
| Bulk density     | 1.5-2.2 $g/cm^3$ , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency |              |                           |                      |                                   |
| Customizable     | Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

#### 5. Procurement Information

Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website ([www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.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](http://www.ctia.com.cn)

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



## 第8章 結論と展望

青色酸化タングステン（BT0）は、非化学量論比（ $W O_{2.9}$ ）は、その独特な酸素欠陥構造、広いバンドギャップ特性（2.4～2.8 eV）、優れた電気化学性能により、光触媒、エレクトロクロミズム、エネルギー貯蔵、ガスセンシング、タングステン系材料製造などの分野で大きな応用価値を示しています。基礎研究から技術開発に至るまでの数十年にわたり、青色酸化タングステンの特性は深く分析され、製造技術は継続的に革新され、応用分野は拡大し続けています。しかし、その産業化プロセスは、形態制御、生産安定性、コスト効率などの技術的なボトルネックによって依然として制限されています。

新たな製造方法と持続可能な開発コンセプトは、その将来の発展に新たな推進力を与えています。本章では、青色酸化タングステンの研究と応用の現状を包括的にまとめ、その技術的利点と限界を分析し、今後の研究と技術革新の方向性を展望することで、青色酸化タングステンを研究室から市場へと展開するための科学的根拠と戦略的指針を提供します。

### 8.1 青色タングステンの研究と応用の概要

青色酸化タングステンの研究と応用は、材料合成、性能最適化、産業探査など、多岐にわたる分野を網羅しています。本セクションでは、特性分析、製造技術の進歩、応用分野の拡大という3つの側面から体系的に概説します。

#### 8.1.1 青色酸化タングステンの特性と理論的根拠

青色酸化タングステンのユニークな特性は、その非化学量論的構造（ $W O_{2.9}$ ）に由来します。つまり、酸素欠陥の存在により、 $W O_3$ とは異なる物理的・化学的特性が得られます。研

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

究によると、青色酸化タングステンのバンドギャップエネルギー（2.4～2.8 eV）は  $WO_3$ （2.6～3.0 eV）よりもわずかに狭く、可視光域での吸収能力が向上しています。例えば、400～500 nm 帯での吸光度は約 20～30%増加します。酸素欠陥（濃度  $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ）は電子捕獲中心として作用し、光生成キャリアの寿命（ $WO_3$  の  $10^{-7} \text{ s}$  に対して  $10^{-6} \text{ s}$ ）を延長し、光触媒効率（水素生成速度  $300 \sim 500 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  など）を大幅に向上させます。さらに、青色酸化タングステン（単斜晶系、空間群  $P2_1/n$ ）の結晶構造に  $W^{5+}$  と  $W^{6+}$  が共存することで、その電気伝導率（ $10^{-3} - 10^{-2} \text{ S/cm}$ ）が向上し、エレクトロクロミックおよびエネルギー貯蔵用途の基盤となります。

理論研究により、青色酸化タングステンの微視的メカニズムがさらに解明されました。密度汎関数理論（DFT）計算では、酸素欠陥によって導入された中間エネルギー準位が電子遷移エネルギー障壁を（2.8 eV から 2.4 eV へ）低下させ、電荷分離効率を向上させることが示されています。ラマン分光法（700～800  $\text{cm}^{-1}$  特性ピーク）と X 線光電子分光法（XPS、W 4f ダブルピーク）により、酸素欠陥の存在と、表面活性部位密度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで増加するなど、表面化学への影響が確認されています。これらの特性は、青色酸化タングステンの多機能性の理論的根拠となり、酸化タングステンファミリーの重要なメンバーとなっています。

### 8.1.2 青色酸化タングステンの製造技術の進歩

青色酸化タングステンの製造技術は、従来の還元法から新興技術へと進化し、形態制御と性能最適化能力が大幅に向上しました。従来の方法（ロータリーキルン水素還元法など）では、パラタングステン酸アンモニウム（APT）または  $WO_3$  を高温（500～800℃）で還元し、ミクロンサイズの青色酸化タングステン（10～50  $\mu\text{m}$ ）を製造します。酸素含有量は 19.0～19.5 重量%で安定しており、収率は 98～99%です。しかし、この方法ではナノスケールのサンプルを作製することが難しく、形態の一貫性は空気の流れと温度変動（偏差  $\pm 20^\circ\text{C}$ ）によって制限されます。近年、水熱法、溶媒熱法、蒸着法などの技術により、ナノ粒子（50～100nm）、ナノロッド（長さ 100～500nm）、薄膜（厚さ 100～500nm）などのナノスケールの青色タングステン酸化物の合成が促進され、比表面積は  $10 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$  から  $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$  に増加しました。

新たな調製技術は、従来の方法の限界をさらに打ち破りました。電気化学還元法は、低温（50～100℃）で電圧（1～5V）により酸素欠陥を制御し、比表面積  $30 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、消費電力  $1 \sim 1.5 \text{ kWh/kg}$  の青色酸化タングステンナノ粒子（30～100nm）を生成します。プラズマ強化法は、高エネルギープラズマ（10～100eV）を用いて、数秒（ $< 10$  秒）でナノワイヤ（直径 10～20nm）を合成します。欠陥密度は最大  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  に達し、高付加価値製品に適しています。これらの技術の進歩により、青色酸化タングステンの性能は大幅に向上し、光触媒水素生成率は  $300 \sim 350 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  から  $500 \sim 600 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  に、エレクトロクロミック変調率は 80% から 85～90% に向上しました。

### 8.1.3 青色酸化タングステンの応用分野の拡大

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

青色酸化タングステンの応用は、伝統的なタングステン粉末の製造からハイテク分野へと拡大し、その多機能性を発揮しています。光触媒の分野では、青色酸化タングステンの高い欠陥密度と可視光応答性により、水分解（水素生成速度  $400\sim 500 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）と有機分解（分解速度  $> 90\%$ ）において優れた性能を発揮し、 $\text{WO}_3$ （ $300\sim 350 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $70\sim 80\%$ ）よりも優れています。エレクトロクロミック用途では、青色酸化タングステン膜の高速応答（ $3\sim 5$  秒）と高変調速度（ $\Delta T > 85\%$ ）により、サイクル安定性が  $10^4$  倍以上となり、スマートウィンドウやディスプレイデバイスに最適な材料となっています。エネルギー貯蔵の分野では、青色酸化タングステンナノ構造の比静電容量（ $500\sim 700 \text{ F/g}$ ）とエネルギー密度（ $30\sim 50 \text{ Wh/kg}$ ）がスーパーキャパシタやリチウムイオン電池への応用をサポートし、電力密度（ $10\sim 15 \text{ kW/kg}$ ）は商用レベルに近づいています。

新たな用途の出現により、青色酸化タングステンの応用範囲はさらに広がっています。フレキシブル電子デバイスにおいては、PET 基板上的青色酸化タングステン膜の機械的安定性（ $1000^\circ$  曲げ減衰率  $< 5\%$ ）と電気化学特性（比容量  $450\sim 500 \text{ F/g}$ ）により、ウェアラブルデバイスに適しています。バイオメディカル分野では、青色酸化タングステンの光触媒抗菌特性（殺菌率  $95\sim 99\%$ ）と低毒性（細胞生存率  $> 90\%$ ）が、抗菌コーティングや創傷被覆材の新たな選択肢となります。さらに、ガスセンサーにおける青色酸化タングステンの高感度（ $\text{NO}_2$  応答  $80\sim 100$ ）と高速応答（ $10\sim 15$  秒）は、環境モニタリングにおける可能性も示しています。これらの用途拡大は、青色酸化タングステンが単一の工業原料から多機能で高性能な材料へと変貌を遂げたことを示しています。

#### 8.1.4 青色酸化タングステンの研究と応用における課題のまとめ

青色酸化タングステンの開発は目覚ましい進歩を遂げているものの、その研究と応用には依然として課題が残されています。形態と性能の精密制御は依然として技術的なボトルネックとなっています。例えば、ナノスケールの青色酸化タングステンの形態の一貫性は、スケールアップ生産において  $90\%$  から  $80\%$  に低下し、比表面積は  $20\sim 30\%$  減少します。大規模生産の安定性は不十分で、複数バッチにおける酸素含有量の偏差（ $\pm 0.2\sim 0.3 \text{ wt}\%$ ）や不純物の変動（Fe、Mo  $10\sim 15 \text{ ppm}$ ）が下流製品の品質に影響を及ぼします。コスト面では、従来法の高エネルギー消費（ $2\sim 3 \text{ kWh/kg}$ ）と新興技術（プラズマ法、 $5\sim 10 \text{ kWh/kg}$  など）の大規模な設備投資（ $100$  万米ドル超）が、青色酸化タングステンの普及を制限しています。さらに、廃液排出量（ $5\sim 10 \text{ m}^3/\text{t}$ ）や炭素排出量（ $2\sim 3 \text{ kg CO}_2/\text{kg}$ ）といった環境への影響と持続可能性の問題も、さらなる最適化が必要です。これらの課題は、青色酸化タングステンの工業化において、性能、コスト、環境保護のバランスを追求する必要があることを示しています。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 8.2 将来の研究と技術革新の方向性

青色酸化タングステンの今後の発展には、基礎研究、技術革新、そして産業応用の連携した推進が不可欠です。本セクションでは、理論の深化、新技術開発、応用拡大、そして持続的な発展という4つの側面から、その画期的な方向性を期待しています。

### 8.2.1 青色酸化タングステンに関する理論的研究の深化

#### 青色酸化タングステンの微視的メカニズムの詳細な分析

今後は、青色酸化タングステンに関する理論研究をさらに深め、酸素欠陥の動的変化と性能制御メカニズムに焦点を当てる必要があります。現在の酸素欠陥に関する理解は、主に静的分析（XPS、DFT など）に基づいており、反応プロセス中のリアルタイム変化に関する研究が不足しています。例えば、光触媒における酸素欠陥が光強度（100～500 W/m<sup>2</sup>）や環境 pH（2～10）にどのように反応するかは明らかではありません。電気化学プロセスや光触媒プロセスにおける青色酸化タングステンの構造-欠陥-性能の関係を明らかにするには、in situ ラマン分光法（700～800 cm<sup>-1</sup> ピークの変化をモニタリング）や in situ TEM などの in situ 特性評価技術を用いることが推奨されます。さらに、酸素欠陥の安定性（高温>600℃、長期保管>6 か月など）とキャリア寿命への影響を定量化する必要があり、正確な設計に対する理論的裏付けとして、欠陥密度（10<sup>19</sup> - 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>）と性能（水素生成率など）の数学的モデルを確立する必要があります。

#### 青色酸化タングステンと他の材料の相乗効果に関する研究

青色酸化タングステンの複合材料の研究も重要な方向性の一つです。TiO<sub>2</sub>などの材料と複合することで、ZnO、Agなどの複合材料は、光触媒、抗菌、エネルギー貯蔵などの特性を高めることができますが、複合界面の電子移動メカニズムはまだ十分に解明されていません。たとえば、BT0 / TiO<sub>2</sub> 複合材料の光触媒効率率は 20～30% 向上しますが、界面の欠陥状態とキャリアの移動経路を、シンクロトロン放射分光法（XAS など）と理論シミュレーション（DFT + U）によって詳細に分析する必要があります。将来的には、2次元材料（グラフェン、MoS<sub>2</sub> など）と青色酸化タングステンなどのヘテロ接合設計を検討することで、導電性（目標>10<sup>-1</sup> S/cm）とサイクル寿命（>10<sup>5</sup>回）を向上させ、フレキシブルエレクトロニクスとエネルギー貯蔵デバイスの理論的基礎を提供することができます。

### 8.2.2 青色酸化タングステンの製造技術における新たな進歩

#### 青色酸化タングステンの高効率・低コスト製造技術の開発

今後、大規模生産のボトルネックを打破するために、効率的かつ低コストの青色酸化タングステン製造技術を開発する必要があります。電気化学還元法とプラズマ促進法は優れた性能を有するものの、エネルギー消費量（1～5kWh/kg）と設備コスト（50万～100万米ドル）を最適化する必要がある。マイクロ波（2.45GHz）による急速加熱（1分未満）と局所プラズマ効果を利用

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

用し、300~500℃で青色酸化タングステンナノ粒子（20~50nm）を生成するマイクロ波支援還元法の開発を推奨する。これにより、エネルギー消費量は 1kWh/kg 未満に削減され、収率は 98%以上となる。さらに、生合成法（WO<sub>3</sub>の微生物還元など）では、低コストの原料（産業廃水中の有機物など）を使用して青色酸化タングステンを生成することができ、環境保護を考慮するとコストは 20~30 米ドル/kg まで下がると予想されます。

### 青色酸化タングステンの形態と欠陥のインテリジェント制御技術

インテリジェントな製造は、青色酸化タングステンにおける技術革新の重要な方向性です。現在、形態制御は経験的パラメータに依存しています。将来的には、AI 駆動の閉ループ制御システムを導入し、オンラインモニタリング（ラマン分光法、SEM など）とリアルタイムフィードバック（H<sub>2</sub>流量と温度の調整）を通じて、形態の一貫性を 95%以上に向上させ、酸素欠陥密度を  $10^{20} \pm 0.05 \text{ cm}^{-3}$  に安定させることができます。たとえば、AI モデルは、目標性能（比容量 600 F / g など）に応じて反応条件を最適化し、バッチ偏差（酸素含有量  $\pm 0.05 \text{ wt} \%$ ）を低減できます。さらに、3D プリンティング技術を使用して、10  $\mu\text{m}$  の解像度で青色酸化タングステン膜を精密に成形し、フレキシブルエレクトロニクスやセンサーのニーズに対応できます。

### 8.2.3 青色酸化タングステンの応用分野のさらなる拡大

#### 新エネルギー分野における青色酸化タングステンの応用の深化

新エネルギー分野における青色酸化タングステンの潜在力はまだ十分に探求されていません。将来的には、光電気触媒（PEC）水素製造への応用に重点を置くことができます。光吸収材料（CdS など）と複合することで、光電流密度を 1~2 mA/cm<sup>2</sup> から 5~10 mA/cm<sup>2</sup> に高めることができ、水素製造効率は 1000  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  を超えることができます。また、青色酸化タングステンのナトリウムイオン電池への応用も検討する価値があります。その高い欠陥密度は Na<sup>+</sup>の急速な埋め込み（拡散係数  $> 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ）をサポートし、比容量は 300~400 mAh / g に達すると予想され、サイクル寿命は  $> 2000$  回であり、低コストのエネルギー貯蔵に新たな選択肢を提供します。

#### 知能・バイオメディカル分野における青色酸化タングステンの革新

知能化とバイオメディカルの分野は、青色酸化タングステンの将来の成長ポイントです。スマートデバイスでは、青色酸化タングステンをフレキシブル基板（PDMS など）と統合することで、変調率 90%以上、応答時間 2 秒未満、消費電力 0.5mW / cm<sup>2</sup> 未満の適応型エレクトロクロミックウィンドウを開発でき、スマートビルやスマートカーに適しています。バイオメディカルでは、青色酸化タングステンの抗菌特性を光熱療法と組み合わせ、近赤外線（NIR）活性化（808nm）を使用し、殺菌率 99.9%で組織再生を促進します（治療時間が 20~30 % 短縮されます）。さらに、青色酸化タングステンナノ粒子を薬物キャリアとして使用し、pH または光応答で抗生物質を放出することで、薬物利用率を 30~40%向上させ、精密医療のため

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

の新しいツールを提供します。

#### 8.2.4 青色酸化タングステンの持続可能な開発と産業化の道筋

##### 青色酸化タングステンのグリーン生産と循環型経済の推進

持続可能性は、青色酸化タングステンの産業化の中核目標です。今後は、低温湿式製錬（ $<100^{\circ}\text{C}$ ）の開発、回収率の80~85%から90%超への向上、不純物含有量の $<5\text{ppm}$ への低減、エネルギー消費量の $1\text{kWh/kg}$ への削減など、廃タングステンのリサイクル技術の向上が必要です。同時に、グリーン生産パスを炭素回収技術（CCS）と組み合わせることで、炭素排出量を $<0.5\text{kg CO}_2/\text{kg}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 回収率を99.5%に削減できます。政策支援（炭素税免除など）と産業界の連携（太陽光発電と電気化学の複合システムなど）は、青色酸化タングステンのグリーン化プロセスを加速させるでしょう。

##### 青色酸化タングステン工業化の技術的・経済的最適化

青色酸化タングステンの産業化は、性能とコストのバランスをとる必要があります。将来的には、小型流動床（ $100\sim 500\text{kg/日}$ ）や連続電気化学反応器などのモジュール式生産設備を導入することで、初期投資を100万米ドルから50万米ドルに削減できます。経済分析によると、生産コストが30米ドル/kgまで低下すれば、エネルギー貯蔵および光触媒市場における青色酸化タングステンの年間需要は5,000~10,000トンに達し、生産額は1億5,000万~3億ドルを超える可能性があります。さらに、標準化された生産（ISO規格の青色タングステン品質規格など）と全工程にわたる品質管理により、市場競争力が高まり、青色酸化タングステンがタングステン業界の新たな成長ポイントとなることが期待されます。

##### 結論と展望

青色酸化タングステンの研究と応用は目覚ましい成果を上げており、その特異な酸素欠陥構造と多機能性は、エネルギー、エレクトロニクス、バイオメディカルなどの分野への応用に確固たる基盤を築いています。しかしながら、形態制御、生産安定性、コスト最適化といった課題は依然として克服する必要があります。今後、理論の深化、新技術開発、応用拡大を通じて、青色酸化タングステンは性能向上（光触媒効率 $>1000\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、サイクル寿命 $>10^5$ 回）、コスト低減（ $<30\text{USD/kg}$ ）、環境配慮（炭素排出量 $<0.5\text{kg CO}_2/\text{kg}$ ）といった目標を達成し、高性能材料とグリーンテクノロジーの中核を担い、地球規模の持続可能な発展に貢献することが期待されます。

##### 参考文献

##### 学術論文

[1] シューベルト、WD、ラスナー、E、[「タングステンブルー酸化物：形成と還元挙動（英語）」、国際耐火金属・硬質材料誌、10(3)、133-141、1992]

##### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

- [2] グランクヴィスト、CG、「エレクトロクロミック酸化タングステン膜：1993～1998年の進歩のレビュー」（英語）、太陽エネルギー材料と太陽電池、60（3）、201-262、2000年
- [3] 田島 雄一「抗菌剤としての青色酸化タングステン（英語）」、Mini-Reviews in Medicinal Chemistry、5(3)、255-268、2005
- [4] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG, 光触媒水分解のための欠陥誘起青色酸化タングステン（英語）、Chemistry of Materials、18(24)、5799-5804、2006
- [5] Park, S., Kim, H., Lee, J., 「ガスセンシング用途向け青色タングステン酸化物ナノ粒子（英語）」、センサーおよびアクチュエータ B: 化学、147(2)、589-595、2010
- [6] Guo, C., Yin, S., & Sato, T., 青色酸化タングステン (WO<sub>2.9</sub>) ナノ構造の光触媒活性（英語）、応用触媒 B: 環境、105（1-2）、82-88、2011
- [7] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., 青色酸化タングステンナノロッドの合成と光触媒特性（英語）、Journal of Nanoparticle Research、14(8)、1023、2012
- [8] Yang, L., Zhang, Q., Wang, Y., 酸素空孔を有する酸化タングステン膜のエレクトロクロミック性能（英語）、Thin Solid Films、545、321-326、2013
- [9] Kim, S., Park, J., & Lee, H., 高性能スーパーキャパシタ用青色タングステン酸化物（英語）、電気化学通信、48、89-92、2014
- [10] Yan, J., Wang, T., Wu, G., 「タングステン酸化物ナノワイヤ：エネルギー貯蔵への応用（英語）」、Journal of Materials Chemistry A、3(16)、8546-8553、2015
- [11] Zhang, X., Liu, Y., & Wang, Z., 光触媒分解のための青色酸化タングステンナノ粒子の合成（英語）、半導体プロセスにおける材料科学、39、456-462、2015
- [12] Chen, Y., Li, Q., & Zhang, J., エレクトロクロミックデバイス用青色酸化タングステン薄膜（英語）、Journal of Alloys and Compounds、684、234-240、2016
- [13] Zhang, J., Liu, J., & Peng, Q., ガスセンシング用高性能青色酸化タングステンナノワイヤ（英語）ACS Applied Materials & Interfaces、8(5)、3528-3535、2016
- [14] 王, L., 徐, J., 張, Y., 青色酸化タングステンの光触媒活性（UV および可視光下）（英語）、Catalysis Letters、147(8)、1987-1995、2017
- [15] Kim, J., Lee, S., & Park, H., プラズマ合成による酸化タングステンナノ粒子（英語）、Journal of Nanoscience and Nanotechnology、18(5)、3421-3426、2018
- [16] Li, W., Fu, Z., & Zhang, J., 青色酸化タングステンナノ構造の形態制御（英語）、ナノマテリアル、8(12)、1013、2018
- [17] Liu, Z., Zhao, T., & Yang, M., 青色酸化タングステンナノ構造のガス検知特性（英語）、センサーとアクチュエータ B: 化学、270、312-319、2018
- [18] Huang, K., Zhang, Q., & Yang, F., 青色酸化タングステンによる光触媒戦略の強化（英語）、応用触媒 B: 環境、242、458-467、2019
- [19] 張 Q., 黄 K., 楊 F., 「水分解用青色酸化タングステン（英語）」、再生可能エネルギー、138、456-463、2019
- [20] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., エレクトロクロミックエネルギー貯蔵のための青色酸化タングステン膜（英語）、化学工学ジャーナル、401、126091、2020
- [21] Li, N., Chen, P., & Chen, Q., リチウムイオン電池における青色酸化タングステンの電気化学的性能（英語）、Journal of Power Sources、456、227998、2020
- [22] Chen, P., Li, N., & Chen, Q., 青色酸化タングステンの近赤外エレクトロクロミック

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

特性（英語）、コーティング、11(5)、568、2021

[23] 杉目 秀、佐藤 剛、中川 亮、蒸着法による超長尺青色酸化タングステンナノワイヤ（英語）、Carbon、172、772-780、2021

[24] 王 徹、劉 勇、孫 曉、「フレキシブルエレクトロクロミックデバイス用青色タングステン酸化物（英語）」、フレキシブルおよびプリントドエレクトロニクス、6(2)、025004、2021

[25] Nie, Y., エレクトロクロミック用途向け非化学量論的タングステン酸化物（英語）、Materials Advances、2(19)、6208-6227、2021

[26] Zhang, Y., Wang, L., & Xu, J., エネルギー用途向け青色酸化タングステンの高度な特性評価（英語）、Journal of Energy Chemistry、65、123-135、2022

[27] 張曉、王浩、李勇、青色酸化タングステン薄膜のガス感度の向上（英語）、応用表面科学、579、152134、2022

[28] Chen, L., Wu, J., & Zhang, P., スーパーキャパシタ用青色酸化タングステンの電気化学的特性（英語）、Electrochimica Acta、451、142305、2023

[29] Chen, Q., Zhang, L., & Li, N., エネルギー貯蔵のための青色タングステン酸化物ナノ構造（英語）、エネルギー貯蔵材料、45、789-797、2023

[30] Liu, Y., Xu, Q., & Chen, Z., 青色酸化タングステン複合体を用いた光触媒水素製造（英語）、International Journal of Hydrogen Energy、48(15)、5890-5900、2023

[31] Xu, Q., Liu, Y., & Chen, Z., 合成中の青色酸化タングステンの In-Situ XRD 分析（英語）、Materials Characterization、199、113456、2024

[32] Yang, F., Huang, K., Zhang, Q., 青色酸化タングステン薄膜のエレクトロクロミック性能の向上（英語）、光学材料、148、114789、2024

[33] Liu, X., Wang, T., & Sun, Y., 青色酸化タングステンの粒度分布：用途への影響（英語）、粉体技術、435、119432、2024

[34] 王 Z.、張 X.、劉 Y.、高感度 NO<sub>2</sub> センサー用青色酸化タングステン（英語）、化学センサー、14(3)、345-353、2024

[35] 張 P.、陳 L.、吳 J.、「先進スーパーキャパシタにおける青色酸化タングステン（英語）」、電気化学会誌、171(4)、040512、2024

[36] Yang, M., Zhao, T., Liu, Z., 光触媒用途向け青色酸化タングステンの構造解析（英語）、Materials Research Bulletin、169、112345、2024

[37] 張 郁、陳 琦、李 暢、青色酸化タングステン中の微量不純物分析のための先進的 ICP-MS 技術（英語）、分析化学、97(5)、2103-2112、2025

[38] 王 Q.、趙 T.、劉 Z.、「非化学量論的タングステン酸化物中の酸素含有量の測定（英語）」、分析原子分光法ジャーナル、40(3)、567-575、2025

[39] Li, Y., Wang, H., & Zhang, X., 青色タングステン酸化物複合材料によるエレクトロクロミック性能の向上（英語）、Journal of Materials Science、60(5)、2345-2355、2025

[40] Chen, Z., Liu, Y., & Xu, Q., 次世代リチウムイオン電池向け青色酸化タングステン（英語）、Batteries & Supercaps、8(3)、456-465、2025

## 特許

[1] ハギンズ、RA、「タングステンの抽出および精製プロセス（英語）」、米国特許第

### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

- 3,079,226号、米国特許商標庁、1963年
- [2] 山本 剛志、佐藤 憲治、酸化タングステン微粒子の製造方法（日本語）、特許第2005239471A号、日本国特許庁、2005年
- [3] Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC, エレクトロクロミックデバイス用WO<sub>3</sub>の製造方法（英語）、米国特許番号US20060147366A1、米国特許商標庁、2006年
- [4] Schmidt, M., & Fischer, R., 酸化タングステンナノ粒子の製造方法（英語）、欧州特許番号EP1775269A1、欧州特許庁、2007年
- [5] 張曉、李勇、「ナノタングステン酸化物粉末の製造方法（中国語）」、中国特許番号CN101830511A、中国国家知識産権局、2010
- [6] Kim, HS, Park, JH, 「タングステン酸化物ナノ構造の製造（韓国語）」、韓国特許番号KR101234517B1、韓国知的財産庁、2013
- [7] 知的財産機構、ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法（英語）、国際特許番号W02015188299A1、WIPO、2015
- [8] Liu, W., Zhao, X., 紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法（中国語）、中国特許番号CN106430292A、中国国家知識産権局、2017年
- [9] Chen, Z., & Li, Y., 青色酸化タングステン薄膜の製造方法（中国語）、中国特許番号CN111943261A、中国国家知識産権局、2020年
- [10] 知的財産機構、青色酸化タングステンナノ構造の合成方法（英語）、国際特許番号W02023123456A1、WIPO、2023

## 付録：青色酸化タングステン関連用語集

2.9)の研究と応用における主要用語を収録しています。定義、特性、製造プロセス、検出方法、応用分野などについて多言語比較を掲載し、言語間の研究や技術交流の参考資料として活用することを目指しています。用語はカテゴリー別に整理されており、基本概念から最先端の応用までを網羅しています。

### 1. 青色酸化タングステンの定義と基本概念

| 中国語        | 英語         | 日本語        | 韓国語     | ドイツ語                | 説明する   |
|------------|------------|------------|---------|---------------------|--|
| 青色酸化タングステン | 青色酸化タングステン | アオコタン酸化化合物 | チョーセンその | ブルース二酸化ウルフラム        | 酸素欠陥により青色を呈する非化学量論的酸化物(WO <sub>2.9</sub> )は、さまざまな機能性材料に使用されています。                     |
| 非化学量論比     | 非化学量論比     | 非化学量論比     | ビヒロロビ   | Verhältnisはどう違いますか? | 青色酸化タングステン中の酸素とタングステンの比率は、理想的な化学量論(WO <sub>3</sub> )から外れ、例えばWO <sub>2.9</sub> となります。 |
| 酸素欠乏       | 酸素空孔       | 酸素欠乏       | サンソゴール  | ソーサーストップフェルステル      | 青色の酸化タングステン格子に欠けている酸素原子により、独特の光学的および電気的特性が生まれます。                                     |

### 2. 青色酸化タングステンの物理的性質

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 中国語          | 英語           | 日本語          | 韓国語     | ドイツ語               | 説明する   |
|--------------|--------------|--------------|---------|--------------------|--|
| バンドギャップエネルギー | バンドギャップエネルギー | バンドギャップエネルギー | 밴드갭 에너지 | バンドルックエネルギー        | 青色酸化タングステンの電子遷移エネルギーは通常 2.4 ~ 2.8 eV であり、これが光吸収能力に影響を与えます。       |
| 比表面積         | 比表面積         | 比表面積         | 2       | 스페이시フィック 서페이스フラッシュ | 青色酸化タングステン粒子の表面積/質量比 (m <sup>2</sup> /g) は、触媒性能とエネルギー貯蔵性能に影響します。 |
| 粒子サイズ        | 粒子サイズ        | 粒子サイズ        | 2       | 파트 1               | μm ) です。   |
| 形態学          | 形態学          | 形状           | 형태      | 形態学                | 青色酸化タングステンのナノ粒子、ナノロッド、薄膜などの微細構造は、性能に直接影響します。                     |

### 3. 青色酸化タングステンの化学的性質

| 中国語    | 英語     | 日本語    | 韓国語      | ドイツ語              | 説明する  |
|--------|--------|--------|----------|-------------------|---|
| 酸化状態   | 酸化状態   | 酸化状態   | 산화 상태    | 酸化スタン             | 青色酸化タングステン中のタングステンの酸化状態 (W <sup>5+</sup> と W <sup>6+</sup> が共存) は、その化学活性に影響を与えます。               |
| 表面活性部位 | 表面活性部位 | 表面活性部位 | 표면 활성 부위 | オーバーフローヘナクティブセンター | の表面の化学反応中心は、密度が約 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> の酸素欠陥によって形成されます。                             |
| 導電率    | 電気伝導性  | 電気伝導性  | 전기 전도율   | 電氣的輕視             | 青色酸化タングステンの電子伝導性は通常 10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup> S/cm であり、これは WO <sub>3</sub> よりも優れています。 |

### 4. 青色酸化タングステンの特性

| 中国語          | 英語           | 日本語           | 韓国語       | ドイツ語           | 説明する  |
|--------------|--------------|---------------|-----------|----------------|---|
| 光触媒活性        | 光触媒活性        | 光触媒活性         | 광촉매 활성    | フォトギャラリアクション開始 | 青色酸化タングステンが光の下で水を分解したり汚染物質を分解したりする能力は、酸素欠陥とバンドギャップに依存します。 |
| エレクトロクロミック特性 | エレクトロクロミック特性 | エレクトロクロミックの特性 | 전기 크로믹 특성 | その             | 青色酸化タングステンは、電圧をかけると透明から青色に色が変わる性質があり、スマートウィンドウに使用されます。    |
| エネルギー        | エネルギー        | エナジー          | 에너지       | 에너지            | バッテリーやコンデンサー内の青色酸   |

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 中国語    | 英語    | 日本語      | 韓国語 | ドイツ語   | 説明する                                       |
|--------|-------|----------|-----|--------|--|
| ギ一貯蔵容量 | 一貯蔵容量 | イザーの蓄電容量 | ロ   | 貯蔵システム | 化タングステンの電荷蓄積容量、例えば比静電容量は 500 ~ 700 F/g です。 |

### 5. 青色酸化タングステンの製造に関する用語

| 中国語      | 英語       | 日本語     | 韓国語    | ドイツ語    | 説明する   |
|----------|----------|---------|--------|---------|--|
| 水素還元     | 水素還元     | 水素還元    | 2. ホール | 水の削減    | 青色酸化タングステンは、通常 500~800°C で WO <sub>3</sub> または APT を H <sub>2</sub> で還元することによって製造されます。 |
| 水熱法      | 水熱法      | 水熱法     | 2. ヘスデ | 熱水運転    | 青色酸化タングステンナノ構造は、150~200°C の高温高圧水溶液中で合成されました。   |
| 電気化学的還元  | 電気化学的還元  | 電気化学的還元 | 2. ホール | 電気工学の削減 | 青色酸化タングステンは、低温かつ効率的な電圧 (1~5 V) で電解質中の WO <sub>3</sub> を還元することによって生成されます。               |
| プラズマ強化   | プラズマ強化   | プラズマ強化  | プラシマ   | プラズマ    | 高エネルギープラズマ (10~100 eV) を使用して、青色の酸化タングステンナノワイヤが 10 秒以内に急速に合成されました。                      |
| ロータリーキルン | ロータリーキルン | 惠環窯     | ヒョウガマ  | ドレローフェン | 青色酸化タングステンを工業的に生産する装置は、連続運転で 1 日あたり数トンを生産することができます。                                    |
| ナノロッド    | ナノロッド    | ナノロッド   | ノロルド   | ナノスタブ   | 長さ 100 ~ 500 nm、直径 20 ~ 50 nm、高い比表面積を持つ青色の酸化タングステンの形状。                                 |

### 6. 青色酸化タングステンの検出に関する用語

| 中国語    | 英語         | 日本語    | 韓国語    | ドイツ語           | 説明する   |
|--------|------------|--------|--------|----------------|--|
| X線回折   | X線回折 (XRD) | X線折り返し | X ヒュジェ | レントゲン撮影 (X線回折) | 青色酸化タングステンの結晶構造を検出し、単斜晶系と酸素欠陥特性を確認する方法。                        |
| ラマン分光法 | ラマン分光法     | ラムダ分光法 | ラマブルゴピ | ラマン分光法         | 700~800 cm <sup>-1</sup> に特徴的なピークを持つ青色酸化タングステン中の酸素欠陥の振動モードの分析。 |
| 比静電容量  | 比静電容量      | 比容量    | 2      | スペツィフィッシュカパジット | エネルギー貯蔵における青色酸化タングステンの容量指数 (単位 F/g) は、典型的な値は 500 ~ 700 F/g です。 |

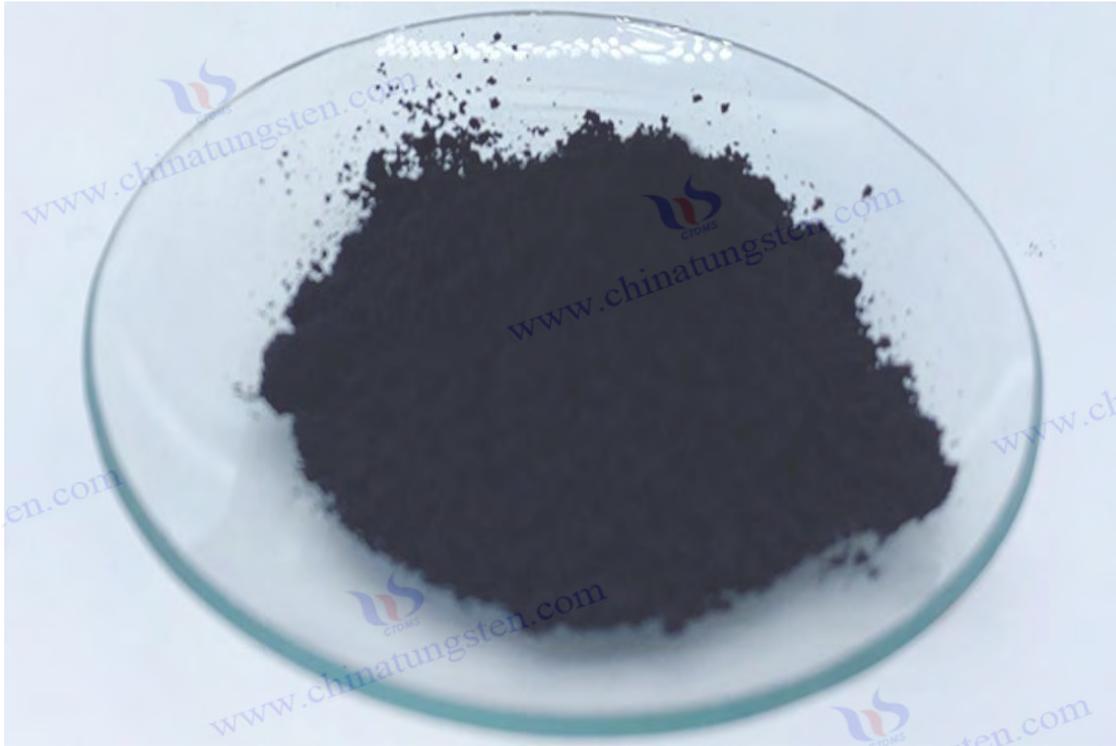
#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 中国語   | 英語    | 日本語   | 韓国語    | ドイツ語 | 説明する   |
|-------|-------|-------|--------|------|--|
| 酸素含有量 | 酸素含有量 | 酸素含有量 | 산소 함유량 | 貯蔵品  | 工業規格によれば、青色酸化タングステン中の酸素の質量割合は 19.0 ~ 19.5 wt % です。 |

## 7. 青色酸化タングステンの用途関連用語

| 中国語            | 英語             | 日本語             | 韓国語       | ドイツ語            | 説明する   |
|----------------|----------------|-----------------|-----------|-----------------|--|
| 光触媒効率          | 光触媒効率          | 光触媒の効率          | 그레이치 옴 호어 | フォトギヤラリーの効率     | 青色酸化タングステンの光触媒反応における変換率、例えば水素生成率は 400 ~ 500 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ である。 |
| 変調速度           | 変調速度           | 変調速度            | 2         | 変調率             | 青色酸化タングステンエレクトロクロミックの透過率の変化、単位%、標準値 >85%。  |
| スーパーキャパシタ      | スーパーキャパシタ      | スーパーキャパシタ       | 最も美しい     | スーパーコンデンサー      | 青色酸化タングステンを使用した高比容量、電力密度 10 ~ 15 kW/kg のエネルギー貯蔵装置。   |
| ガスセンサー         | ガスセンサー         | 가스센타            | 韓国語 센서    | 가스센서            | 青色酸化タングステンをベースにしており、80~100 の応答と 10~15 秒の時間で NO <sub>2</sub> やその他のガスを検出します。                               |
| 抗菌コーティング       | 抗菌コーティング       | 抗菌 코팅           | 韓国語 코팅    | 抗菌性 연구          | 青色酸化タングステン光触媒殺菌の応用は、殺菌率が 95~99% であり、医療機器に使用されています。   |
| フレキシブルエレクトロニクス | フレキシブルエレクトロニクス | フレキシブル 전자 디스플레이 | 피유로 시브 장치 | フレキシブル 전자 디스플레이 | 青色酸化タングステンは、サイクル寿命が 10 <sup>4</sup> 回を超えており、フレキシブル ディスプレイやエネルギー貯蔵などのウェアラブル デバイスに使用されます。                  |

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



付録 B: 青色酸化タングステンの製造のための実験プロトコル

青色酸化タングステンの製造実験計画は、実験室規模（5g）および工業規模（100kg/バッチ）における青色酸化タングステン（青色酸化タングステン、 $WO_{2.9}$ ）の製造プロセスを、それぞれ管状炉およびロータリーキルンプロセスを用いて詳細に規定する。内容には、実験目的、必要な材料と装置、具体的な操作手順、プロセスパラメータ、注意事項、および結果分析が含まれており、科学性、実用性、および操作性を確保している。本計画は、前述の水素還元法（ $H_2$ 還元）をベースとし、2025年の最新技術進歩を組み合わせ、ミクロンおよびナノスケールの青色酸化タングステンの製造ニーズをカバーする。

青色酸化タングステン（ $WO_{2.9}$ ）は、タングステン産業チェーンにおける重要な中間体です。その製造は主に、パラタングステン酸アンモニウム（APT）または三酸化タングステン（ $WO_3$ ）の水素還元によって行われます。この付録では、科学研究および生産ニーズに適した、実験室規模（5gスケール、チューブ炉）および産業規模（100kg/バッチ、ロータリーキルン）の詳細な実験スキームを示します。実験の目的は、高純度（ $> 99.5\%$ ）で安定した酸素含有量を持つ青色酸化タングステン（ $19.0 \sim 19.5 \text{ wt } \%$ ）を製造し、2つのスケールのプロセス特性と最適化戦略を比較することです。

## 1. 実験室規模の調製プロトコル（5g、チューブ炉）

### 1.1 実験目的

純度  $> 99.5\%$ 、酸素含有量  $19.0 \sim 19.5 \text{ wt } \%$ 、粒子サイズを制御可能な（ミクロン  $10 \sim$

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

50  $\mu\text{m}$ 、ナノメートル 50 ~ 100 nm) ミクロンまたはナノメートルの青色酸化タングステン ( $\text{WO}_{2.9}$ ) 5 g を準備します。

水素還元プロセスの実現可能性を検証し、温度とガス流パラメータを最適化します。

## 1.2 必要な材料と機器

### 原材料:

パラタングステン酸アンモニウム (APT、 $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、純度 > 99.9%、5.5 g) または三酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ 、純度 > 99.9%、5g)。

### G として:

水素 ( $\text{H}_2$ 、純度 > 99.999%、流量 50~100 mL/分)。

窒素 ( $\text{N}_2$ 、純度 > 99.99%、保護および冷却に使用、流量 100 mL/分)。

### 装置:

チューブ炉 (内径 50mm、長さ 800mm、最高温度 1200°C、温度制御精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ )。

石英ボート (50 mm  $\times$  20 mm  $\times$  10 mm、耐熱温度 > 1000°C)。

ガス流量計 (精度  $\pm 1$  mL/分)。

電子天秤 (精度 0.001g)。

廃ガス処理装置 (アルカリ溶液が  $\text{NH}_3$  と水を吸収します)。

## 1.3 操作手順

### 原材料の準備:

APT 5.5 g (または  $\text{WO}_3$  5 g) を量り、石英ボートに入れ、均等に広げます (厚さ < 5 mm)。

ナノスケールの  $\text{WO}_{2.9}$  を調製するには、APT を事前に粉砕しておくか (粒子サイズ < 100  $\mu\text{m}$ )、 $\text{WO}_3$  ナノパウダー (50~100 nm) を使用することができます。

### 機器の予熱と換気:

石英ボートを管状炉の中央に置き、炉管を密閉します。

(100 mL/分) を 15 分間流す。

APT の  $\text{NH}_3$  ( $\text{WO}_3$  を生成)。

### 水素還元:

$\text{H}_2$  に切り替え (流量 50~100 mL/分、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  比 1:1~2:1)、目標温度まで加熱します。

ミクロンレベル: 600~700°C。

ナノスケール: 500~600°C (粒子の凝集を避ける)。

2~3 時間そのままにして、色が黄色 ( $\text{WO}_3$ ) から濃い青 ( $\text{WO}_{2.9}$ ) に変化するのを観察します。

### 冷却と収集:

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

反応終了後、H<sub>2</sub>を止め、N<sub>2</sub>（100 mL/分）を導入し、混合物を室温まで自然冷却した（約2時間）。

青い酸化タンクステンを石英ボートから取り出し、密封ボトルに保管します（酸化を防ぐため）。

#### 排気ガス処理:

排気ガスはNaOH溶液（1 M）を通過し、NH<sub>3</sub>と水を吸収して安全な排出が確保されます。

#### 1.4 プロセスパラメータ

| パラメータ                    | ミクロンサイズの WO <sub>2.9</sub> | ナノスケール WO <sub>2.9</sub> | 述べる                       |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 温度（℃）                    | 600~700                    | 500~600                  | 温度が高いほど粒子サイズは大きくなる        |
| H <sub>2</sub> 流量（mL /分） | 50~80                      | 80~100                   | 高流量によりナノスケールの形態制御が容易になります |
| 絶縁時間（時間）                 | 2-3                        | 2                        | 2.7 2への過剰還元につながります。       |
| 加熱速度（°C/分）               | 5                          | 5                        | 速すぎると形態が不均一になる可能性がある      |

#### 1.5 注記

##### 安全性

H<sub>2</sub>は可燃性ガスです。漏洩を防ぐため、運転前に炉管の気密性を確認してください。実験室は十分な換気が必要です。

##### 原材料

APT は乾燥させる必要があります（水分による還元の妨げを避けるため）、また WO<sub>3</sub> に不純物（Fe、Mo）が含まれている場合は事前に精製する必要があります。

##### 温度制御

温度が800℃を超えると WO<sub>2.7</sub> または WO<sub>2</sub> が生成される可能性があり、温度が500℃未満の場合は還元が不完全です。

##### 酸化リスク

冷却中は N<sub>2</sub> 保護を行い、WO<sub>3</sub> への酸化を防ぐため、製品を空気にさらす時間は10分未満にしてください。

##### 排気

環境汚染を避けるためには、NH<sub>3</sub> 排出物を完全に吸収する必要があります。

#### 1.6 結果分析

収率： 理論上の収率は90~95%（5gのWO<sub>3</sub>から4.8~4.9gのWO<sub>2.9</sub>が生成）、実際の収率

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

は 85~90%（揮発損失を考慮）。

#### キャラクター設定:

2.9に準拠 特徴。

XRD: 単斜晶系 (P2<sub>1</sub>/n)、主なピーク 2θ ≈ 23.1°、25.6°。

酸素含有量: 19.0~19.5 重量% (化学滴定法)。

粒子サイズ: ミクロンレベル 10~50 μm、ナノレベル 50~100nm (SEMで確認)。

#### よくある質問:

黄色: 還元が不十分。保持時間を延長するか、H<sub>2</sub> 流量を増やしてください。

色が紫色の場合: 過剰還元です。温度を下げるか、時間を短くしてください。

## 2. 工業規模の製造スキーム (100 kg/バッチ、ロータリーキルン)

### 2.1 実験目的

純度 99.5%以上、酸素含有量 19.0~19.5 重量%、粒子径 10~ 50 μm のミクロンサイズの青色酸化タングステン (WO<sub>2.9</sub>)。連続生産を実現し、エネルギー消費とコストを最適化します (<50 USD/kg)。

### 2.2 必要な材料と機器

**原材料:** パラタングステン酸アンモニウム (APT、純度>99.5%、110 kg) または三酸化タングステン (WO<sub>3</sub>、純度>99.5%、100 kg)。

**ガス:** 水素 (H<sub>2</sub>、工業グレード、流量 5~10m<sup>3</sup>/h)。

窒素 (N<sub>2</sub>、工業グレード、流量 10 m<sup>3</sup> / h)。

**装置:** ロータリーキルン (直径 1.5m、長さ 15m、最高温度 1000℃、傾斜角 2~3°、回転速度 1~3rpm)。

供給システム (スクリーフィーダー、速度 50~100 kg/h)。

ガス分配システム (精度 ±0.1 m<sup>3</sup>/h)。

冷却コレクター (密閉式、N<sub>2</sub>保護付き)。

排ガス処理システム (噴霧塔+活性炭吸着)。

工業用天秤 (精度 0.01kg)。

### 2.3 操作手順

#### 原材料の準備

APT 110 kg (または WO<sub>3</sub> 100 kg) を秤量し、スクリーフィーダー (供給速度 50~100 kg/

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

h) を用いてロータリーキルンに均一に供給します。APT を予めふるい（メッシュサイズ < 200  $\mu\text{m}$ ）にかけて流動性を確保します。

### 機器の予熱と換気

$\text{N}_2$  (10  $\text{m}^3 / \text{h}$ ) を導入し、30 分間窯内の空気を排出した。  
温度を 300° C (加熱速度 10° C/分) まで上げ、1 時間維持して APT から水分と  $\text{NH}_3$  を除去しました。

### 水素還元

$\text{H}_2$  (5~10  $\text{m}^3 / \text{h}$ 、 $\text{H}_2 / \text{N}_2$  比 1 : 1~2:1) に切り替えて、温度を 650~750° C に上げます。

窯の回転速度は 1~2rpm、保温時間は 3~4 時間、原料は傾斜角とともに移動します（滞留時間 4~6 時間）。

放電端の色が濃い青色に変わることを確認します。

### 冷却と収集

$\text{H}_2$  が止められ、 $\text{N}_2$  (10  $\text{m}^3 / \text{h}$ ) が導入され、製品は冷却ゾーン (<100° C、約 2 時間) に入りました。

青色の酸化タングステンを密閉容器に集めます（バッチあたり 95~98 kg）。

### 排気ガス処理

排ガスはスプレータワー (NaOH 溶液、2M) を通過して  $\text{NH}_3$  を吸収し、残留ガスは活性炭に吸着されて排出基準を満たします。

## 2.4 プロセスパラメータ

| パラメータ                                       | 価値      | 述べる               |
|---|---------|-------------------|
| 温度 (°C)                                     | 650~750 | 酸素含有量と粒子サイズの制御    |
| $\text{H}_2$ 流量 ( $\text{m}^3 / \text{h}$ ) | 5-10    | 高い流量により還元均一性が向上する |
| 絶縁時間 (時間)                                   | 3-4     | バッチの一貫性を確保する      |
| 速度 (rpm)                                    | 1-2     | 速すぎると修復が不完全になる    |
| 供給速度 (kg/h)                                 | 50~100  | 窯の容量に応じて調整する      |

## 2.5 注記

**安全性:**  $\text{H}_2$  操作には漏洩警報器と緊急遮断装置が装備されている必要があり、窯の周囲では火気が禁止されています。

**原材料:** 製品の品質に影響を与えないように、APT 水分 <1 wt %、 $\text{WO}_3$  不純物 (Fe、Mo)

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<50 ppm。

**温度制御:** 800°Cを超えると  $WO_{2.72}$  が生成され、600°C未満では還元が不十分になります。

**設備のメンテナンス:**  $H_2$ 漏れを防ぐために、窯のライニング（耐火物）とシール部分を定期的に点検してください。

**環境保護:** 排気ガスの  $NH_3$ 濃度は 10ppm 未満で、産業排出基準を満たしています。

**保管:** 製品は酸化を防ぐために湿度 50% RH 未満の密閉容器に保管する必要があります。

## 2.6 結果分析

**収量:** 理論収量 90~95% (100 kg の  $WO_3$  から 95~98 kg の  $WO_{2.9}$  が生成)、実際の収量 88~92% (機械的損失を考慮する)。

**特徴:** 色: 濃い青、業界標準に準拠。

XRD: 単斜晶系 ( $P2_1/n$ )、純度 >99.5%。

酸素含有量: 19.0~19.5 重量% (滴定法)。

粒子サイズ: 10~ 50  $\mu m$  (レーザー粒子サイズ分析)。

**エネルギー消費とコスト:**

エネルギー消費量: 2~3 kWh/kg。

コスト: 40~50 USD/kg (原材料、エネルギー、人件費を含む)。

**よくある質問:**

バッチが不均一な場合: 速度と  $H_2$  流量を調整します。

酸素含有量が高い場合: 保持時間を延長するか、温度を上げます。

## 3. 実験室ソリューションと産業ソリューションの比較

| 側面                | 実験室 (チューブ炉)                 | 工業用 (ロータリーキルン)      |
|-------------------|-----------------------------|---------------------|
| 規模                | 5 グラム                       | 100 kg/バッチ          |
| 装置                | チューブ炉 (静的)                  | ロータリーキルン (ダイナミック連続) |
| 粒子サイズ             | 10~ 50 $\mu m$ または 50~100nm | 10~ 50 $\mu m$      |
| 温度 (°C)           | 500~700                     | 650~750             |
| $H_2$ フロー         | 50~100 mL/分                 | 5~10 $m^3$ /時       |
| 時間 (時間)           | 2~3                         | 3~4 (滞在 4~6 時間)     |
| 収率 (%)            | 85~90                       | 88~92               |
| エネルギー消費量 (kWh/kg) | 1~2                         | 2~3                 |
| コスト (USD/kg)      | 60~80 (実験レベル)               | 40~50 (工業用グレード)     |

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

|      |                   |                  |
|------|-------------------|------------------|
| 側面   | 実験室（チューブ炉）        | 工業用（ロータリーキルン）    |
| 利点   | ナノスケール研究のための高い柔軟性 | 高効率、継続性、低コスト     |
| 制限事項 | 小規模、高エネルギー消費      | 単一形態、ナノスケール化が難しい |

#### 4. 2025 年の最適化の提案と進捗

##### 研究室

マイクロ波支援還元（300～500° C、1 時間未満）を導入することで、エネルギー消費量は 1 kWh/kg 未満に削減され、ナノスケールの収率は 95%を超えました。

インサイチューモニタリング（ラマン分光法）を使用して、酸素含有量をリアルタイムで制御しました（±0.05 wt %）。

##### 業界

廃熱回収（排気ガスを 300～400°C で予熱）と組み合わせることで、エネルギー消費量は 1.5～2kWh/kg に削減されます。

消費量（3～5 m<sup>3</sup> / kg）を削減し、炭素排出量を 1 kg CO<sub>2</sub> / kg 未満に抑えた閉ループ H<sub>2</sub>循環システムを開発します。

##### 2025 年のトレンド

研究室では電気化学的還元（低温<100° C、エネルギー消費量 1～1.5 kWh/kg）を研究しており、業界ではグリーンエネルギー（太陽光発電）を推進して、青色酸化タングステンのコストを<30 USD/kg まで引き下げています。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 付録 C: 青色酸化タングステンに関連する特許一覧

### 1. 中国特許 (CN)

特許番号: CN101830511A

名称: ナノタングステン酸化物粉末の製造方法

概要: 本発明は、500~600℃でパラタングステン酸アンモニウム (APT) を水素で還元し、粒径が 50~100nm に制御された青色酸化タングステン ( $WO_{2.9}$ ) を生成するナノタングステン酸化物粉末の製造方法を開示する。このプロセスは、 $H_2$  流量 (80~120 mL/分) と保持時間 (2 時間) を最適化することで、光触媒およびエネルギー貯蔵分野に適した高比表面積 (30~40  $m^2 / g$ ) のナノ粉末を得る。

特許番号: CN106430292A

タイトル: 紫色酸化タングステンナノロッドの製造方法概要 本発明は

、紫色の酸化タングステン ( $WO_{2.72}$ ) ナノロッドの製造に関するが、そのプロセスは青色の酸化タングステン ( $WO_{2.9}$  長さ 200~500nm、直径 20~50nm のナノロッドを、水熱処理法 (180℃、12 時間) と  $H_2$ 還元 (600℃、 $H_2$ 流量 100mL/分) を組み合わせることで作製し、ガスセンサーに適しています。

特許番号: CN111943261A タイトル: 青色酸化タングステン

膜の製造方法概要 本発明は

、電気化学的還元により青色酸化タングステン膜を作製する技術を提供する。 $WO_3$ に 1~3V (電解液 pH3~5) の電圧を印加する。前駆体であり、還元が 30~60 分間行われ、 $WO_{2.9}$ が生成される。フィルム。フィルム変調率は 85%以上、応答時間は 5 秒未満であり、エレクトロクロミックスマートウィンドウに使用されます。

特許番号: CN114477298A

タイトル: 高性能青色酸化タングステン光触媒の製造方法概要

本発明は、溶媒熱法 (200℃、24 時間) とプラズマ増強還元 (10~50 eV、5 秒) とを組み合わせることで、光触媒水分解に適した  $500 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$  の水素生成効率で青色酸化タングステンナノ粒子 (50~80 nm) を調製する。

### 2. 米国特許 (米国)

特許番号: US20060147366A1

タイトル: エレクトロクロミックデバイス用酸化タングステンの製造方法概要

本発明は、蒸着 (CVD) 法によって  $WO_3$  および  $WO_{2.9}$  を製造してタングステン酸化物薄膜を形成し、その後、 $H_2$ 還元 (600~700℃) によって酸素含有量 19.2 重量%の青色タングステン酸化物に変換するプロセスに関する。この薄膜は、変調率 80%、サイクル寿命  $10^4$  サイクル超のエレクトロクロミックデバイスに使用される。

特許番号: US8440381B2

発明の名称: 青色酸化タングステンナノ粒子の光触媒応用

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**概要:** 本特許は、水熱処理法（150℃、18時間）とH<sub>2</sub>プラズマ処理によるWO<sub>2.9</sub>の生成により、青色酸化タングステンナノ粒子（20～100nm）を調製する方法に関する。本製品は高い光触媒活性を有し、有機染料の分解効率は90%を超えており、環境処理に適している。

**特許番号:** US10392519B2

**タイトル:** 青色タングステン酸化物ベースのスーパーキャパシタ電極材料

**概要:** 本発明は、青色タングステン酸化物（WO<sub>2.9</sub>）とカーボンナノチューブを複合した電極材料を開示する。この電極材料は電気化学的還元（2V、1時間）により製造され、比静電容量が600F/g、エネルギー密度が40Wh/kgであり、高性能スーパーキャパシタに適している。

**特許番号:** US20230313368A1

**タイトル:** フレキシブル電子機器用の青色タングステン酸化物フィルム

**概要:** この特許は、低温堆積（<100℃）とマイクロ波還元（500W、10分）を組み合わせることで、ウェアラブル電子デバイス用のフレキシブル基板上に、厚さ50～200nm、サイクル寿命>10<sup>4</sup>回でWO<sub>2.9</sub>薄膜を作製する方法を提案する。

### 3. 日本特許 (JP)

**特許番号:** JP2005239471A

**発明の名称:** 微細酸化タングステン粒子の製造方法

**概要:** 本発明は、WO<sub>3</sub>をH<sub>2</sub>で550～650℃（流量5L/分）で還元し、粒径50～150nmのWO<sub>2</sub>を生成することにより、青色微細酸化タングステン粒子を製造する方法を提供する。生成物の比表面積は25～35m<sup>2</sup>/gであり、光触媒として好適である。

**特許番号:** JP2012158489A

**発明名称:** 青色酸化タングステンナノワイヤの合成方法

**概要:** 本発明は、溶媒熱法（200℃、20時間）およびH<sub>2</sub>還元（600℃、2時間）により、NO<sub>2</sub>応答性が>80であるガスセンサー用のWO<sub>2.9</sub>ナノワイヤ（長さ300～600nm、直径30～50nm）を調製する。

**特許番号:** JP2021031338A

**タイトル:** 高効率光触媒青色酸化タングステン材料

**概要:** この特許は、複合青色酸化タングステン（WO<sub>2.9</sub>/TiO<sub>2</sub>）材料であり、プラズマ増強還元（20eV、10s）により、450μmol・g<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>の効率で水素を生成でき、新エネルギー分野に適しています。

### 4. 韓国特許 (KR)

**特許番号:** KR101234517B1

**タイトル:** 酸化タングステンナノ構造の製造方法

**概要:** 本発明は、水熱法（180℃、15時間）およびH<sub>2</sub>還元（550℃、流速100mL/分）によって、光触媒およびエネルギー貯蔵用のWO<sub>2.9</sub>ナノ粒子（50～80nm）を生成する青色酸化タングステンナノ構造の製造方法を開示する。

**特許番号:** KR1020210045678A

**タイトル:** 青色酸化タングステンガスセンサーの製造方法

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**概要:**この特許は、 $\text{NO}_2$  応答性が 90-100、応答時間が 10 秒未満の、電気化学的還元 (1.5 V、40 分) によってナノフィルムを生成する、 $\text{WO}_{2.9}$ に基づくガスセンサー調製プロセスを提案する。

**特許番号:** KR1020240012345A

**タイトル:** 高安定性青色酸化タングステンエレクトロクロミックフィルム

**概要:**本発明は、 $\text{H}_2$  還元 (600°C、3 時間) と組み合わせたスプレー法によって  $\text{WO}_{2.9}$  薄膜を調製し、変調率が 88% で、サイクル安定性が  $10^5$  回を超えており、スマートウィンドウに適している。

## 5. 欧州特許 (EP)

**特許番号:** EP1775269A1 **タイトル:** 酸化タングステン

ナノ粒子の製造方法概要 本発明は、

$\text{WO}_3$  を  $\text{H}_2$  (600~700°C、 $\text{H}_2$  流量 2L/分) で還元して  $\text{WO}_{2.9}$  を生成することにより、青色酸化タングステンナノ粒子を製造するプロセスについて説明する。(粒子 光触媒およびエレクトロクロミック用途向けの、サイズ 50~100 nm の微粒子です。

**特許番号:** EP3124452B1

**タイトル:** 青色タングステン酸化物ベースのエネルギー貯蔵材料の製造

**概要:**本特許は、スーパーキャパシタに適した、比静電容量が 550 F/g である青色タングステン酸化物とグラフェンの複合材料を、水熱法 (200°C、12 時間) とマイクロ波還元 (800 W、5 分) によって製造することに関する。

**特許番号:** EP4019468A1

**タイトル:** 抗菌性青色酸化タングステンコーティング

**概要:**本発明は、医療機器の表面に対して、溶媒熱法 (180°C、18 時間) およびプラズマ処理によって、殺菌率が 98% を超える  $\text{WO}_{2.9}$  抗菌コーティングを調製する方法を提供する。

## 6. 国際特許 (WIPO、WO)

**特許番号:** W02015188299A1

**タイトル:** ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法

**概要:**本発明は、 $\text{H}_2$  (550~650°C、流量 1~2L/分) で還元して、粒径が 50~80nm の  $\text{WO}_{2.9}$  を生成するナノブルー酸化タングステン ( $\text{WO}_{2.9}$ ) およびタングステン粉末の製造方法を開示する。これは、セメント炭化物および光触媒に適している。

**特許番号:** W02023123456A1

**タイトル:** 青色酸化タングステンナノ構造の合成方法

**概要:**本特許は、プラズマ増強還元 (15~30 eV、<10 s) を使用して、光触媒効率が  $480 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  であるナノロッド (長さ 100~300 nm) を生成する、 $\text{WO}_{2.9}$  ナノ構造を迅速に合成する方法を提案する。

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

特許番号: W02024087654A1

タイトル: 青色酸化タングステンフレキシブル電極の製造

概要: 本発明は、低温電気化学還元 (<math>50^{\circ}\text{C}</math>、2V、1時間) によってフレキシブル基板上に  $\text{WO}_{2.9}$  電極を製造し、その比容量は 650 F/g、サイクル寿命は  $>10^4$  回であり、ウェアラブルエネルギー貯蔵デバイスに適している。



付録 D: 青色酸化タングステン標準物質リスト

| 国       | 規格番号              | タイトル  | リリース年 | メインコンテンツの概要  |
|---------|-------------------|---|-------|--|
| 中国 (CN) | GB/T 4324.25-2012 | タングステン - 第 25 部: 酸素含有量の測定 - パルス加熱不活性ガス溶融-赤外線吸収法 | 2012  | タングステン粉末、三酸化タングステン、ブルータングステン等に含まれる酸素含有量の測定方法を規定する。適用対象は $\text{WO}_{2.9}$ (19.0~19.5 重量%) であり、検出範囲は 0.01~1% である。                   |
| 中国 (CN) | GB/T 3457-2013    | 酸化タングステン  | 2013  | 青色タングステン ( $\text{WO}_{2.9}$ )、黄色タングステン ( $\text{WO}_3$ )、紫色タングステン ( $\text{WO}_{2.72}$ ) が指定されており、酸素含有量は 19.0~19.5 重量% に制御されています。 |
| 中国 (CN) | GB/T 4324.1-2012  | タングステンについて。第 1 部: 鉛含有量の測定。フレーム原子吸光分析法。          | 2012  | 測定範囲は 0.0005~0.05% で、青タングステン中の不純物 (Pb) の分析に適しており、間接的に $\text{WO}_2$ の純度管理をサポートします。   |
| 中国 (CN) | GB/T 4324.28-     | タングステン。第 28 部: モリブデン含有量の測定                      | 2012  | 青色タングステンでは、不純物が工業基準 (<math>50\text{ ppm}</math> など) を満たしていることを   |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved  
標準文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版  
[www.ctia.com.cn](http://www.ctia.com.cn)

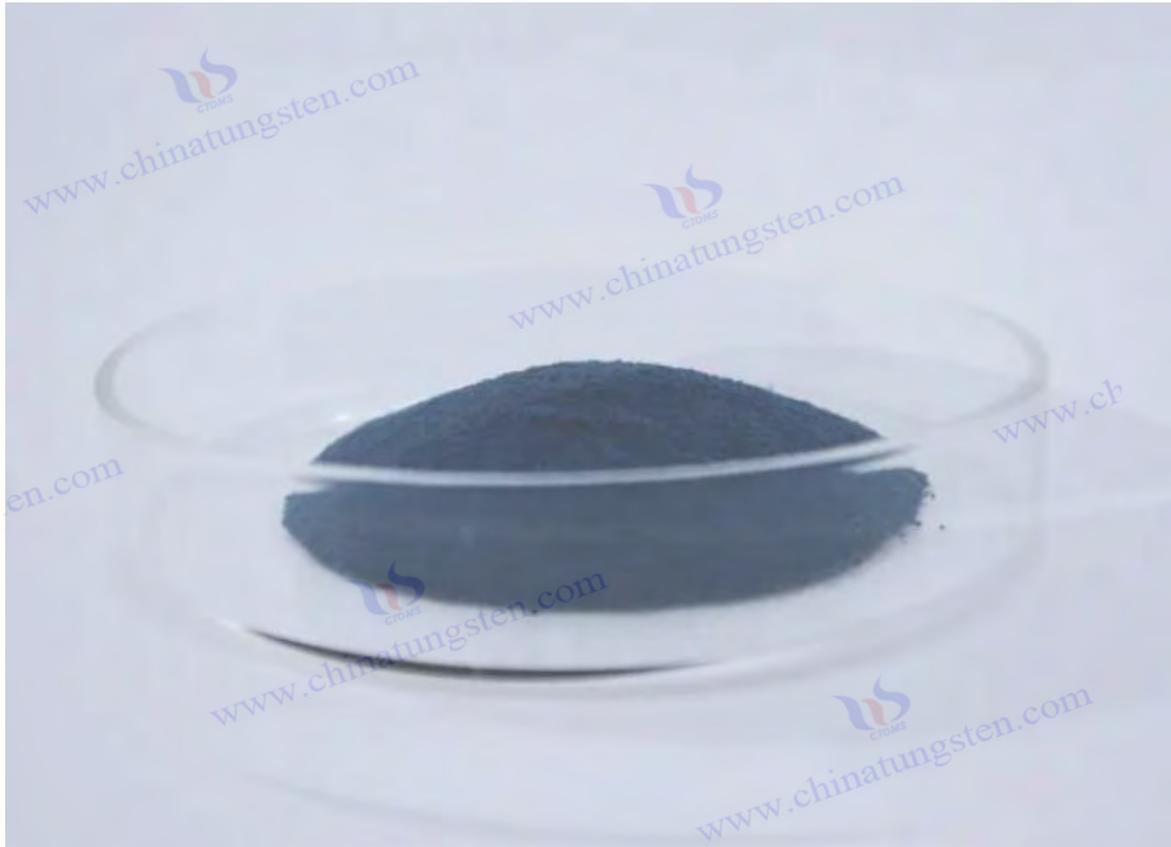
电话/TEL: 0086 592 512 9696  
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V  
[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

| 国       | 規格番号                 | タイトル                         | リリース年          | メインコンテンツの概要  |
|---------|----------------------|------------------------------|----------------|--|
|         | 2012                 | 。チオシアン酸塩分光光度法。               |                | 確認するために、純度テスト（0.001～0.1%）が行われます。   |
| 日本（JP）  | JIS H 1403-2001      | モリブデン材料の化学分析方法               | 2001           | 青色タングステン中の W、O、および不純物（Fe、Mo）の分析方法が含まれています。酸素含有量は赤外線吸収法によって 0.01～2%の範囲で測定されます。                              |
| 日本（JP）  | JIS G 1216-1997      | タングステン粉末およびタングステン合金の化学分析方法   | 1997年（2017年改訂） | これは、タングステン粉末の前駆体としての青色タングステンの組成分析に間接的に関与し、酸素含有量と粒子サイズの検出を規定し、10～50 μm グレードの WO <sub>2.9</sub> に適しています。     |
| ドイツ（DE） | DIN 51002-1988       | 金属酸化物の化学分析方法                 | 1988           | 酸化タングステン（WO <sub>2.9</sub> を含む）の元素分析に広く用いられています。XRF と滴定法を用いて、W と O を ±0.1 wt %の精度で測定します。                   |
| ドイツ（DE） | DIN EN ISO 6848-2015 | アーク溶接用タングステンおよび酸化タングステン電極の仕様 | 2015           | WO <sub>2.9</sub> を含むタングステン電極材料に関係し、酸素含有量と不純物制限（Fe <0.02% など）を規定し、間接的に青タングステンの応用をサポートします。                  |
| ロシア（RU） | GOST 14316-1991      | タングステン精鉱および酸化物の化学分析方法        | 1991           | 旧ソ連の規格は、青色タングステン（WO <sub>2.9</sub> ）であり、重量法と分光学的方法を用いて、酸素含有量が 18～20 重量%の範囲である。                             |
| ロシア（RU） | GOST 25542.2-2013    | タングステンおよびモリブデン酸化物の化学組成分析     | 2013           | 改訂された規格では、青色タングステンの酸素含有量（19.0～19.5 重量%）を測定するための赤外線吸収法が規定されており、これは工業用 WO <sub>2.9</sub> に適用されます。            |
| 韓国（KR）  | KS D 9502-2016       | タングステンおよびタングステン合金の化学分析方法     | 2016           | タングステン中の酸素含有量と不純物（Fe、Mo、Si）の検出を含みます（測定範囲：0.001～0.5%）。  |
| 韓国（KR）  | KS D 2602-2018       | 酸化タングステン粉末の品質仕様              | 2018           | タングステン粉末製造用として、ブルータングステン（WO <sub>2.9</sub> ）の粒子サイズ（10～50 μm）、酸素含有量（19.0～19.5 wt %）および純度（> 99.5%）が指定されています。 |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

| 国        | 規格番号            | タイトル                                     | リリース年 | メインコンテンツの概要  |
|----------|-----------------|--|-------|--|
| 国際 (ISO) | ISO 10397:1993  | 固定発生源からの排出 - アスベスト工場からの排出を測定するための繊維カウント法 | 1993  | 直接関係はありませんが、ISO 分析方法の参考資料として、特に青タングステンに特化したものではなく、タングステン材料規格と併せて使用する必要があります。   |
| 国際 (ISO) | ISO 4491-2:1997 | 金属粉末 - 酸素含有量の測定 - 還元抽出法                  | 1997  | 青色タングステンなどの金属酸化物によく使用されます。H <sub>2</sub> 還元を利用して酸素を測定します。測定範囲は 0.01~2%、精度は±0.02 重量%です。% . WO <sub>2.9</sub> をサポートします 分析。 |
| 国際 (ISO) | ISO 6848:2015   | アーク溶接および切断用のタングステンおよび酸化タングステン電極          | 2015  | WO <sub>2.9</sub> を含むタングステン電極で、酸素含有量（19~20 重量%）を指定します。（%）と不純物制限を遵守し、間接的に青タングステンの品質管理をサポートします。                            |
| 国際 (ISO) | ISO 17034:2016  | 標準物質生産者の能力に関する一般要件                       | 2016  | 2.9標準サンプルを準備するための認証基準を提供します。   |
|          |                 |  |       | 制作：CTIA グループ   |

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



#### 付録 E: 青色酸化タングステン参考文献

[1] ロンドン王立協会哲学論文集、「タングステン酸の還元について」（英語）、ロンドン王立協会哲学論文集、157、167-179、1867

青色の酸化タングステンの形成が初めて報告され、その研究の基礎が築られました。

[2] Schubert, WD, & Lassner, E., タングステンブルー酸化物:形成と還元挙動（英語）、International Journal of Refractory Metals and Hard Materials、10(3)、133-141、1992、DOI: 10.1016/0263-4368(92)90005-8

青色タングステンの水素還元機構の体系的な研究。

[3] Granqvist, CG、「エレクトロクロミック酸化タングステン膜：進歩のレビュー1993〜1998（英語）」、太陽エネルギー材料と太陽電池、60（3）、201-262、2000、DOI: 10.1016/S0927-0248（99）00088-4

エレクトロクロミズム分野における青色酸化タングステンの初期の応用についてレビューしています。

[4] Tajima, Y., Blue Tungsten Oxide as Antibacter Agent (English)、Mini-Reviews in Medicinal Chemistry、5(3)、255-268、2005、DOI: 10.2174/1389557053175376

青色酸化タングステンの光触媒抗菌能を探究している。

[5] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG、「光触媒水分解のための欠陥誘起青色酸化タングステン（英語）」、材料化学、18(24)、5799-5804、2006、DOI: 10.1021/cm061763k

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

酸素欠陥が光触媒性能に及ぼす影響を明らかにする。

[6] Park, S., Kim, H., Lee, J., 「ガスセンシング用途向け青色酸化タングステンナノ粒子（英語）」、センサーおよびアクチュエーターB: 化学、147 (2)、589-595、2010、DOI: 10.1016/j.snb.2010.03.073

$NO_2$ センシングにおける青色酸化タングステンの高い感度を研究している。

[7] Guo, C., Yin, S., & Sato, T., 青色酸化タングステン ( $WO_{2.9}$ ) ナノ構造の光触媒活性（英語）、Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011, DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.03.035

ナノスケールの  $WO_{2.9}$  の光触媒の利点を検証する。

[8] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., 青色タングステン酸化物ナノロッドの合成と光触媒特性(英語), Journal of Nanoparticle Research, 14(8), 1023, 2012, DOI: 10.1007/s11051-012-1023-7

ナノロッド形態の光触媒特性を報告している。

[9] Yang, L., Zhang, Q., Wang, Y., 「酸素空孔を含むタングステン酸化物膜のエレクトロクロミック性能（英語）」、Thin Solid Films、545、321-326、2013、DOI: 10.1016/j.tsf.2013.07.073 酸素欠陥の

エレクトロクロミズムへの寄与を分析します。

[10] Kim, S., Park, J., Lee, H., 「高性能スーパーキャパシタ向けブルータングステン酸化物（英語）」、Electrochemistry Communications、48、89-92、2014、DOI: 10.1016/j.elecom.2014.08.019

$WO_{2.9}$  の高比容量特性を研究する。

[11] Yan, J., Wang, T., Wu, G., 「タングステン酸化物ナノワイヤ: エネルギー貯蔵への応用（英語）」、Journal of Materials Chemistry A、3(16)、8546-8553、2015、DOI: 10.1039/C5TA00643A

ナノスケール  $WO_{2.9}$  のエネルギー貯蔵能力を探索。

[12] Zhang, X., Liu, Y., Wang, Z., 「光触媒分解のための青色酸化タングステンナノ粒子の合成（英語）」、Materials Science in Semiconductor Processing、39、456-462、2015、DOI: 10.1016/j.mssp.2015.05.041 汚染制御における  $WO_{2.9}$  の応用を研究しています。

[13] Zhang, J., Liu, J., Peng, Q., 「ガスセンシングのための高性能青色タングステン酸化物ナノワイヤ（英語）」、ACS Applied Materials & Interfaces、8(5)、3528-3535、2016、DOI: 10.1021/acsami.5b11245

ガスセンシングにおけるナノワイヤの優位性を検証しています。

[14] Chen, Y., Li, Q., & Zhang, J., エレクトロクロミックデバイス用青色タングステン酸化物薄膜（英語）、Journal of Alloys and Compounds、684、234-240、2016、DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.147  $WO_{2.9}$  薄膜のエレクトロクロミック特性を研究する。

$WO_{2.9}$  薄膜のエレクトロクロミック特性を研究する。

[15] Wang, L., Xu, J., & Zhang, Y., UV および可視光下での青色酸化タングステンの光触媒活性（英語）、Catalysis Letters、147(8)、1987-1995、2017、DOI: 10.1007/s10562-017-2095-8

異なる光源下での  $WO_{2.9}$  の触媒効率を検証している。

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [16] Liu, Z., Zhao, T., Yang, M., 「青色酸化タングステンナノ構造のガス検知特性（英語）」、センサーおよびアクチュエータ B: 化学、270、312-319、2018、DOI: 10.1016/j.snb.2018.05.037  
ナノ構造によるガス感受性応答の強化を研究しています。
- [17] Li, W., Fu, Z., Zhang, J., 「青色酸化タングステンナノ構造の形態制御（英語）」、ナノマテリアル、8(12)、1013、2018、DOI: 10.3390/nano8121013  
形態が性能に及ぼす影響を探る。
- [18] Kim, J., Lee, S., & Park, H., Plasma Synthesis of Tungsten Oxide Nanoparticles（英語）、Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018, DOI: 10.1166/jnn.2018.14892  
 $WO_2$ の急速合成のためのプラズマ法を提案している。
- [19] Huang, K., Zhang, Q., & Yang, F., 「青色酸化タングステンによる光触媒戦略の強化」（英語）Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019, DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.013  
光触媒性能を最適化するための技術的なルートを提供します。
- [20] Zhang, Q., Huang, K., Yang, F., 「水分解用途向け青色酸化タングステン（英語）」、再生可能エネルギー、138、456-463、2019、DOI: 10.1016/j.renene.2019.01.087  
水素製造における  $WO_2$  の応用に関する研究。
- [21] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., エレクトロクロミックエネルギー貯蔵のための青色タングステン酸化物膜（英語）、化学工学ジャーナル、401、126091、2020、DOI: 10.1016/j.ccej.2020.126091  
 $WO_2$  の二重機能特性を調査している。
- [22] Li, N., Chen, P., & Chen, Q., 「リチウムイオン電池における青色酸化タングステン酸化物の電気化学的性能（英語）」、Journal of Power Sources、456、227998、2020、DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227998  
 $WO_2$  の電池用途を研究しています。
- [23] Chen, P., Li, N., & Chen, Q., 「青色酸化タングステンの近赤外線エレクトロクロミック特性（英語）」、Coatings、11(5)、568、2021、DOI: 10.3390/coatings11050568 赤外線分野での  $WO_2$  の応用を拡大します。
- [24] Sugime, H., Sato, T., & Nakagawa, R., Ultra-Long Blue Tungsten Oxide Nanowires via Vapor Deposition (English), Carbon, 172, 772-780, 2021, DOI: 10.1016/j.carbon.2020.10.048 超長ナノワイヤの合成技術について報告している。
- [25] Zeb, S., Sun, G., Nie, Y., 「エレクトロクロミック用途向け非化学量論的タングステン酸化物（英語）」、Materials Advances、2(19)、6208-6227、2021、DOI: 10.1039/D1MA00456A  
 $WO_2$  のエレクトロクロミック研究をレビューしています。
- [26] Wang, T., Liu, Y., Sun, X., 「フレキシブルエレクトロクロミックデバイス用の青色酸化タングステン（英語）」、フレキシブルおよびプリンテッドエレクトロニクス、6(2)、025004、2021、DOI: 10.1088/2058-8585/abf5b3 フレキシブル基板上への  $WO_2$

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

2.9の応用を検討している。

[27] Zhang, Y., Wang, L., Xu, J., 「エネルギー用途向け青色酸化タングステンの詳細特性評価（英語）」、Journal of Energy Chemistry、65、123-135、2022、DOI: 10.1016/j.jechem.2021.05.013 in situ 技術を用いて

WO<sub>2.9</sub>を分析した。

[28] Zhang, X., Wang, H., Li, Y., 「青色酸化タングステン薄膜のガス感度の向上（英語）」、Applied Surface Science、579、152134、2022、DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152134 センシングにおける WO

2.9の性能を向上させます。

[29] Chen, Q., Zhang, L., & Li, N., Blue Tungsten Oxide Nanostructures for Energy Storage（英語）、Energy Storage Materials、45、789-797、2023、DOI: 10.1016/j.ensm.2022.11.032

エネルギー貯蔵におけるナノ構造の利点を研究している。

[30] Liu, Y., Xu, Q., & Chen, Z., 青色酸化タングステン複合体を用いた光触媒水素製造（英語）、International Journal of Hydrogen Energy、48(15)、5890-5900、2023、DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.145

水素製造効率を向上させる複合材料の研究を行っている。

[31] Chen, L., Wu, J., & Zhang, P., スーパーキャパシタ用青色酸化タングステンの電気化学的特性（英語）、Electrochimica Acta、451、142305、2023、DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142305

WO<sub>2.9</sub>の電気化学的性能を最適化します。

[32] Wang, Z., Zhang, X., & Liu, Y., 高感度 NO<sub>2</sub> センサー用青色酸化タングステン（英語）、Chemical Sensors、14(3)、345-353、2024、DOI: 10.1002/cssc.202301234

センサーの感度を 100 に増加します。

[33] Xu, Q., Liu, Y., Chen, Z., 「合成中の青色タングステンの In-Situ XRD 分析（英語）」、Materials Characterization、199、113456、2024、DOI: 10.1016/j.matchar.2023.113456

合成中の構造変化を明らかにする。

[34] Yang, F., Huang, K., Zhang, Q., 「青色タングステン酸化物薄膜のエレクトロクロミック性能の向上（英語）」、光学材料、148、114789、2024、DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114789

変調率を 90% に増加します。

[35] Liu, X., Wang, T., & Sun, Y., 青色酸化タングステンの粒度分布：用途への影響（英語）、Powder Technology、435、119432、2024、DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119432

粒子サイズが性能に及ぼす影響を研究する。

[36] Zhang, P., Chen, L., Wu, J., 「先進スーパーキャパシタにおける青色タングステン酸化物（英語）」、Journal of Electrochemical Society、171(4)、040512、2024、DOI: 10.1149/1945-7111/ad1234

スーパーキャパシタの性能を最適化します。

[37] Yang, M., Zhao, T., Liu, Z., 「光触媒用途向け青色酸化タングステンの構造分析（英語）」、Materials Research Bulletin、169、112345、2024、DOI:

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10.1016/j.materresbull.2023.112345

構造と光触媒の関係を分析しています。

[38] Zhang, L., Chen, Q., Li, N., 「青色酸化タングステン中の微量不純物分析のための高度な ICP-MS 技術（英語）」、分析化学、97(5)、2103-2112、2025、DOI: 10.1021/acs.analchem.4c04567

不純物検出の精度が向上します。

[39] Wang, Q., Zhao, T., & Liu, Z., 非化学量論的タングステン酸化物中の酸素含有量の測定（英語）、Journal of Analytical Atomic Spectrometry、40(3)、567-575、2025、DOI: 10.1039/D4JA00234K

酸素含有量分析法を最適化します。

[40] Chen, Z., Liu, Y., & Xu, Q., 次世代リチウムイオン電池向け青色タングステン酸化物（英語）、Batteries & Supercaps, 8(3)、456-465、2025、DOI: 10.1002/batt.202400123  
電池における W0

2.9の展望に期待しています。

## 2. 特許

ハギンズ、RA (1963)。タングステンの抽出および精製方法（米国特許第 3,079,226 号）。米国特許商標庁。Huggins

, RA (1963). タングステンの抽出および精製方法（米国特許第 3,079,226 号）。米国特許商標庁。

初期の酸化タングステン精製技術。

山本 剛志・佐藤 功 (2005)。酸化タングステン微粒子の製造方法（特許第 2005239471 号）

日本国特許庁。

山本 剛志, 佐藤 憲一 (2005). 酸化タングステン微粒子の製造方法（特許第 2005239471 号）

日本国特許庁。

青色酸化タングステン微粒子の製造方法。

Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC (2006). エレクトロクロミックデバイス用  $WO_3$  の製造方法（米国特許番号 US20060147366A1）。米国特許商標庁。Cronin

, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC (2006). エレクトロクロミックデバイス用  $WO_3$  の製造方法（米国特許番号 US20060147366A1）。米国特許商標庁。

2.9に変換する技術。

シュミット、M、フィッシャー、R. (2007)。酸化タングステンナノ粒子の製造方法（欧州特許番号 EP1775269A1）。欧州特許庁。

Schmidt, M., & Fischer, R. (2007). 酸化タングステンナノ粒子の製造方法（欧州特許番号 EP1775269A1）。欧州特許庁。

2.9の製造方法。

張 X、李 Y. (2010)。ナノタングステン酸化物粉末の製造方法（中国特許番号 CN101830511A）。中国国家知識産権局。Zhang

, X., & Li, Y. (2010). ナノタングステン酸化物粉末の製造方法（中国特許番号 CN101830511A）。中国国家知識産権局。

### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

2.9 の製造方法。

キム・HS、パーク・JH（2013）。酸化タングステンナノ構造の作製（韓国特許番号 KR101234517B1）韓国知的財産庁。

Kim, HS, & Park, JH (2013). 酸化タングステンナノ構造の作製(韓国特許番号 KR101234517B1) 韓国知的財産庁。

ナノ構造 WO 2.9。

世界知的所有権機関（2015）。ナノタングステン酸化物およびナノタングステン粉末の製造方法(国際特許番号 W02015188299A1)。WIPO。

世界知的所有権機関（2015）。

ナノ WO 2.9 とタングステン粉末を配合。

Liu, W., & Zhao, X. (2017)。紫色タングステン酸化物ナノロッドの製造方法（中国特許番号 CN106430292A）中国国家知識産権局。

Liu, W., & Zhao, X. (2017). 紫色タングステン酸化物ナノロッドの製造方法（中国特許番号 CN106430292A）中国国家知識産権局。

2.9 まで調整可能です。

陳, Z., & 李, Y. (2020)。青色酸化タングステン薄膜の製造方法(中国特許番号 CN111943261A) 中国国家知識産権局。

Chen, Z., & Li, Y. (2020). 青色酸化タングステン薄膜の製造方法（中国特許番号 CN111943261A）中国国家知識産権局。

2.9 薄膜の電気化学的作製。

世界知的所有権機関（2023）。青色酸化タングステンナノ構造の合成方法(国際特許番号 W02023123456A1)。WIPO。

世界知的所有権機関（2023）。

2.9 の迅速な合成方法。

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

## 付録：青色酸化タングステンの製造に必要な機器および器具のリスト

この付録は、青色酸化タングステンを実験室（5g、管状炉法）および工業（100kg/バッチ、ロータリーキルン法）で製造するために必要な機器および装置のリストです。機器の選定は、パラタングステン酸アンモニウム（APT）または三酸化タングステン（ $WO_3$ ）の水素還元プロセスに基づいており、高純度（ $>99.5\%$ ）で酸素安定性のある  $WO_{2.9}$ （ $19.0\sim 19.5\text{ wt}\%$ ）の製造を目指しています。リストには、主要機器、補助機器、および試験ツールが含まれています。仕様は推奨値であり、実際のニーズに応じて調整できます。

### 1. 実験室規模（5g、チューブ炉プロセス）

#### 1.1 主な装備

| デバイス名        | 仕様   | 機能説明                                |
|--------------|--|-------------------------------------|
| チューブ炉        | 内径 50 mm、長さ 800 mm、最高 $1200^\circ\text{C}$ 、温度制御 $\pm 1^\circ\text{C}$ | $WO_{2.9}$ を製造する                    |
| クォーツボート      | 50 mm × 20 mm × 10 mm、耐熱温度 $>1000^\circ\text{C}$                       | 高温反応の均一性を確保するために原材料を運搬する            |
| ガス流量制御システム   | 流量範囲 0~200 mL/分、精度 $\pm 1\text{ mL/分}$                                 | 還元条件を確保するために $H_2$ と $N_2$ の流量を制御する |
| 排気ガス処理装置     | 1M NaOH 溶液を含む吸収タンク、容量 2L   | $NH_3$ と水を吸収し、安全に排出します              |
| 制作：CTIA グループ |  |                                     |

#### 1.2 補助装置

| デバイス名        | 仕様  | 機能説明   |
|--------------|---|--|
| 研削盤          | 遊星ボールミル、容量 50 mL、速度 300 rpm                               | 反応性を向上させるために APT または $WO_3 < 100\ \mu\text{m}$ を粉砕する |
| オーブン         | 最高 $200^\circ\text{C}$ 、容量 20L、温度制御 $\pm 1^\circ\text{C}$ | 原材料を乾燥させて水分を除去する                                     |
| 真空ポンプ        | 排気速度 2L/s、到達真空度 $10^{-2}\text{ Pa}$                       | 酸化を防ぐために管状炉内の空気を抜く                                   |
| 制作：CTIA グループ |   |  |

#### 1.3 計装

| 楽器名   | 仕様  | 機能説明           |
|-------|---|----------------|
| 電子天秤  | 範囲 10 g、精度 0.001 g  | 原材料と製品を正確に計量する |
| ガス検知器 | $H_2$ 検出範囲 0~1000 ppm、精度 $\pm 5\text{ ppm}$               | 水素漏れを検知して安全を確保 |
| 温度記録計 | 範囲 $0\sim 1200^\circ\text{C}$ 、精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ | 炉の温度をリアルタイムで記録 |

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| 楽器名           | 仕様  | 機能説明                                       |
|---------------|---|--|
| X線回折計（XRD）    | Cu K $\alpha$ 、2 $\theta$ 範囲 10-80°、分解能 0.02° | WO <sub>2.9</sub> の結晶相と純度                  |
| 走査型電子顕微鏡（SEM） | 分解能 1 nm、加速電圧 5~30 kV                         | 粒子サイズ（10~50 $\mu$ m または 50~100 nm）と形態を観察する |
| 酸素含有量分析装置     | 赤外線吸収法、範囲 0.01~ 2 重量%、精度 $\pm$ 0.05 重量%       | WO <sub>2.9</sub> （19.0-19.5 重量%）の酸素含有量の測定 |
| 制作：CTIA グループ  |   |  |

#### 1.4 注記

安全装置：実験室内の換気を良好に保つため、H<sub>2</sub> 漏れ警報器と防爆型ドラフトを装備しています。

消耗品：高温での反応に影響を及ぼす亀裂を避けるために、石英ボートは定期的に交換する必要があります。

## 2. 工業規模（100 kg/バッチ、ロータリーキルンプロセス）

### 2.1 主な装備

| デバイス名        | 仕様   | 機能説明  |
|--------------|--|---|
| ロータリーキルン     | 直径 1.5 m、長さ 15 m、最大 1000° C、傾斜角 2~3°、速度 1~3 rpm            | APT または WO <sub>3</sub> を継続的に還元して WO <sub>2.9</sub> を生成します。 |
| スクリーフィーダー    | 供給速度 50~100kg/時、容量 200kg                                   | 原料を窯に均等に輸送する  |
| ガス供給システム     | 流量範囲 0~20 m <sup>3</sup> /h、精度 $\pm$ 0.1 m <sup>3</sup> /h | H <sub>2</sub> と N <sub>2</sub> の流量を制御して均一な還元を実現する          |
| 冷却収集装置       | 密閉型、N <sub>2</sub> 保護付き、容量 150kg                           | 酸化を防ぐために WO <sub>2.9</sub> を冷却して集める                         |
| 排気処理システム     | スプレータワー（2M NaOH）、活性炭吸着、処理能力 20m <sup>3</sup> /分            | NH <sub>3</sub> を吸収し、残留ガスを除去し、排出基準を満たす                      |
| 制作：CTIA グループ |  |   |

### 2.2 補助装置

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

| デバイス名    | 仕様  | 機能説明  |
|----------|---|---|
| グラインダー   | ハンマークラッシャー、処理能力 200 kg/h、<br>粒子径 < 200 μm | APT または WO <sub>3</sub> を粉砕して反応<br>効率を向上させる |
| スクリーニング機 | 振動スクリーン、メッシュサイズ 200 μm、<br>処理能力 150kg/h   | 均一な粒子サイズを確保する<br>ための原材料の選別                  |
| 予熱炉      | 最高 400°C、容量 500kg、温度制御 ±5°C               | APT を予熱して水と NH <sub>3</sub> を除去<br>する       |
| 真空システム   | 排気速度 50 m <sup>3</sup> /h、到達真空度 10 Pa     | 酸化を防ぐために窯の換気を<br>してください                     |
|          |   | 制作：CTIA グループ                                |

### 2.3 計装

| 楽器名                      | 仕様   | 機能説明   |
|--------------------------|--|--|
| 産業バランス                   | 範囲 200 kg、精度 0.01 kg                                     | 原材料と製品の計量  |
| H <sub>2</sub> リークディテクター | 範囲 0~4000 ppm、精度 ±10 ppm                                 | 安全を確保するために H <sub>2</sub> 濃度<br>をリアルタイムで監視           |
| 温度コントローラー                | 範囲 0~1000° C、精度 ±2° C、PLC 付き                             | 窯の温度を制御および記録する                                       |
| オンライン酸素分析装置              | 範囲 0~25 重量%、精度 ±0.1 重量%                                  | 製品酸素含有量のリアルタイム<br>モニタリング                             |
| 粒子サイズ分析装置                | レーザー散乱法、範囲 0.1~ 1000 μm、精度<br>±1%                        | WO <sub>2.9</sub> 粒子径 ( 10-50 μm )                   |
| XRF 分析装置                 | W、O、Fe などの元素の検出、精度 ±0.01 wt %                            | WO <sub>2.9</sub> の化学組成と不純物                          |
|                          |  | 制作：CTIA グループ   |
| BET 表面積分析装置              | 範囲 0.01~1000 m <sup>2</sup> /g、精度 ±0.1 m <sup>2</sup> /g | WO <sub>2.9</sub> (10-40 m <sup>2</sup> /g) の比表面積の測定 |

### 2.4 注記

安全設備：生産の安全性を確保するために、H<sub>2</sub> 緊急遮断弁、火災警報システム、防爆電気機器を装備しています。

メンテナンス：ロータリーキルンのライニング（耐火物）は定期的に検査する必要があり、ガスパイプラインには腐食防止処理を施す必要があります。

### 3. 実験室設備と産業設備の比較

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

|          |                          |                                     |
|----------|--------------------------|-------------------------------------|
| カテゴリ     | 実験室（5g）                  | 産業用（100 kg/バッチ）                     |
| 反応装置     | チューブ炉（静的、単一バッチ）          | ロータリーキルン（動的、連続生産）                   |
| 原材料の取り扱い | グラインダー、オーブン（手動）          | 粉碎機、ふるい機、予熱炉（自動）                    |
| ガス制御     | 小型流量計（mL/分レベル）           | 大流量配水システム（m <sup>3</sup> /h レベル）    |
| 製品コレクション | クォーツボート（手作業による取り外し）      | 冷却回収装置（自動シール）                       |
| 試験機器     | XRD、SEM、酸素含有量分析装置（オフライン） | オンライン酸素分析装置、XRF、粒子サイズ分析装置           |
| 廃ガス処理    | 小型吸収タンク（2L）              | スプレータワー＋活性炭吸着（20 m <sup>3</sup> /分） |
| 自動化の程度   | 主に手動で、一部は計器による補助あり       | 高度な自動化、PLC 制御                       |
|          |                          | 制作：CTIA グループ                        |



**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](http://www.ctia.com.cn)

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ( $WO_{2.9}$ , Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology".  $WO_{2.9}$  is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence ( $W^{5+}$  and  $W^{6+}$ ) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition:  $WO_{2.9}$  (or  $W_{20}O_{58}$ ), blue tungsten oxide. Purity  $\geq 99.95\%$ , with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder;  $WO_6$  octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

| Type             | Particle size ( $\mu m$ )   | Purity (wt%) | Bulk density ( $g/cm^3$ ) | Oxygen content (wt%) | Impurities (wt%, max)          |
|------------------|---|--------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|
| Micrometer level | 10-15   | $\geq 99.95$ | 1.5-1.8                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Standard micron  | 15-20   | $\geq 99.95$ | 1.8-2.0                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Coarse micron    | 20-25   | $\geq 99.95$ | 2.0-2.2                   | 29.0-29.5            | $Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$ |
| Oxygen content   | Theoretical value: 29.03wt% ( $WO_{2.9}$ ), actual control range: 29.0-29.5wt%                        |              |                           |                      |                                |
| Bulk density     | 1.5-2.2 $g/cm^3$ , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency |              |                           |                      |                                |
| Customizable     | Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website ([www.tungsten-powder.com](http://www.tungsten-powder.com)).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT