

黄色の三酸化タングステンとは

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP の紹介

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

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

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

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

目次

第1章 はじめに

- 1.1 背景
- 1.2 研究目的とイノベーション
- 1.3 国内外の研究状況

第2章 黄色三酸化タングステンの基本情報

- 2.1 黄色の三酸化タングステンの定義
- 2.2 現在のタングステンの形態と分布
- 2.3 黄色の三酸化タングステンと酸素空酸化タングステン/欠陥のある酸化タングステン
 - 2.3.1 黄色の三酸化タングステンと青色の酸化タングステン
 - 2.3.2 タングステンと紫色の酸化タングステン
 - 2.3.3 タングステンと茶色の酸化タングステン
- 2.4 タングステンの特性は酸素含有量に関連しています
 - 2.4.1 黄色三酸化タングステンの構造と酸素含有量の関係
 - 2.4.2 黄色の三酸化タングステンの特性と酸素含有量の関係
 - 2.4.3 黄色三酸化タングステンの調製と酸素含有量の制御

第3章 黄色三酸化タングステンの分類

- 3.1 純度に基づく黄色三酸化タングステンの分類
 - 3.1.1 普通の黄色の三酸化タングステン
 - 3.1.2 高純度黄色三酸化タングステン
- 3.2 結晶構造に基づく黄色三酸化タングステンの分類
 - 3.2.1 単斜晶系タングステン
 - 3.2.2 斜方晶タングステン
 - 3.2.3 六角形タングステン
 - 3.2.4 立方晶/正方晶黄色三酸化タングステン
 - 3.2.4 Triclinic タングステン
- 3.3 物理的形状に基づく黄色三酸化タングステンの分類
 - 3.3.1 タングステンナノ粒子
 - 3.3.2 タングステンナノシート
 - 3.3.3 タングステンナノワイヤー
 - 3.3.4 タングステンナノロッド
 - 3.3.5 タングステンナノフラワー
 - 3.3.6 タングステンナノチューブ
 - 3.3.7 タングステン中空ボール
- 3.4 粒子サイズに基づく黄色三酸化タングステンの分類
 - 3.4.1 粗粒黄色三酸化タングステン
 - 3.4.2 超微粒子黄色三酸化タングステン
 - 3.4.3 ミクロン黄色三酸化タングステン
 - 3.4.4 サブミクロンのキサントレア

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 3.4.5 ナノイエロー三酸化タングステン
- 3.4.6 サブナノイエロー三酸化タングステン

第4章 黄色三酸化タングステンの結晶構造

- 4.1 黄色三酸化タングステンの結晶構造の基本理論
 - 4.1.1 タングステンの原子配列
 - 4.1.2 タングステン結晶学の基礎知識(結晶系、格子など)
 - 4.1.3 タングステンが属する結晶構造の種類
- 4.2 タングステンの結晶構造に影響を与える要因
 - 4.2.1 タングステンの結晶構造に及ぼす調製条件の影響
 - 4.2.1.1 反応温度がタングステン結晶の構造に及ぼす影響
 - 4.2.1.2 タングステンの結晶構造に及ぼす反応圧力の影響
 - 4.2.1.3 タングステン結晶の構造に及ぼす反応時間の影響
 - 4.2.1.4 反応雰囲気がタングステンの結晶構造に及ぼす影響
 - 4.2.1.5 タングステン結晶の構造に及ぼす反応速度の影響
 - 4.2.1.6 タングステンの結晶構造に及ぼす前駆体の影響
 - 4.2.1.7 タングステン結晶の構造に及ぼす溶剤の影響
 - 4.2.2 黄色三酸化タングステンの結晶構造に対する外部刺激の影響
 - 4.2.2.1 タングステン結晶の構造に及ぼす光放射の影響
 - 4.2.2.2 タングステン結晶の構造に及ぼす電界の影響
 - 4.2.2.3 タングステン結晶の構造に及ぼす磁場の影響
- 4.3 タングステン結晶の構造と特性の本質的な関係
 - 4.3.1 タングステンの結晶構造と電子構造の関係
 - 4.3.1.1 タングステン結晶構造が電子輸送に及ぼす影響
 - 4.3.1.2 タングステンバンド構造と結晶構造の関係
 - 4.3.2 タングステン結晶の構造とイオン輸送面の関係
 - 4.3.2.1 タングステン結晶構造がイオン拡散に及ぼす影響
 - 4.3.2.2 イオンインターカレーション/抽出プロセスがタングステン結晶の構造安定性に及ぼす影響
 - 4.3.3 タングステンの結晶構造と表面特性の関係
 - 4.3.3.1 タングステン結晶構造が表面吸着に及ぼす影響
 - 4.3.3.2 タングステン結晶構造と表面電子状態の関係
 - 4.3.4 タングステン結晶構造と機械的特性の関係
 - 4.3.5 タングステン結晶構造と光学特性の関係
 - 4.3.6 タングステン結晶構造と触媒特性の関係
- 4.4 タングステンの結晶構造の実験的決定
 - 4.4.1 X線回折技術の原理
 - 4.4.2 中性子回折技術の構造決定への応用

第5章 黄色三酸化タングステンの物理的および化学的性質

- 5.1 タングステンの外観と色
- 5.2 タングステンの密度/比重

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

- 5.3 黄色三酸化タングステンの熱安定性
 - 5.3.1 黄色三酸化タングステンの融点
 - 5.3.2 タングステンの分解温度
 - 5.3.3 タングステンの熱膨張係数
- 5.4 黄色三酸化タングステンの溶解度
- 5.5 黄色三酸化タングステンの触媒特性
- 5.6 タングステンの比表面積
- 5.7 タングステンの密度が緩い
- 5.8 黄色三酸化タングステンの光学特性
 - 5.8.1 タングステンの光吸収と光触媒特性
 - 5.8.2 タングステンのフォトクロミック特性
- 5.9 黄色三酸化タングステンの電気的性質
 - 5.9.1 タングステンイエローの半導体特性
 - 5.9.2 タングステンのエレクトロクロミック特性
- 5.10 黄色三酸化タングステンの熱的性質
 - 5.10.1 タングステンの熱安定性
 - 5.10.2 タングステンの熱膨張特性
- 5.11 黄色三酸化タングステンのガス感受性
- 5.12 黄色-タングステン酸化還元反応
- 5.13 黄色三酸化タングステンの酸塩基反応

第6章 黄色三酸化タングステンの調製方法

- 6.1 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法
 - 6.1.1 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - 高温固相反応法
 - 6.1.2 黄色三酸化タングステン - ゴル - ゲル法の伝統的な調製方法
 - 6.1.3 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - 水熱法
 - 6.1.4 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - タングステン酸アンモニウム法
 - 6.1.5 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - タングステン酸塩の塩酸分解法
 - 6.1.6 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - パラタングステン酸アンモニウムの熱分解法
- 6.2 黄色三酸化タングステンの新しい調製方法
 - 6.2.1 黄色三酸化タングステンの新しい調製方法 - 電気化学堆積
 - 6.2.2 黄色三酸化タングステンの新しい調製方法 - 蒸着法
 - 6.2.3 黄色三酸化タングステンの新しい調製方法 - 生物学的テンプレート法

第7章 黄色三酸化タングステン製造装置

- 7.1 高温固相反応法による黄色三酸化タングステンの調製のための基幹装置
 - 7.1.1 原材料取扱機器
 - 7.1.1.1 クラッシャー
 - 7.1.1.2 ボールミル
 - 7.1.2 成形設備
 - 7.1.2.1 タブレットプレス

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 7.1.3 高温焼結装置
 - 7.1.3.1 高温炉
 - 7.1.3.1 温度制御システム
- 7.1.4 雰囲気制御装置
 - 7.1.4.1 雰囲気炉
 - 7.1.4.2 ガス供給システム
- 7.1.5 冷却装置
 - 7.1.5.1 フリークーリング装置
 - 7.1.5.2 強制冷却装置
- 7.1.6 後処理装置
 - 7.1.6.1 研削装置
 - 7.1.6.2 スクリーニング装置
- 7.2 ゼルゲル法による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器
 - 7.2.1 ミキシング機器
 - 7.2.1.1 機械式攪拌機
 - 7.2.2 暖房設備
 - 7.2.2.1 サーモスタットウォーターバス
 - 7.2.2.2 オーブン
 - 7.2.3 反応容器
 - 7.2.3.1 原子炉
 - 7.2.4 研削装置
 - 7.2.4.1 白と乳棒
 - 7.2.4.2 遊星ボールミル
 - 7.2.5 ろ過および洗浄装置
 - 7.2.5.1 吸引ろ過装置
 - 7.2.5.2 遠心分離機
- 7.3 電気化学堆積による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器
 - 7.3.1 電解槽
 - 7.3.2 電極
 - 7.3.3 電源装置
 - 7.3.4 電解質の構成および貯蔵装置
 - 7.3.4.1 ミキシング機器
 - 7.3.4.2 ストレージコンテナ
 - 7.3.5 暖房および冷却装置
 - 7.3.6 ろ過装置
 - 7.3.7 分析および試験装置
- 7.4 物理蒸着による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器
 - 7.4.1 蒸発源装置
 - 7.4.2 真空システム
 - 7.4.3 基板加熱および冷却装置
 - 7.4.4 膜厚監視装置
- 7.5 化学蒸着による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 7.5.1 反応チャンバー
- 7.5.2 ガス供給システム
- 7.5.3 暖房システム
- 7.5.4 真空システム
- 7.5.5 排ガス処理システム
- 7.6 生物学的テンプレート法による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器
- 7.6.1 反応容器
- 7.6.2 暖房器具
- 7.6.3 ミキシング機器
- 7.6.4 温度制御機器
- 7.6.5 ろ過装置
- 7.6.6 乾燥装置
- 7.7 特性評価装置
- 7.7.1 X線回折計
- 7.7.2 走査型電子顕微鏡
- 7.7.3 透過型電子顕微鏡
- 7.7.4 UV-Vis 分光光度計

第8章 黄色三酸化タングステンの検出原理に関する研究

- 8.1 タングステン検出 - 分光法
- 8.1.1 黄色三酸化タングステン検出 - 蛍光X線分光分析
- 8.1.2 タングステン検出 - ラマン分光法
- 8.2 タングステン検出 - 電気化学分析
- 8.2.1 黄色の三酸化タングステン検出 - 火山電流計
- 8.3 その他の黄色三酸化タングステン検出方法
- 8.3.1 タングステン検出 - 熱重量分析

第9章:黄色の三酸化タングステンの応用分野

- 9.1 タングステン製品における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.1.1 タングステン粉末の調製における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.1.2 タングステンワイヤー製造における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.1.3 タングステンバーの製造における黄色三酸化タングステンの適用
- 9.1.4 タングステン銅合金における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.1.5 タングステン-ニッケル-鉄合金における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.1.6 超硬合金における黄色三酸化タングステンの適用
- 9.2 環境分野での黄色三酸化タングステンの応用
- 9.2.1 空気浄化における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.2.2 下水処理における黄色三酸化タングステンの適用
- 9.3 スマートマテリアルの分野における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.3.1 エレクトロクロミックデバイスにおける黄色三酸化タングステンの応用
- 9.3.2 ガスセンサーへのタングステンの応用
- 9.4 電子情報分野における黄色三酸化タングステンの応用

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

- 9.4.1 電界効果トランジスタへのタングステンの応用
- 9.4.2 メモリデバイスにおけるタングステンフラバムの応用
- 9.5 機械製造分野における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.5.1 工具コーティングへのタングステンの応用
- 9.5.2 耐摩耗性部品へのタングステンの応用
- 9.6 生物医学的応用におけるタングステン
- 9.6.1 バイオセンサーにおけるタングステンの応用
- 9.6.2 光温熱療法における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.7 光学ディスプレイの分野における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.7.1 ディスプレイへのタングステンの応用
- 9.8 触媒担体における黄色三酸化タングステンの応用
- 9.8.1 担持触媒への黄色三酸化タングステンの応用
- 9.9 耐火布地の分野での黄色三酸化タングステンの応用
- 9.9.1 産業分野でのタングステン耐火布の応用
- 9.9.2 日常生活におけるタングステン耐火布地の適用
- 9.9.3 公共交通機関におけるタングステン耐火布地の適用
- 9.10 農業用フィルムへの黄色三酸化タングステンの応用
- 9.11 エネルギー分野での黄色三酸化タングステンの応用
- 9.11.1 リチウムイオン電池への黄色三酸化タングステンの適用
- 9.11.2 スーパーキャパシタへのタングステンの応用
- 9.11.3 水素への光触媒水分解における黄色三酸化タングステンの応用

第 10 章黄色三酸化タングステンの安全性と環境保護

- 10.1 タングステンの安全性問題
- 10.2 黄色三酸化タングステンの環境保護
- 10.3 黄色の三酸化タングステンの安全データシート(MSDS)

第 11 章黄色三酸化タングステンの国内外の規格

- 11.1 中国の国家規格
- 11.2 国際規格
- 11.3 ヨーロッパ、アメリカ、および世界中の他の国々における黄色の三酸化タングステン規格

第 12 章黄色三酸化タングステンの事実と数字

- 12.1 タングステンの主な事実は何ですか?
- 12.2 タングステンのすべてのデータ(物理化学的特性、製造および応用技術パラメータ)

付録:黄色の三酸化タングステン用語の多言語用語集(中国語、英語、日本語、韓国語)

参照

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO_3) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO_3 is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen ($>650^\circ\text{C}$) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO_3 content (wt%)	≥ 99.95
Impurities (wt% , max.)	$\text{Fe} \leq 0.0010$, $\text{Mo} \leq 0.0020$, $\text{Si} \leq 0.0010$, $\text{Al} \leq 0.0005$, $\text{Ca} \leq 0.0010$, $\text{Mg} \leq 0.0005$, $\text{K} \leq 0.0010$, $\text{Na} \leq 0.0010$, $\text{S} \leq 0.0005$, $\text{P} \leq 0.0005$
Particle size	1-10 (μm , FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm^3)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO_3 content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第1章 はじめに

重要な機能性材料として、三酸化タングステン(WO_3)は、その優れた物理的および化学的特性(バンドギャップ 2.6~2.8 eV、密度 7.16 g/cm³など)と多様なアプリケーションシナリオにより、材料科学、エネルギー、環境、エレクトロニクスの分野で大きな注目を集めています。エレクトロクロミック(70 (光透過率の変化)、光触媒(水素生成>1 mmol/h·g)、電気化学的活性(比容量>500 F/g)、熱安定性(分解温度>1700°C)など、タングステンイエローのユニークな特性により、スマートマテリアル、エネルギー貯蔵デバイス、触媒に最適です。この章では、研究の背景、研究目的と革新、国内外の研究状況の3つの側面から、黄色三酸化タングステンの研究意義と科学的価値を体系的に説明しています。

1.1 背景

タングステン化合物ファミリーの重要なメンバーとして、黄色の三酸化タングステンは、タングステン酸塩物(例えば、灰重石、 WO_3 含有量>50)に広く見出されています。湿式製錬(収率>95%)または高温焙煎(純度>99.9%)によって精製されます。世界のタングステン資源埋蔵量は約350万トンで、主に中国(>50%を占める)、ロシア、オーストラリアに分布し、年間生産量は約8~10万トンで、そのうち黄色の三酸化タングステンはタングステン製品(タングステン粉末、タングステンワイヤー)の前駆体として重要な位置を占めています(市場規模>10億米ドル/年)。近年、ナノテクノロジーの発展に伴い、スマートウィンドウ(省エネ>20%)、リチウムイオン電池(容量>200mAh/g)、光触媒水分解(太陽エネルギー利用率>5%)などのハイテク分野で

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

の黄色タングステンナノ材料(粒子サイズ 20~200nm、比表面積>50m²/g)の応用が急速に拡大しています。

タングステニエローの研究背景は、世界的なエネルギー危機、環境汚染、インテリジェントな製造の需要と密接に関連しています。エネルギー分野では、クリーンエネルギー(水素など、市場の需要成長率が年間 10%>)と効率的なエネルギー貯蔵(スーパーキャパシタ、電力密度>10kW/kg など)が、光触媒水素製造および電極材料へのタングステンの使用を推進しています。環境分野では、黄色の三酸化タングステンの光触媒劣化(有機物除去率>90%)とガスセンシング(検出限界<0.1ppm)が、空気浄化や排水処理の解決策となっています。スマートマテリアルの分野では、タングステンのエレクトロクロミック特性とガス感受性特性が、スマートディスプレイ(応答時間<1 秒)とセンサー(感度>100)の開発を支えています。また、耐火布地(LOI>30%)、農業用フィルム(温度上昇>2°C)、バイオメディシン(光熱滅菌率>99%)などの新興分野でのタングステンの応用により、その市場ポテンシャルはさらに広がりました(成長率>8%/年)。

しかし、黄色三酸化タングステンの製造と応用には、高エネルギー消費(1~5 kWh/kg)、廃棄物排出(W<0.5 mg/L)、ナノ材料の安全性(粉塵<10 mg/m³)などの課題があります。これらの問題により、学界や産業界は、結晶構造(単斜晶系、六角形など)、調製方法(水熱法、蒸着)、および性能最適化(導電率を>30%)向上させるためのドーピングを研究するようになりました。したがって、黄色三酸化タングステンの特性、調製および適用の体系的な研究は、科学的な意義が強いだけでなく、グリーン製造と持続可能な開発(炭素排出目標<0.1kg / kg)を促進するための実用的な価値を持っています。

1.2 研究目的とイノベーション

この研究の目的は、黄色三酸化タングステンの基本特性、調製技術、検出方法、およびマルチフィールドアプリケーションを包括的かつ体系的に調査し、その科学研究と工業化のための理論的ガイダンスと実用的な参照を提供することです。具体的な研究目的としては、まず、黄色三酸化タングステンの物理化学的性質(バンドギャップ、密度、溶解度)と結晶構造(単斜晶系、六方晶系)の内部関係を解明し、その構造と物性の関係(電子輸送、イオン拡散)を明らかにすること。次に、黄色の三酸化タングステンの従来の調製方法(高温固相法、ゾルゲル法)と新しい調製方法(電気化学堆積法、生物学的テンプレート法)を整理し、プロセスパラメータ(エネルギー消費<1kWh/kg、収率>95%)を整理しました。第三に、タングステン製品(炭化物硬度>90HRA)、エネルギー(電池容量>200mAh/g)、環境(劣化率>90%)、スマートマテリアル(着色効率>50cm²/C)の分野でのタングステンの応用可能性を分析し、性能改善戦略(ドーピングとコンパウンド)を提案しました。最後に、黄色三酸化タングステンの安全性(LD50>2000 mg/kg)と環境負荷(廃棄物 W<0.1 mg/L)が評価され、グリーン生産と標準化(適合率 95%)の提案が提出されました。

この研究のイノベーションには、次のようなものがあります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 一. 構造性能相関システム解析:X線回折(XRD、角度精度 $\pm 0.01^\circ$)および第一原理計算(精度 ± 0.1 eV)により、タングステン結晶構造(単斜晶系および六角形)が電子バンド(バンドギャップ 2.6~2.8 eV)、イオン輸送(拡散係数 $>10^{-12}$ cm²/s)、触媒性能(TOF >10 s⁻¹)に及ぼす影響を明らかにします。
- 二. 新しい調製プロセスの最適化:ナノ WO₃の効率的な合成(粒子サイズ <50 nm、収率 $>90\%$)<<を達成するために、生物学的テンプレート法(<US\$50 / kg)と低温水熱法(<150°C)が提案されました。
- 三. クロスドメインアプリケーションに関する統合研究:初めて、耐火布地(LOI $>30\%$)、農業用フィルム(近赤外線吸収 $>80\%$)、生物医学(光熱効率 $>40\%$)などの新興分野での黄色三酸化タングステンのアプリケーションデータ、および複合戦略(WO₃/グラフェンなど)が性能を向上させるための提案されました(20~30%)。
- 四. 安全性と環境保護の包括的な評価:MSDS および環境保護基準(GB 25466-2010)と組み合わせて、黄色の三酸化タングステン製造(CO₂ <0.5 kg/kg、W 排出量 <0.05 mg/L)の環境への影響を定量化し、持続可能な開発(市場の可能性 >20 億米ドル/年)を支援するための廃棄物リサイクル($>85\%$)とグリーンプロセスソリューションを提案しました。

1.3 国内外の研究状況

国内研究の現状

中国は世界最大のタングステン生産国であり、その研究はタングステン製品、エネルギー、環境に焦点を当てています。北京科技大学と中南大学は、黄色三酸化タングステン(>純度 99.95%)とタングステン粉末調製(粒子サイズ 0.5~5 μ m)の精製、湿式製錬(収率 95%)>および還元プロセス(H₂消費量 <10 L / g)の最適化において進歩を遂げました。清華大学と中国科学院は、ナノ WO₃の調製(熱水、粒子サイズ 20~200nm)と応用(光触媒分解率 $>90\%$)を主導し、ドーピング技術(N、Ti など、可視光応答を 30%改善する)を開発しました>。

エネルギー分野では、浙江大学は、リチウム電池(容量 >200 mAh / g)およびスーパーキャパシタ(比容量 >500 F / g)への WO₃の応用を研究し、複合電極(WO₃)を提案しました。/C、1000 サイクル>)。環境分野では、復旦大学が大気質モニタリング(感度 100)用の WO₃ベースのセンサー(NO₂ 検出限界 <0.1 ppm)>を開発しました。しかし、国内研究におけるタングステンの結晶構造と性能の相関関係の分析は不十分であり(文献 $<30\%$)、新しい調製方法(生物学的テンプレート法など)はまだ実験室段階にあり(1 kg / バッチ<スケール)、環境保護プロセス(エネルギー消費 <1 kWh / kg)を突破する必要があります。

海外研究の現状

外国の研究は、米国、欧州連合、日本に焦点を当てており、黄色の三酸化タングステンのナノ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

特性とハイエンドの応用に焦点を当てています。マサチューセッツ工科大学(MIT)は、 WO_3 エレクトロクロミックデバイス(着色効率 $>50\text{cm}^2/\text{C}$)のリーダーであり、柔軟なスマートウィンドウ(光透過率 $>70\%$ 、寿命 >5000 サイクル)を開発しました。欧州連合(例:ドイツのマックスプランク研究所)は、ドーピングとヘテロ接合(WO_3/TiO_2)により、光触媒水素製造($1\text{mmol}/\text{h}\cdot\text{g}$ >水素製造)と有機分解(効率 $>90\%$)で進歩を遂げています。)を使用して量子収率($>5\%$)を向上させます。東京大学は、薄膜調製(蒸着、厚さ $10\sim 100\text{nm}$)を最適化するためのガスセンサー(NH_3 検出限界 $<0.1\text{ppm}$)および電界効果トランジスタ(移動度 $>10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)への WO_3 の応用を調査しました。韓国のソウル国立大学は、生物医学(光熱滅菌率 $>99\%$)および難燃性布地($\text{LOI}>30\%$)における WO_3 の可能性を探索し、ナノ複合コーティング(厚さ $10\sim 100\mu\text{m}$)を開発しました。外国研究の利点は、高精度の特性評価(XRD、TEM、分解能 0.1nm)<理論シミュレーション(DFT、誤差 0.1eV)<、生産規模が小さく(<1000 トン/年)、コストが高い($>100\text{USD}/\text{kg}$)ため、工業化が制限されます。

国内外の研究の比較と欠点

国内外の研究は、黄色三酸化タングステンのナノ化(粒子サイズ $<200\text{nm}$)と機能化(性能向上 $>20\%$)に注目していますが、違いがあります。中国は、生産規模(世界生産量の 80%)と低コストプロセス(<50 米ドル/kg)の優位性があるが、基礎研究(構造と性能のリンケージなど)は弱い(500 論文/年<文献)。海外は、ハイエンドアプリケーション(スマートマテリアル、生物医学)と理論モデリング(シミュレーション精度 $\pm 0.05\text{eV}$)でリードしていますが、大規模な生産能力($<20\%$ を占める)が不足しています。一般的な欠点としては、ナノ WO_3 の標準化データがない(偏差 $>10\%$)、新しい調製方法の工業化が遅れる(転換率 $<10\%$)、環境影響評価が不十分($<$ 廃液 $\text{W}<0.05\text{mg}/\text{L}$ の研究で 30%)などがあります。また、新興分野(農業用フィルムや耐火布地など)における黄色三酸化タングステンに関する体系的な研究はほとんどなく(文献は $<10\%$)、さらに拡大する必要があります。

研究の見通し

黄色三酸化タングステンに関する将来の研究は、次の方向に焦点を当てるべきです:1)生物学的テンプレート法や低温水熱法($<150^\circ\text{C}$)などの低エネルギー調製技術($<0.5\text{kWh}/\text{kg}$)の開発。2)ハイスループット計算(>1000 グループ/日)と in-situ 特性評価(時間分解能 <1 ミリ秒)を組み合わせ、構造と性能の関連性を深める。3)耐火布地($\text{LOI}>32\%$)、農業用フィルム(光透過率 $>85\%$)、バイオセンサー(感度 >100)などの新しいアプリケーションを拡大します。4)炭素排出量($<0.1\text{kg}/\text{kg}$)と廃棄物排出量($\text{W}<0.01\text{mg}/\text{L}$)を削減するためのグリーン生産システムを確立する。5)黄型三酸化タングステン(純度 99.95% >、粒度偏差 $<5\%$)の国際規格を策定し、国際競争力を強化する。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第2章 黄色三酸化タングステンの基本情報

2.1 黄色の三酸化タングステンの定義

タングステンフレーバー 黄色の三酸化タングstenは、タングstenと酸素で構成される無機化合物で、その化学式は WO_3 です。タングstenの酸化物の一つとして、タングstenは、産業や科学研究で重要な位置を占めており、そのユニークな物理的および化学的特性のために広く使用されています。タングstenイエローは、通常、淡黄色または黄緑色の結晶性粉末、密接にタングstenの酸化状態と結晶構造に関連する色特性として現れるその外観からその名前に由来しています。国家規格(GB/T 3457-1998)では、タングstenは明確に次のように定義されています：三酸化タングsten は、青色の酸化タングstenや紫色の酸化タングstenなどの他の形態の酸化タングstenと区別します。

化学的観点からは、黄色の三酸化タングstenのタングsten元素は、タングstenの最も一般的な酸化状態の1つである+6酸化状態にあります。分子式 WO_3 は、各タングsten原子が3つの酸素原子と結合して安定した化学構造を形成することを示しています。タングstenの結晶構造は温度によって変化し、通常は室温で単斜晶系であり、高温(740°C以上など)で正方晶系に変化します。この結晶構造の多様性により、タングstenは高温で黄色からオレンジ色に色を変え、冷却すると元の形状に戻るなど、さまざまな条件下で独自の特性を発揮します。黄色の三酸化タングstenは、相対密度が7.16、融点が最大1473°C、沸点が1750°Cを超え、その優れた熱安定性を示しています。

遷移金属酸化物として、黄色の三酸化タングstenは、自然界に水和物(タングsten鉱石中のタングsten酸鉱物など)の形で存在するだけでなく、人工合成によって調製することもで

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

きます。工業的には、タングステンは通常、パラタングステン酸アンモニウムまたはタングステン酸イソプレカーサーが特定の温度で分解することによって調製されます。このプロセスには、パラタングステン酸アンモニウムが 400°C 以上に加熱されると、アンモニアと水蒸気が放出されるなどの複雑な化学反応が伴い、黄色の三酸化タングステンが形成されます。調製条件(温度、雰囲気など)の違いは、タングステンの粒子サイズ、結晶形、純度に大きな影響を与える可能性があります。

工業用途では、タングステンはタングステン金属粉末、炭化タングステンおよびタングステン合金の製造における重要な中間体です。これは、粉末冶金の分野で、例えば超硬切削工具、高温耐摩耗性材料などの製造において重要な役割を果たしています。さらに、タングステンは、その光学および電気的特性により、光触媒、エレクトロクロミック材料、およびガスセンサーにも使用されています。例えば、黄色の三酸化タングステンの半導体特性は、光触媒の水が分解して水素を生成する可能性を秘めており、その豊かな黄色は、セラミックスや塗料産業で使用するための顔料にもなっています。

歴史的な観点から、黄色の三酸化タングステンの研究は、タングステン化学の発展と密接に関連しています。早くも 1841 年に、化学者ロバート・オックスランドは最初に三酸化タングステンの調製を提案し、したがって体系的なタングステン化学の創始者と考えられています。それ以来、タングステンの特性と応用は、特に現代のナノテクノロジーの台頭後、さらに探求されており、ナノスケールのタングステンは、その高い比表面積と優れた化学活性のために多くの注目を集めています。例えば、ナノイエロー三酸化タングステン(粒子径約 50nm)は、リチウムイオン電池のアノード材料において高い理論比容量と良好なサイクル安定性を示すため、新エネルギー車の分野で研究のホットスポットとなっています。

黄色の三酸化タングステンの定義は、その化学組成や物理的形態に限定されるのではなく、自然や産業におけるその役割も含んでいます。タングステン産業チェーンの重要な部分として、黄色の三酸化タングステンは、タングステン鉱石の精製から最終製品への変換プロセスにおいて橋渡しの役割を果たします。その安定性により、空気中で分解しにくくなりますが、アルカリ性条件下では溶解してタングステン酸イオン(WO_4^{2-})を形成し、その特性によりさらなる化学処理が容易になります。また、黄色の三酸化タングステンの結晶構造における WO_6 八面体の配列は、その光学および電気的特性を決定するため、基礎研究においても重要です。

一般に、多機能化学物質として、黄色三酸化タングステンの定義は、単純な分子式「 WO_3 」に限定されず、その物理的形態、化学的性質、結晶構造および広範な適用値を含む。工業原料からハイテク材料まで、タングステンの重要性は技術の進歩とともにますます重要になっています。タングステン製品の前駆体として、または新エネルギー分野での革新的なアプリケーションとして、タングステンは材料科学において独自のアイデンティティを持っています。

2.2 現在のタングステンの形態と分布

黄色三酸化タングステンは、黄色三酸化タングステンとも呼ばれ、自然界や人工環境にさまざ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

まな形で存在し、その分布はタングステンの地球化学的特性と工業生産に密接に関連しています。三酸化タングステン(WO_3)の一種として、黄色の三酸化タングステンは、自然界では主に鉱物の形で発生しますが、工業的には粉末または結晶の形で調製および適用されます。以下は、黄色の三酸化タングステンの存在形態と、自然界および人間の活動におけるその分布についての詳細な議論です。

タングステンの風味はの形で存在します

タングステンは、純粋な WO_3 の形で自然界に直接存在するのではなく、水和物または複雑な鉱物の形で存在します。最も一般的な天然形態は、タングステン石($\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)などのタングステン酸鉱物です。 H_2O 、水タングステン石($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)など。これらの鉱物は、通常、タングステン鉱床の酸化ゾーンで形成され、鉄マンガン重石やシェーライトなどの一次タングステン鉱物の風化の産物である二次タングステン鉱物です。タングステン石は、その高い含水率のためにわずかに異なるが、タングステン石は、黄色の三酸化タングステンの人工的な形に色が黄色または黄緑色です。これらの鉱物の結晶構造は WO_6 八面体に基づいていますが、水分子の取り込みにより一定の複雑さを示します。

人工合成では、タングステンは通常、淡黄色の結晶性粉末の形で存在し、その粒子サイズと結晶形は調製プロセスによって異なります。例えば、パラタングステン酸アンモニウムの焼成によって調製された黄色の三酸化タングステンは、通常、単斜晶系であり、斜方晶形態の WO_3 は、高温(例えば、約 700°C)で焼成すると得ることができる。結晶形態の変化は、黄色の三酸化タングステンの色と密度に影響を与えるだけでなく、溶解度や触媒活性などの物理的特性も変化させます。また、ナノスケールの黄色三酸化タングステンは、近年の研究のホットスポットであり、その粒子サイズは数十ナノメートルまで小さく、比表面積と反応性が高く、ハイテク分野でよく使用されます。

黄色の三酸化タングステンの化学的安定性は、室温で他の物質と反応する可能性を低くしますが、高温や還元雰囲気などの特定の条件下では、他の形態の酸化タングステンに変換することができます。例えば、水素雰囲気で加熱すると、黄色の三酸化タングステンは、 WO_3 よりも酸素が少なく、酸素空位の酸化タングステンの一種である青色の酸化タングステン($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$)または紫色の酸化タングステン($\text{W}_{20}\text{O}_{49}$)に還元されます。この変換プロセスは、タングステンの多形性を反映しており、工業生産のための多様な原材料の選択肢も提供します。

タングステンフレーバーの分布

自然界では、タングステン関連鉱物の分布は、タングステン鉱床の地理的な位置と密接に関連しています。タングステンは、地球の地殻にあまり豊富にない元素であり、平均存在量は約 1.3ppm で、主に鉄マンガン重石(FeMnWO_4)と灰重石(CaWO_4)の形で花崗岩またはpegmatiteに貯蔵されています。これらの一次鉱物の酸化は、黄色の三酸化タングステンを含む二次鉱物の形成をもたらす可能性があります。世界の主要なタングステン鉱物には、中国、ロシア、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

カナダ、オーストラリア、ボリビアが含まれ、そのうち中国は世界最大のタングステン生産国であり、世界の埋蔵量の 50%以上を占めています。中国のタングステン鉱石は、主に湖南省、江西省、広東省、および湖南省の柿珠源鉱床や江西省の大吉山鉱床などの他の場所に分布しており、黄色の三酸化タングステン関連鉱物の潜在的な供給源でもあります。

工業部門では、タングステニエローの分布はタングステン製品の生産チェーンに依存します。中間体として、タングステニエローは主にタングステン製錬所や粉末冶金企業で製造され、使用されています。タングステン精鉱から黄色の三酸化タングステンへの変換には、通常、アルカリ加水分解、中和、焼成などのステップが含まれます。例えば、タングステン濃縮物は、タングステン酸沈殿物を形成するために酸性化され、最後に黄色の三酸化タングステンに熱分解するために酸性化されるタングステン酸ナトリウム溶液を生成するために水酸化ナトリウムで処理されます。このプロセスは、湖南株洲超硬合金グループや厦門タングステン産業などの大企業など、中国のタングステン加工会社の間で特に一般的です。

2.3 黄色の三酸化タングステンと酸素空酸化タングステン/欠陥のある酸化タングステン

代表的な酸化タングステンとして、黄色三酸化タングステン (Yellow tungsten trioxide, WO_3) は、酸素空位酸化タングステンや欠陥のある酸化タングステン (例えば、青色酸化タングステンや [紫酸化タングステン](#) など) と組み合わせて使用され、密接な関係と区別がある。これらの化合物の特性と用途は、酸素含有量、結晶構造、および欠陥状態によって異なります。このセクションでは、黄色の三酸化タングステンと酸素空位の酸化タングステンとの関係について、それらの化学組成、構造特性、調製方法、およびアプリケーションの違いなどについて詳しく説明します。

タングステンの基本特性

黄色の三酸化タングステンの分子式は WO_3 であり、酸素指数は 3 であり、タングステンが +6 の酸化状態にあることを示しています。その結晶構造は、主に WO_6 八面体を同角または共側接続を介して構成しており、これは室温で単斜晶系であり、高温で斜方晶系または正方晶系に変換できます。タングステンの色は通常淡黄色ですが、これはその電子構造中の酸素原子の飽和配位による光吸収特性によるものです。n 型半導体として、タングstenは約 2.6~2.8eV のバンドギャップを有し、光触媒、エレクトロクロミック、およびその他の分野でのポテンシャルを秘めています。黄色の三酸化タングstenは化学的安定性が高く、空気中で分解しにくいですが、還元条件下では変化する可能性があります。

酸素空位酸化タングステンの定義と種類

酸素空位酸化タングstenとは、結晶格子に酸素原子が欠落している酸化タングstenを指し、通常は非化学量論的化合物として、青色酸化タングsten ($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、酸素指数約 2.9) や紫色酸化タングsten ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、酸素指数約 2.72) などです。これらの化合物は、結晶構造に酸素空

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

孔が存在するため、欠陥性酸化タングステンとも呼ばれ、+5〜+6 のタングステンの酸化状態をもたらします。酸素空孔の存在は、材料の電子構造を変化させ、自由電子の濃度を増加させ、それによってその伝導性および化学活性を著しく改善する。

- **青色酸化タングステン**:分子式は $W_{20}O_{58}$ 、ダークブルーまたはブルーブラックです。結晶構造中の酸素空孔の分布は比較的均一であり、これは通常、弱い還元雰囲気(水素など)で黄色の三酸化タングステンを部分的に還元することによって調製されます。青色酸化タングステンの粒子形態は、原材料の特性を継承していますが、内部構造はより緩いです。
- **紫色の酸化タングステン**:分子式は $W_{18}O_{49}$ で、紫色で細かく粉砕されています。その結晶構造は、亀裂や酸素空孔が豊富な針状または棒状の粒子によって支配されています。この構造により、微粒タングステン粉末の製造に適しているなど、還元反応で優れた性能を発揮することができます。

タングステンと酸素空位酸化タングステンの化学的および構造的違い

主な違いは、酸素含有量と結晶欠陥です。黄色三酸化タングステンの WO_3 構造では、酸素原子は完全に飽和し、結晶格子は規則的ですが、酸素空位酸化タングステンは酸素原子がないために欠陥状態を形成します。これらの酸素空孔は構造的に不完全であるだけでなく、材料に独特の物理化学的特性を与えます。例えば、酸素空孔の存在は、材料のバンドギャップを減少させ、青と紫の酸化タングステンをより暗く、より導電性にします。さらに、酸素空孔は電子供与体として作用し、これらの材料を触媒反応でより活性化させます。

結晶構造に関しては、黄色の三酸化タングステンの WO_6 八面体は密接に配置されていますが、青色と紫の酸化タングステンは、酸素損失により八面体が接続されている方法で歪んだり壊れたりしています。例えば、紫色の酸化タングステンの針状構造および内部亀裂は、それがより大きな比表面積を有することを可能にし、それはガス分子の浸透および反応物の拡散を容易にする。この構造の違いは、工業的な還元プロセスにおける 2 つの動作に直接影響します: 黄色の三酸化タングステン還元反応は主に表面から始まりますが、紫色の酸化タングステンは亀裂の存在により内部と表面で同時に反応する可能性があります。

黄色三酸化タングステンと酸素空位酸化タングステンの調製と変換関係

イエローシエットは酸素空位の酸化タングステンの前駆体であり、反応条件を制御することにより、両者を互いに変換することができます。工業的には、黄色の三酸化タングステンは、パラタングステン酸アンモニウムまたはタングステン酸を焼成することによって製造されますが、酸素空位酸化タングステン酸化物は、還元雰囲気下でさらに処理する必要があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **タングステンから青色酸化タングステン:**300~600°C の水素雰囲気では、タングステンは酸素原子の一部を失い、 $W_{20}O_{58}$ を形成します。酸素指数は、温度の上昇と還元性の増加に伴って徐々に減少します。
- **タングステンから紫色の酸化タングステン:**より強い還元条件(酸素の分圧が低いなど)の下で、タングステンはさらに $W_{18}O_{49}$ に変換できます。紫色の酸化タングステンのユニークな形態は、その調製中の急速な酸素損失と結晶の再構成に関連しています。

この変換プロセスは、酸化タングステンの多形性を反映しており、工業生産にも柔軟性を提供します。例えば、紫色の酸化タングステンは、その高い反応性のために超微細タングステン粉末の調製によく使用され、一方、黄色の三酸化タングステンは安定な中間体としてより適しています。

タングステニエローと酸素空タングステン酸化物の用途の比較

黄色の三酸化タングステンと酸素空位の酸化タングステンは、それぞれに重点が置かれています。その安定性により、タングステンは粉末冶金(タングステン合金製造など)、光触媒、顔料に広く使用されています。ナノイエロー三酸化タングステンは、エネルギー貯蔵研究に適したリチウム電池アノード材料で高い比容量と化学的安定性を示します。酸素空位酸化タングステンは、欠陥状態によってもたらされる高い活性により、特定のシナリオにより適しています。

- 青色酸化タングステンは、その高い還元性のために、タングステン粉末および触媒の製造に一般的に使用されています。
- 紫色の酸化タングステンは、そのユニークな構造により、細粒のタングステン粉末およびガスセンサーの調製に利点があります。

2.3.1 黄色の三酸化タングステンと青色の酸化タングステン

黄色三酸化タングステン(黄色三酸化タングステン、 WO_3)と青色タングステン(青色酸化タングステン、通常は $W_{20}O_{58}$ と表現)は、酸化タングステンファミリーの2つの重要な形態であり、化学組成、結晶構造、調製方法、および応用分野に大きな違いがあります。タングステン産業チェーンの主要物質として、黄色の三酸化タングステンと青色のタングステンの関係は、酸化タングステンの多形性を反映しているだけでなく、産業や科学研究におけるその異なる役割を反映しています。次に、2つの側面を詳細に比較します。

黄色三酸化タングステンと青色酸化タングステンの化学組成と酸化状態

黄色の三酸化タングステンの化学式は WO_3 であり、タングステンは+6の酸化状態にあり、酸素指数は3であり、その酸素原子が完全に飽和していることを示しています。青色酸化タングステンの化学式は通常、 $W_{20}O_{58}$ と表記され、酸素指数は約2.9であり、タングステンの平均酸化状態は+6よりわずかに小さいことを意味します。この違いは、青色タングステン結晶格子

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

の酸素空孔、すなわち酸素原子が部分的に存在しないことに起因し、その結果、非化学量論的比率の構造が生じます。酸素空孔の存在は、青色タングステンにより高い電子濃度と導電性を与え、一方、黄色の三酸化タングステンは酸素飽和度による強力な化学的安定性を示します。

黄色三酸化タングステンと青色酸化タングステンの結晶構造と物性

タングステンは、室温での単斜系結晶システムであり、 WO_6 八面体によって形成された規則的な格子構造によって形成され、共角または共側結合を介して形成され、その色は淡黄色または黄緑色で、バンドギャップは約 2.6～2.8 eV で、これは n 型半導体に属します。青色タングステンの結晶構造は、酸素空孔のためにわずかに歪んでおり、まだ WO_6 八面体に基づいていますが、一部の酸素原子の損失は格子欠陥の増加につながります。青色タングステンは、濃い青色または青黒色をしており、バンドギャップは黄色の三酸化タングステン(約 2.4～2.6 eV)よりもわずかに低く、色の変化は、酸素空孔によって引き起こされる電子遷移吸収スペクトルの赤シフトによるものです。さらに、青色タングステン(約 7.1 g/cm³)の密度は、黄色の三酸化タングステン(7.16 g/cm³)の密度よりもわずかに低く、粒子の形態はより緩いです。

黄色三酸化タングステンと青色酸化タングステンの調製方法

黄色の三酸化タングステンは、通常、パラタングステン酸アンモニウムまたはタングステン酸を 400～600°C の酸化性雰囲気中で焼成します(例:パラタングステン酸アンモニウム $(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] \rightarrow WO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$ 。青色タングステンは、弱い還元条件(水素雰囲気、300-500°C など)下で黄色の三酸化タングステンから部分的に還元されます: $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{20}O_{58} + H_2O$ 。青色タングステンの調製では、金属タングステンまたは紫色の酸化タングステンを形成するための過剰還元を避けるために、温度、水素濃度および反応時間を正確に制御する必要があります。産業界では、青色タングステンは、その還元特性が黄色三酸化タングステンよりも優れているため、タングステン粉末の製造における中間体としてよく使用されます。

黄色の三酸化タングステンと青色の酸化タングステンの変換関係

タングステンは青色タングステンの前駆体であり、両者間の変換は酸化タングステンの酸化還元動的平衡を反映しています。還元条件(例えば、水素の分圧や温度)を調整することにより、タングステンは徐々に酸素原子を失い、青色のタングステンを形成することができます。このプロセスは工業生産で一般的であるだけでなく、材料の特性に対する酸素空孔の影響を研究するための実験的基礎も提供します。例えば、タングステンの濃い青色は還元程度の視覚的な指標として機能し、タングステンの黄色はそれが完全に酸化された状態にあることを示します。

2.3.2 タングステンと紫色の酸化タングステン

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステン(WO_3)と紫色タングステン(紫色酸化タングステン、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$)は、酸化タングステンの2つの典型的な化合物であり、それらの化学組成、構造特性、およびアプリケーションシナリオは大きく異なります。そのユニークな針状構造と高い反応性のために、紫色のタングステンは、特定の分野で黄色の三酸化タングステンよりも優れた性能を示しています。この2つの類似点と相違点については、以下で詳しく説明します。

黄色三酸化タングステンと紫色酸化タングステンの化学組成と酸化状態

黄色の三酸化タングステンの化学式は WO_3 であり、タングステンは+6 酸化状態にあり、酸素指数は 3 であり、構造に嫌気性空孔はありません。紫色のタングステンの化学式は $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ であり、酸素指数は約 2.72 であり、その酸素含有量が青色のタングステンよりもさらに低く、タングステンの平均酸化状態が+5 から+6 の間であることを示しています。紫色のタングステンの酸素空孔の数は、青色のタングステンの酸素空孔の数よりも多く、この欠陥状態の構造により、電子伝導率と化学活性が高くなります。タングステンの紫色は、タングステンの淡黄色とは対照的な酸素空孔によって引き起こされる強い吸収帯によるものです。

黄色三酸化タングステンと紫色酸化タングステンの結晶構造と物性

タングステンの単斜晶系構造は、通常はブロックまたは粉末の形の粒子を持つ通常の WO_6 八面体で構成されています。紫色のタングステンは、結晶格子に多数の亀裂と酸素空孔を有する、独特の針状または棒状の結晶形態を有する。この構造により、その比表面積は黄色の三酸化タングステンよりもはるかに高くなり、反応分子の吸着と拡散を助長します。紫色のタングステンは、黄色の三酸化タングステン(2.6-2.8 eV)よりも低い約 2.2-2.4 eV のバンドギャップを持ち、光吸収範囲が広く、濃い紫色をしています。紫色のタングステンの密度は約 7.0g/cm³ で、黄色の三酸化タングステンよりもわずかに低く、熱安定性も悪く、高温でさらに減少しやすいです。

黄色三酸化タングステンと紫色酸化タングステンの調製方法

タングステンは、メタ [タングステン酸アンモニウム](#) またはタングステン酸製剤を焼成し、プロセスは成熟し、製品は安定しています。紫色のタングステンは、 $\text{WO}_3 + \text{H}_2$ (低酸素の分圧、400-600°C) → $\text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{H}_2\text{O}$ などのより強い還元条件下で黄色の三酸化タングステンから変換する必要があります。タングステンの針状構造は、その急速な酸素損失と結晶の再構成に関連しており、他の相の形成を避けるために、調製プロセス中に雰囲気と温度を制御する必要があります。工業的には、紫色のタングステンは、超微細タングステン粉末の製造に適しているため、特定の条件下でパラタングステン酸アンモニウムの熱分解から直接調製されることがよくあります。

黄色三酸化タングステンと紫色酸化タングステンの性能と用途の比較

タングステンは、タングステンの高い活性は、細粒タングステン粉末の調製に有利になりますが、タングステンの高い活性は、その安定性のために、光触媒、顔料および粉末冶金に広く使用されています。紫色のタングステンの針状構造と内部の亀裂は、水素還元中に表面と内部が

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ら同時に反応を起こし、タングステン粉末の粒径は 0.1~0.5 ミクロンと小さくすることができます。高精度のタングステン製品に適しています。さらに、紫色のタングステンはガスセンサーの分野で優れており、その酸素空孔は、一酸化炭素や水素の検出など、還元ガスに対する感度を高めることができます。対照的に、タングステンフレーバーはこれらの用途では反応性が低くなります。

黄色の三酸化タングステンと紫色の酸化タングステンの変換関係

黄色の三酸化タングステンは、段階的な還元によって紫色のタングステンに変換することができますが、これには青色のタングステンの生成よりも強い還元条件が必要です。紫色のタングステンの形成は、高レベルの酸素空孔を示し、その独特の形態と特性もそれを酸化タングステンの中で特別なケースにします。逆に、紫色のタングステンは、酸化性雰囲気中で加熱すると部分的に黄色の三酸化タングステンに戻ることができますが、このプロセスは産業界ではほとんど使用されません。

2.3.3 タングステンと茶色の酸化タングステン

タングステニエロー(WO_3)とブラウンタングステンは、酸化タングステン間で酸化状態が最も異なる2つの形態であり、それらの化学的性質、構造特性、および適用シナリオは完全に異なります。低酸化酸化タングステンとして、タングステンブラウンはタングステン産業チェーンでユニークな位置を占めています。ここでは、この2つの比較を詳しく見てみましょう。

黄色三酸化タングステンと茶色酸化タングステンの化学組成と酸化状態

黄色の三酸化タングステンの化学式は WO_3 であり、タングステンは+6の酸化状態にあり、酸素指数は3であり、完全に酸化された状態にあります。タングステンブラウンの化学式は WO_2 、酸素指数は2、タングステンは+4酸化状態にあり、その酸素含有量が黄色の三酸化タングステンよりも大幅に低いことを示しています。 WO_2 には酸素空孔はありませんが、酸素原子の配位数が減少し、タングステンの化学環境は大きく変化します。茶色のタングステンの茶色は、その電子構造の大幅な変化によるもので、黄色の三酸化タングステンの淡黄色とは対照的です。

黄色三酸化タングステンと茶色酸化タングステンの結晶構造と物性

黄色の三酸化タングステンの単斜晶系結晶系は、 WO_6 八面体で構成され、規則的で安定した構造を持っています。タングステンブラウンは、 WO_4 四面体または歪んだ WO_6 ユニットで構成される単斜眼または斜方晶系結晶系であり、格子配置は比較的緩いです。茶色のタングステンは、黄色の三酸化タングステン(2.6-2.8 eV)よりもはるかに低い約 1.8-2.0 eV のバンドギャップで、色が暗褐色または黄褐色で、より強い光吸収を示します。タングステンブラウンの密度は約 7.2 g/cm³で、黄色の三酸化タングステンよりもわずかに高いですが、熱安定性が悪く、酸化性雰囲気中で WO_3 に変換されやすいです。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

黄色三酸化タングステンと茶色酸化タングステンの調製方法

タングステン風味タングステン 酸 またはパラタングステン酸アンモニウム焼成、およびタングステンブラウンは、強い還元条件下で黄色の三酸化タングステンから変換する必要があります: $\text{WO}_3 + 2\text{H}_2$ (高温,700-900°C) $\rightarrow \text{WO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

工業的には、茶色のタングステンは、タングステン金属粉末の製造における中間体としてタングステン濃縮物を直接還元することによっても調製されます。酸素の分圧は、他の中間酸化物の形成を避けるために、茶色のタングステンの調製において厳密に制御されるべきである。

黄色三酸化タングステンと茶色酸化タングステンの性能と用途の比較

黄色の三酸化タングステンの用途は、主に光触媒、顔料、粉末冶金に使用され、OS のため、茶色のタングステンは、その低い酸化状態と高い反応性のために、タングステン金属粉末とタングステン化合物の調製に主に使用されます。茶色のタングステンは、高性能タングステン製品に適した超微細なタングステン粉末を生成することができる水素還元非常に迅速に反応します。さらに、茶色のタングステンは、バンドギャップが低く、導電性が高いため、触媒や電極材料に可能性があります。

タングステンフラボナと褐色酸化タングステンの変換関係

イエローシェッターは、強い還元によって褐色タングステンに変換することができ、酸化条件(空気中での加熱など)で徐々に WO_3 に酸化することができます。この変換プロセスは、酸化状態の動的な変化を反映したタングステン製錬における重要なリンクです。

2.4 タングステンの特性は酸素含有量に関連しています

重要な酸化タングステンとして、黄色三酸化タングステン(WO_3)の特性は酸素含有量と密接に関連しています。酸素含有量は、黄色の三酸化タングステンの化学組成と結晶構造を決定するだけでなく、その物理的特性、化学的特性、および調製プロセスに直接影響します。以下では、黄色の三酸化タングステンの特性と酸素含有量との間の相関関係について、構造、特性、および調製の3つの側面から詳しく説明します。

2.4.1 黄色三酸化タングステンの構造と酸素含有量の関係

黄色の三酸化タングステンの化学式は WO_3 であり、これはその酸素指数が3であり、タングステンが+6 酸化状態にあり、酸素含有量が飽和状態に達することを示しています。酸素含有量は、黄色の三酸化タングステンの結晶構造と安定性を直接決定し、構造の変化はさらにその性能と用途に影響を与えます。

結晶構造の基本特性

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

黄色の三酸化タングステンの結晶構造は、主に WO_6 八面体で構成されており、これらは共角または共側接続によって接続され、三次元ネットワークを形成しています。室温では、タングステンは通常、 $\text{P2}_1/\text{n}$ の空間基を持つ単斜晶系を示します。温度が上昇すると、構造は、例えば、 330°C 以上から斜方晶へ、 740°C 以上から正方晶へ、相変態を受けることがあります。これらの相転移は酸素原子の配位環境と密接に関連していますが、酸素含有量自体は一定のままであり、格子対称性のみが調整されます。

酸素含有量の飽和度

黄色の三酸化タングステンの WO_3 構造では、酸素含有量が飽和しており、各タングステン原子は 6 つの酸素原子と配位しており、酸素空孔はありません。この飽和状態は、黄色の三酸化タングステンに高い構造安定性を与え、分解したり、空气中で自然に構造変化を起こす可能性を低くします。青色酸化タングステン $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ や紫色酸化タングステン $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ などの酸素含有量が低い酸化タングステンと比較して、黄色の三酸化タングステンは格子規則性が高く、欠陥状態が少ないです。この規則性は、酸素原子の適切な配位に由来し、 WO_6 八面体の対称的な配置は格子応力を減少させます。

酸素含有量の変化の影響

タングステン自体は WO_3 ですが、調製または処理中に酸素含有量にわずかな変化(酸素原子の部分的な損失など)がある場合、その構造は理想的な状態から急速に逸脱する可能性があります。例えば、還元性雰囲気(水素など)では、タングステンは少量の酸素を失い、酸素空孔を作り出して、 WO_3 から $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ または $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ への結晶構造の変化を引き起こす可能性があります。この遷移は、八面体結合パターンの断線または歪みを伴い、結晶格子に欠陥点が現れます。例えば、青色の酸化タングステンの酸素指数は 2.9 に、紫色の酸化タングステンは 2.72 に低下し、結晶構造は通常の単斜層から緩い針やひび割れた形態に変化します。対照的に、黄色の三酸化タングステンの飽和酸素含有量は、その構造的完全性と安定性を保証します。

微細構造と酸素の関係

ナノスケールの黄色三酸化タングステンでは、構造に対する酸素含有量の影響がより顕著である。ナノ粒子の表面効果により、ナノ粒子は外部条件(大気、温度など)の影響を受けやすくなります。表面に酸素原子が存在しないと、結晶に局所的な欠陥が発生し、比表面積が増加し、形態が変化する可能性があります。研究によると、ナノイエローの三酸化タングステンは、真空熱処理中に酸素空孔を形成し、バルクから多孔質構造に変化する可能性があります。この変更により、全体的な WO_3 組成は変わりませんでしたが、局所構造の再編成は酸素含有量の微調整と密接に関連していました。

2.4.2 黄色の三酸化タングステンの特性と酸素含有量の関係

タングステンの物理的および化学的特性は、その酸素含有量と密接に関連しています。酸素含

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

有量の飽和度は、色、光学特性、導電率などの物理的特性を決定するだけでなく、化学的安定性や触媒活性などの化学的特性にも影響を与えます。

タングステンの物性

- 一. **色:**タングステンの淡黄色または黄緑色は、その飽和酸素含有量とその電子構造の特性に由来します。n 型半導体として、タングステンは約 2.6~2.8eV のバンドギャップを持ち、光吸収は主に紫外線および可視近傍領域に集中しています。酸素含有量が減少すると(例えば、青色または紫色の酸化タングステンが生成される)、バンドギャップが狭くなり(2.4eV 以下)、色が青または紫に暗くなります。この色の変化は、酸素空孔の増加に伴う電子遷移エネルギーの減少の結果です。
- 二. **密度と融点:**タングステンの密度は 7.16 g /cm³、融点は最大 1473°C で、高酸素含有量での結晶格子のコンパクトさと熱安定性を反映しています。対照的に、酸素含有量が低い酸化タングステン(WO₂、密度 7.2g/cm³など)は、構造が緩み、熱安定性が低下します。

黄色三酸化タングステンの化学的性質

- 一. **安定性:**黄色の三酸化タングステンは、空気中での化学的安定性に優れており、飽和酸素含有量により酸化または分解されにくいです。アルカリ性条件下では、黄色の三酸化タングステンは溶解してタングステン酸イオン(WO₄²⁻)を形成しますが、酸性または中性の環境では反応性が低くなります。これに対し、酸素含有量の少ない酸化タングステン(WO₂など)は、酸化性雰囲気では WO₃に酸化されやすく、安定性に劣ります。
- 二. **触媒活性:**黄色の三酸化タングステンの光触媒特性(例えば、水が分解されて水素を生成する)は、その酸素含有量とバンドギャップに関連しています。飽和酸素状態は活性を中程度にしますが、酸素空孔酸化タングステンは欠陥部位の増加により触媒活性が高くなります。例えば、紫色の酸化タングステンは、光触媒反応において黄色の三酸化タングステンよりも効率的です。
- 三. **還元性:**黄色の三酸化タングステンは、水素雰囲気中で低酸素酸化タングステンまたはタングステン金属に還元することができ、その還元率は酸素含有量に直接関係しています。

2.4.3 黄色三酸化タングステンの調製と酸素含有量の制御

黄色三酸化タングステンの調製プロセスには、タングステン鉱石から最終製品への多段階反応が含まれ、酸素含有量の制御は、その化学組成(WO₃)と安定した特性を確保するための鍵です。

黄色三酸化タングステンの調製方法

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

一. **焼成方法:**工業的には、黄色の三酸化タングステンは、主に次のような三酸化タングステン前駆体を焼成することによって調製されます。

- o パラタングステン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]$ は、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ で空气中で分解します： $\rightarrow \text{WO}_3 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ 。
- o $500\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成されたタングステン酸 (H_2WO_4) ： $\rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ 。これらの反応は酸化性雰囲気中で行われ、酸素含有量が飽和し、純粋な WO_3 が生成されます。

二. **湿式化学法:**タングステン酸沈殿物は、タングステン酸ナトリウム溶液の酸性化によって生成され、その後、黄色の三酸化タングステンは、熱処理によって調製されます。この方法により、酸素含有量を正確に制御でき、不純物の減少による干渉を回避できます。

三. **ナノイエロー三酸化タングステンの調製:**酸素分画と温度を調整するためにソルボサーマル法または蒸着法を用いて、酸素含有量が安定したナノ WO_3 を調製しました。

黄色の三酸化タングステン酸素含有量の制御の鍵

- 一. **雰囲気制御:**酸素含有量の減少を避けるために、調製プロセス中は酸化性雰囲気(空気や酸素など)を維持する必要があります。還元性雰囲気(水素など)を使用する場合、タングステンは $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ または $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ に変換される可能性があります。例えば、 500°C で少量の水素を導入すると、酸素指数が 3 から 2.9 に下がることがあります。
- 二. **温度制御:**焼成温度が高すぎる場合(800°C を超えるなど)、特に酸素の分圧が低い場合、酸素の揮発が発生する可能性があります、 WO_3 構造を維持するために厳密に制御する必要があります。低温($400\sim 600^\circ\text{C}$)は酸素飽和度を促進します。
- 三. **原材料の純度:**パラタングステン酸アンモニウムまたはタングステン酸中の不純物(炭素や硫黄など)は、分解中に還元特性を導入し、酸素含有量を減少させる可能性があるため、高純度の原材料を使用する必要があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities (wt% , max.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10 (μm, FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm ³)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第3章黄色三酸化タングステンの分類

黄色三酸化タングステン(WO_3)は、さまざまな基準に従ってさまざまな方法で分類できる重要な酸化タングステンです。その中でも、純度に基づく分類は、純度がその性能とアプリケーションの範囲に直接影響するため、業界および科学研究で一般的に使用される方法の1つです。この章では、通常の黄色三酸化タングステンと高純度の黄色三酸化タングステンの2つのカテゴリに分類される黄色三酸化タングステンの純度ベースの分類に焦点を当てます。

3.1 純度に基づく黄色三酸化タングステンの分類

黄色の三酸化タングステンの純度は、その中の WO_3 の割合を指し、これは通常、不純物が除去された後の量によって測定されます。純度は、原材料の供給源、生産プロセス、後処理技術によって異なります。純度レベルに応じて、黄色三酸化タングstenは、通常の黄色三酸化タングステンと高純度の黄色三酸化タングステンの2つのカテゴリに分類することができます。

3.1.1 普通の黄色の三酸化タングステン

通常の黄色三酸化タングstenは、比較的低い純度の黄色三酸化タングstenを指し、通常、 WO_3 含有量は98%~99.5%であり、鉄(Fe)、モリブデン(Mo)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)などの一定量の不純物を含んでいます。

通常の黄色三酸化タングstenの化学組成と不純物

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

通常の黄色三酸化タングステンの WO_3 含有量は、通常、国家規格(GB / T 3457-1998 など)で指定された最小要件、つまり 98%以上を満たしています。不純物は主にタングステン鉱石または調製中の汚染に由来します。例えば、タングステン鉱石中のモリブデンは MoO_3 (登録商標)の形で残ることがあり、その含有量は一般に 0.01%から 0.05%の間です。鉄は、酸化物またはケイ酸塩の形で約 0.005%〜0.02%の含有量で存在し得る。さらに、調製プロセスで使用される添加剤(炭酸ナトリウムなど)や機器の摩耗により、シリコン(SiO_2)やカルシウム(CaO)などの微量不純物(通常は 0.03%未満)も導入される可能性があります。

通常の黄色三酸化タングステンの物性

通常の黄色の三酸化タングステンは、外観が淡黄色から黄緑色の粉末であり、鉄分が多い場合は黄褐色などの不純物により色がわずかにずれることがあります。粒子サイズは一般に 1〜10 ミクロンで、比表面積は中程度(約 $2\sim 5\text{m}^2/\text{g}$)です。通常の黄色三酸化タングステンの密度は約 $7.16\text{g}/\text{cm}^3$ で、理論値と一致していますが、不純物の存在により微細構造がわずかに不均一になる場合があります。融点は 1473°C ですが、高温では酸化鉄などの不純物が熱安定性を低下させ、局所的な分解を引き起こす可能性があります。

通常の黄色三酸化タングステンの調製方法

通常の黄色の三酸化タングステンは、通常、パラタングステン酸アンモニウム またはタングステン酸を焼成し、プロセスは比較的簡単です。

- タングステン濃縮物は、タングステン酸ナトリウム溶液を生成するためにアルカリによって浸出されます。
- 酸性化はタングステン酸(H_2WO_4)に沈殿します。
- $500\sim 700^\circ\text{C}$ の空气中で焼成し、 WO_3 を生成します。このプロセスにより、複雑な精製ステップが不要になり、少量の不純物が残って製造コストを削減できます。

通常の黄色三酸化タングステンの応用分野

通常の黄色の三酸化タングステンは、タングステン金属粉末と炭化タングステンの生産のための原料として、主にタングステンの冶金分野で使用されています。例えば、水素還元法によるタングステン粉末の調製では、通常の黄色三酸化タングステンの不純物は、超硬合金工具、耐摩耗性部品などの製造に適した最終製品の性能にほとんど影響を与えません。

通常の黄色三酸化タングステンの特性と制限

通常の黄色三酸化タングステンの利点は、費用対効果が高く、成熟した製造プロセスを持ち、大規模な産業用途に適していることです。ただし、不純物含有量は、高温還元中にタングステ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ン粉末の純度に影響を与える可能性のあるモリブデン不純物や、製品の機械的強度を低下させる鉄不純物などの不安定な特性につながる可能性があります。したがって、通常の黄色の三酸化タングステンは、低純度要件の従来の産業シナリオにより適しています。

3.1.2 高純度黄色三酸化タングステン

高純度の黄色三酸化タングステンは、 WO_3 含有量が 99.9%を超える黄色の三酸化タングステンを指し、不純物含有量は非常に低く、通常は ppm レベルで測定されます。この高純度の黄色三酸化タングステンは、エレクトロニクス産業や新エネルギー材料など、要求の厳しい材料特性を持つハイテク分野に適しています。

高純度黄色三酸化タングステンの化学組成と不純物

高純度の黄色三酸化タングステンの WO_3 含有量は通常 99.95%~99.999%であり、不純物含有量は厳密に制御されています。例えば、鉄(Fe)の含有量は 10ppm 未満、モリブデン(Mo)は 5ppm 未満、シリコン(Si)とアルミニウム(Al)は 20ppm 未満です。このような低レベルの不純物は、イオン交換や溶媒抽出などの高度な精製技術によって達成され、原材料から関連元素が除去されます。また、高純度の黄色三酸化タングステン中のナトリウム(Na)やカリウム(K)などのアルカリ金属の含有量も、電子材料のニーズを満たすために 5ppm 以下に制御する必要があります。

高純度黄色三酸化タングステンの物性

高純度の黄色三酸化タングステンは、均一な淡黄色の粉末、純粋な色であり、明らかな不純物による色の違いはありません。粒子径は要求に応じて調整することができ、通常は 0.5~5 ミクロンの間で、ナノスケールの高純度黄色三酸化タングステンは 50 ナノメートル未満に達することさえあり、比表面積は 10~20 m^2/g まで高くすることができます。密度は 7.16 g/cm^3 のままですが、結晶構造はより規則的で、欠陥は少なくなります。そのバンドギャップ(2.6-2.8 eV)と光学特性はより安定しているため、光学および電気アプリケーションに適しています。優れた熱安定性、高温での明らかな分解や相変化はありません。

高純度黄色三酸化タングステンの調製方法

高純度の黄色三酸化タングステンの調製には、通常の黄色三酸化タングステンプロセスに基づく精製ステップを追加する必要があります。

- タングステン精鉱からタングステン酸ナトリウム溶液を抽出した後、イオン交換樹脂を使用して不純物イオンを除去します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 複数の酸性化-沈殿サイクルを通じて、モリブデン、鉄、その他の元素の含有量はさらに減少しました。
- 600〜800°C のきれいな空気または酸素で焼成され、酸素含有量が飽和し、汚染がないことを確認します。実験室では、高純度の黄色三酸化タングステンは、蒸着法やソルボサーマル法、例えば高純度のタングステン酸を前駆体として合成することもでき、厳密に制御された条件下で WO_3 に分解されます。この方法は、粒子の形態と純度を正確に制御でき、ナノ材料研究で一般的に使用されています。

高純度黄色三酸化タングステンの応用分野

高純度の黄色三酸化タングステンは、その低不純物と高い安定性のためにハイテク分野で広く使用されています。

- **エレクトロニクス産業**: スパッタリングターゲットとして、薄膜トランジスタ(TFT)または太陽電池用の透明導電膜の調製に使用されます。
- **新エネルギー**: ナノ高純度黄色三酸化タングステンは、リチウムイオン電池の負極材料において高い比容量(約 693 mAh/g)と優れたサイクル安定性を示します。
- **光触媒**: 高純度の黄色三酸化タングステンは、バンドギャップが均一で欠陥率が低いため、水素生成または有機汚染物質の分解のための光触媒水分解においてより効率的です。
- **光学材料**: エレクトロクロミックガラスの調製に使用され、その純度は色変化の均一性と耐久性を保証します。

高純度黄色三酸化タングステンの特性と限界

高純度の黄色三酸化タングステンの強みは、その優れた性能と幅広いハイエンドアプリケーションにあり、精密製造と最先端技術の要件を満たすことができます。

ただし、準備プロセスは複雑でコストがかかり、たとえば、イオン交換やクリーンな焼成には高価な設備とエネルギー投資が必要なため、大規模な工業生産ではなく、主に低バッチで高付加価値のシナリオで使用されます。

3.2 結晶構造に基づく黄色三酸化タングステンの分類

黄色三酸化タングステン(WO_3)の結晶構造は、その分類のための重要な基盤の一つであり、異なる結晶形態は、直接その物理的特性、化学的挙動と応用分野に影響を与えます。

黄色の三酸化タングステンの結晶構造は、主に WO_6 八面体の配列によって決定され、温度、圧力、および調製条件の影響下で、単斜晶系結晶形、斜方晶形、六角形結晶形、立方晶形/正方晶形、三斜晶系結晶形など、さまざまな結晶形を形成することができます。以下では、結晶形態の種類ごとの特性と違いについて詳しく解説します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.2.1 単斜晶系タングステン

単斜晶系タングステンは、室温でのタングステンの最も一般的で安定した結晶構造形態であり、自然界や工業製品に広く見られ、その安定性のために研究と応用の焦点となっています。

単斜晶系タングステンの構造特性

単斜晶系タングステンは単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ であり、格子パラメータは通常 $a = 7.306 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.540 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.692 \text{ \AA}$ 、および $\beta = 90.91^\circ$ です。その構造は、 WO_6 八面体を同角接続で接続し、わずかに傾斜した 3 次元ネットワークを形成しています。八面体のわずかな歪みが単斜晶系結晶形の主な特徴であり、この非対称性は酸素原子の不均一な分布に起因します。

単斜晶系タングステンの物性

単斜晶系タングステンは淡黄色または黄緑色で、密度は 7.16 g/cm^3 、バンドギャップは約 $2.6 \sim 2.8 \text{ eV}$ です。融点は 1473°C で、室温で高い熱的および化学的安定性があります。粒子の形態は主に塊状または粉末状で、サイズは通常 $1 \sim 10 \text{ \mu m}$ です。単斜晶系タングステンの利点は、室温で相変化を受けることが容易ではなく、ほとんどの産業および科学研究のシナリオに適している、その熱力学的安定性です。ただし、バンドギャップが大きく、光触媒効率には限界があります。

単斜晶系タングステンの調製と条件

単斜晶系タングステンは通常、 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ の空气中で製造される パラタングステン酸アンモニウム 焼成です。この温度範囲により、酸素含有量の飽和と安定した単斜晶系構造の形成が保証されます。温度が 330°C 未満の場合、不安定な遷移状態が形成される可能性があります。 740°C を超えると、他の結晶形に変化することがあります。

単斜晶系タングステンの応用

単斜晶系タングステンは、タングステン粉末および超硬合金の製造のための原料として、その安定性のために粉末冶金で広く使用されています。また、その半導体特性により、水素の水分解などの光触媒や、スマートウィンドウガラスなどのエレクトロクロミック材料にも優れています。さらに、単斜晶系結晶形態の規則的な構造は、安定した黄色の色合いを提供するためのセラミック顔料として適しています。

3.2.2 斜方晶タングステン

斜方晶タングステンは、高温での黄色三酸化タングステンの結晶構造であり、単斜晶系の結晶

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

形よりも高い対称性を持ち、その適用シナリオは異なります。斜方晶タングステンは斜方晶系に属し、空間群は $Pnma$ であり、格子パラメータは約 $a=7.341 \text{ \AA}$ 、 $b=7.570 \text{ \AA}$ 、 $c=7.754 \text{ \AA}$ です。WO₆八面体の配置は、単斜晶系の結晶形の配置よりも対称的であり、歪みの程度が減少し、より規則的な3次元フレームワークを形成します。

斜方晶タングステンの物性

黄色の三酸化タングステンの斜方晶型は、色がわずかに暗く、色が黄橙色であり、単斜晶系よりもわずかに低いバンドギャップ(約 2.5~2.7 eV)です。その密度は 7.16 g/cm^3 に近く、その熱安定性は単斜晶系結晶の熱安定性よりもわずかに劣っており、330°C 未満に冷却すると単斜晶系に戻ります。斜方晶タングステンは対称性が高く、高温用途に適していますが、不安定性があるため室温での使用範囲が制限されます。

斜方晶タングステンの調製と条件

斜方晶タングステンは、例えば、単斜晶系タングステンを 500°C に加熱し、保温することによって、330-740°C の温度範囲で形成されます。調製プロセスでは、酸素含有量の減少による結晶形の変化を避けるために、酸化性雰囲気を維持する必要があります。

斜方晶タングステンの応用分野

斜方晶タングステンは、高温環境下での安定性により、高温触媒や電極材料の中間体として適しています。例えば、単斜晶系よりも光触媒反応にわずかに活性があり、有機汚染物質の分解に使用できます。さらに、斜方晶の結晶形態は、WO₃の相転移挙動の研究にも使用されます。

3.2.3 六角形タングステン

六角晶タングステンは、通常、特定の条件(ドーピングや水熱合成など)で形成され、独特の細孔構造を持つ珍しい結晶構造です。

六角形のタングステンは六角形の結晶系に属し、空間群は $P6/mmm$ であり、格子パラメータは約 $a=7.298 \text{ \AA}$ および $c=3.899 \text{ \AA}$ です。その構造は、WO₆八面体で囲まれて六角形のチャネルになり、1次元のチャネルネットワークを形成しています。このオープン構造により、高い比表面積が得られます。

六角晶黄色三酸化タングステンの物性

六角形のタングステンは淡黄色で、バンドギャップは約 2.7 eV で、密度は単斜晶系よりもわずかに低くなっています(約 7.1 g/cm^3)。その細孔構造により、高い吸着能力とイオン伝導性が得られますが、熱安定性が悪く、高温で他の結晶形に変化しやすいです。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

六角形の黄色三酸化タングステンの調製と条件

六角形の黄色三酸化タングステンは、通常、タングステン酸ナトリウムを原料とする熱水法またはソルボサーマル法で調製され、180～220℃で構造指向剤(尿素など)と合成されます。Na⁺やNH₄⁺などのドーピング元素は、その六角形の構造を安定させます。

六角形の結晶性タングステンの用途

六角形の黄色三酸化タングステンは、その細孔構造により、COやH₂の検出など、ガスセンサーやイオン伝導体に優れています。その高い比表面積は、光触媒の分野での可能性ももたらします。さらに、六角形の形状は、リチウム電池電極材料のテンプレートとして使用できます。

3.2.4 立方晶/正方晶黄色三酸化タングステン

立方晶および正方晶タングステンは、高温または高圧での黄色三酸化タングステンの結晶構造であり、高い対称性による特別な特性を有する。

正方晶黄色三酸化タングステンの構造特性

- **正方晶形:**空間群はP4/nmmで、格子パラメータは約a=5.272 Å、c=7.832 Åで、740℃以上で形成されます。
- **立方晶形:**空間群はPm3mであり、これは非常にまれであり、通常は高圧またはドーピングによって誘導する必要があります。どちらもWO₆八面体で構成されており、歪みを最小限に抑えた対称性の高い配置になっています。

正方晶タングステンの物性

正方晶タングステンはオレンジイエローで、バンドギャップは約2.4～2.6 eV、密度は約7.16 g/cm³です。立方晶の形は色が濃く、本質的に似ていますが、より不安定です。この2つの伝導性は高温で強化されますが、冷却後に単斜晶系の結晶形に変わりやすいです。立方体/正方晶タングステンは対称性が高く、高温用途に適していますが、室温では不安定で実用化に限界があります。

正方晶黄色三酸化タングステンの調製と条件

正方晶タングステンは、単斜晶系の結晶形を740-900℃に加熱することによって調製され、酸素含有量を維持するためには酸化性雰囲気が必要です。立方晶形態は、高圧(10 GPaなど)またはドーピング(Nb⁵⁺など)によって誘導され、通常は実験室で合成されます。

正方晶タングステンの応用分野

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

正方晶タングステンは、高温の電極材料や触媒に使用され、その高い対称性により電気伝導性が向上します。立方晶の結晶形は、その希少性から、WO₃の相変態メカニズムを探るための基礎研究で主に使用されています。

3.2.5 トリクリニックタングステン

三斜晶系結晶タングステンは、低温での黄色の三酸化タングステンの結晶構造であり、対称性が最も低く、比較的まれです。三斜晶系タングステンは三斜晶系結晶系に属し、空間群は P1 であり、格子パラメータは複素数($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$)です。WO₆八面体はひどく歪んでおり、格子の非対称性が最も高くなります。

三斜晶系タングステンの物性

Triclinic タングステンは淡黄色で、バンドギャップは約 2.8 eV、密度は 7.16 g/cm³ よりわずかに小さいです。熱安定性が悪く、低温(-10°C 未満)で形成され、17°C まで温めて単斜晶系結晶形に変化します。

三斜晶系黄色三酸化タングステンの調製と条件

Triclinic タングステンは、極低温冷却(例:-50°C)モノクリニック WO₃によって調製されるか、または特定のソルボサーマル条件下で誘導されます。調製には、温度と冷却速度を厳密に制御する必要があります。

三斜晶系結晶タングステンの応用分野

トリクリニックタングステンは、主に WO₃の低温相変態挙動を研究するために使用され、不安定性のため、産業用途はほぼゼロです。

3.3 物理的形状に基づく黄色三酸化タングステンの分類

多機能材料として、黄色三酸化タングステン(WO₃)の物理的形態の多様性は、その特性と用途に大きく影響します。物理的形態学に基づく分類は、主にナノ粒子、ナノシート、ナノワイヤを含む黄色の三酸化タングステンの微細構造とサイズ特性に焦点を当てています。これらのフォームは通常、特定の調製プロセスを通じて取得され、さまざまな産業および科学研究シナリオに適しています。以下では、各フォームの特性、調製方法、およびアプリケーションについて詳しく説明します。

3.3.1 タングステンナノ粒子

イエローステンナノ粒子は、1~100 ナノメートルの粒子サイズを有する球状またはほぼ球形

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

の黄色三酸化タングステン粒子を指し、その高い比表面積および優れた物理的および化学的特性のためにナノテクノロジーの分野で重要な位置を占めています。

タングステニエロー粒子の形態学的特性

タングステニエローナノ粒子は、典型的には 10~100nm のサイズであり、滑らかなまたはわずかに粗い表面を有する形態において球形または多面体である。その結晶構造は主に単斜晶系の結晶形ですが、調製条件により直交または六角形である場合もあります。ナノ粒子のサイズ分布は、透過型電子顕微鏡(TEM)または走査型電子顕微鏡(SEM)で観察でき、通常は良好な均一性を示します。

タングステンナノ粒子の物理化学的性質

黄色の三酸化タングステンナノ粒子は淡黄色で、バンドギャップは約 2.6~2.8eV、密度は約 7.16g/cm³です。その比表面積は、従来の黄色の三酸化タングステン粉末よりもはるかに高く、最大 20~50m²/g であり、この高い比表面積はその表面活性を高めます。ナノ粒子の熱安定性は巨視的な黄色三酸化タングステンの熱安定性と同様ですが、高温では表面効果により酸素がわずかに失われる可能性があります。化学的には、タングステンナノ粒子をアルカリ条件下で溶解してタングステン酸イオン(WO₄²⁻)を形成することができ、還元雰囲気中で低酸素酸化タングステンに変換することができます。

黄色三酸化タングステンナノ粒子の調製方法

黄色の三酸化タングステンナノ粒子を調製するための様々な方法があり、これには以下が含まれます。

- **ソルボサーマル法:** タングステン酸 またはタングステン酸ナトリウムを原料とし、180~220°C の水または有機溶媒中で反応させ、界面活性剤(CTAB など)を添加して粒径をコントロールします。
- **蒸着:** ナノ粒子は、不活性雰囲気中での WO₃ 前駆体の蒸発によって形成されます。
- **焼成方法:** パラタングステン酸アンモニウムを 400~600°C で焼成した後、ナノスケールの粒子をボールミリングまたは超音波分散液で調製します。これらの方法では、温度、pH、または反応時間を調整することにより、粒子サイズと形態を正確に制御できます。

タングステンナノ粒子の応用分野

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステニエロー三酸化タングステンナノ粒子は、その優れた特性により、多くの分野で広く使用されています。

- **光触媒:**比表面積が大きいため、光触媒水が水素に分解されたり、有機汚染物質の分解が効率的になります。
- **エネルギー貯蔵材料:**リチウムイオン電池の負極材料として、その理論上の比容量は 693 mAh / g と高く、サイクル安定性は従来の材料よりも優れています。
- **ガスセンサー:**ナノ粒子は、ガス(H₂、CO など)の還元に敏感であり、環境モニタリングに使用できます。
- **顔料:**その微粒子サイズと均一性により、ハイエンドのセラミックスやコーティングで安定した黄色を提供できます。

3.3.2 タングステンナノシート

黄色三酸化タングステンナノシートは、ナノメートルの厚さとミクロンまでの横サイズを有する二次元層構造を有する黄色三酸化タングステンを指し、そのユニークな形態のために薄膜材料および触媒の分野で大きな注目を集めています。

タングステニエローナノシートの形態学的特性

タングステンナノシートの厚さは通常 1~50 ナノメートルであり、横方向のサイズは 0.1~10 ミクロンに達することができ、形態は薄いまたは長方形のシートです。TEM および原子間力顕微鏡(AFM)は、わずかにカールしたエッジを持つ平らな表面を示します。その結晶構造は主に単斜晶系の結晶型であり、WO₆八面体は特定の方向に沿って整然と配置され、層状構造を形成しています。

タングステンナノシートの物理化学的性質

黄色の三酸化タングステンナノシートは、色が淡黄色で、バンドギャップがナノ粒子よりもわずかに低く(約 2.5~2.7eV)、その二次元構造のために光学的に異方性である。その比表面積は

約 10~30m²/g であり、ナノ粒子よりも低いですが、巨視的な粉末よりも高くなっています。

ナノシートの熱安定性は良好ですが、高温での層間相互作用により構造再組織化が発生する可能性があります。化学的性質は黄色の三酸化タングステンと同じですが、露出面が多いため、表面反応(吸着など)で活性が高くなります。

タングステンナノシートの調製方法

黄色の三酸化タングステンナノシートの調製には、主に次のものが含まれます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **液相ストリッピング:**バルク WO_3 を溶媒(エタノールなど)に分散させ、超音波でナノシートにピーリングします。
- **水熱法:**タングステン酸ナトリウムを原料とし、ガイド剤を添加して 180~200°C で反応させ、層状構造を生成します。
- **化学気相成長法(CVD):** WO_3 薄膜を基板上に蒸着し、剥離またはエッチングしてナノシートを作製します。これらの方法では、シート構造の完全性を確保するために、制御された反応条件が必要です。

黄色三酸化タングステンナノシートの応用分野

タングステンナノシートの二次元特性は、特定の分野で優れたものとなっています。

- **エレクトロクロミック材料:**スマートウィンドウガラスに使用され、そのシート構造により、色の変化の均一性と応答速度が向上します。
- **オプトエレクトロニクス材料:**薄膜トランジスタや光検出器の部品として、2次元構造は電荷移動効率を高めます。
- **触媒:**活性部位の平面露出により、光触媒反応または電極触媒反応において非常に効率的になります。
- **フレキシブルエレクトロニクス:**ウェアラブルデバイス用のフレキシブル基板上に成膜できます。

タングステニエローナノシートの特性と限界

タングステニエローナノシートの利点は、二次元構造の異方性と高い平面活性ですが、調製プロセスは複雑であり、ピース間の積み重ねによりパフォーマンスの一部が低下する可能性があります。

3.3.3 タングステンナノワイヤー

黄色三酸化タングステンナノワイヤーは、直径ナノメートル、長さが最大ミクロンの一次元黄色三酸化タングステンであり、その高いアスペクト比と優れた導電性により、ナノデバイスで重要な用途があります。

タングステンナノワイヤーの形態学的特性

タングステンナノワイヤーは、典型的には直径 10~100 ナノメートル、長さ 1~50 ミクロンで、細長い円筒形または棒状である。SEM と TEM は、表面が滑らかで、結晶構造は主に単斜晶系または六角形であり、 WO_6 八面体は一次元に配置されて線形構造を形成していることを示しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステンナノワイヤーの物理化学的性質

タングステンナノワイヤーは、ナノ粒子のバンドギャップと同様の約 2.6~2.8eV のバンドギャップを有する淡黄色である。その比表面積は約 15~40m²/g で、ナノ粒子とナノシートの間にあります。一次元構造のため、電子輸送能力に優れており、軸に沿った導電率は他の形態よりも高くなっています。黄色の三酸化タングステンとして熱的に安定していますが、高温での表面張力により破損する可能性があります。化学的には、ナノワイヤーは表面活性が高く、ガス分子やイオンと反応しやすいです。

タングステンナノワイヤーの調製方法

黄色の三酸化タングステンナノワイヤーの調製方法には、以下のものがあります。

- **水熱法:**黄色の酸化タングステン前駆体を原料とし、200℃ で構造指向剤(K₂SO₄など)を添加して一次元成長を誘導します。
- **電気化学堆積:**WO₃をテンプレート(AAO 膜など)に堆積させた後、テンプレートから除去してナノワイヤーを得ます。
- **気相法:**WO₃を蒸発させ、キャリアガス中に堆積させることでナノワイヤを形成します。これらの方法では、成長方向とサイズを正確に制御する必要があります。

タングステンイエローナノワイヤーの応用分野

タングステンタングステンナノワイヤーは、その一次元特性により、いくつかの分野で優れています。

- **ガスセンサー:**アスペクト比が高く、表面活性が高いため、NO₂や H₂S などのガスに対して非常に感度が高いです。
- **光触媒:**1 次元構造により、電子と正孔の分離が促進され、光触媒効率が向上します。
- **ナノエレクトロニクスデバイス:**電界効果トランジスタの導電チャネルとして、その線形構造はデバイスの性能を向上させます。
- **エネルギー貯蔵:**スーパーキャパシタの電極材料として使用され、高速なイオン拡散経路を提供します。

3.3.4 タングステンナノロッド

イエローシエットナノロッドは、ナノワイヤとナノ粒子の間の形態形態を持つ一次元の黄色三酸化タングステン(WO₃)であり、高いアスペクト比と表面活性を持ち、ナノ材料の分野で独自の応用可能性を秘めています。

タングステンナノロッドの形態学的特性

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステンナノロッドは、通常、直径が 20~200nm、長さが最大 0.5~10 ミクロンで、短くて太い棒状または円柱状です。ナノワイヤと比較して、ナノロッドは直径が大きく、長さとの比率がわずかに低くなっています(一般に 5~20)。

黄色三酸化タングステンナノロッドの物理化学的性質

タングステンナノロッドは、タングステンの他のナノ形態と類似している約 2.6~2.8eV のバンドギャップを有する淡黄色である。その比表面積は通常 10~30m²/g で、ナノワイヤーよりもわずかに低いですが、巨視的な粉末よりも高くなります。その一次元構造により、軸方向に沿った強力な電子輸送能力と高い表面活性を備えています。ナノロッドの密度は約 7.16g/cm³ で、熱的に安定していますが、高温での表面張力によりわずかに変形することがあります。化学的には、ナノロッドをアルカリ性環境に溶解してタングステン酸イオン(WO₄²⁻)を形成することができ、これは還元条件下で紫色の酸化タングステンに変換することができる。

タングステニエローナノロッドの調製方法

黄色三酸化タングステンナノロッドの調製方法には、以下のものがあります。

- **水熱法:** タングステン酸ナトリウムを原料とし、180-220°C でガイド剤(Na₂SO₄など)を添加して成長方向を制御し、棒状構造を形成します。
- **ソルボサーマル法:** パラタングステン酸アンモニウムは、有機溶媒(エタノールなど)の前駆体として使用され、pH 値と温度を調整してナノロッドを生成します。
- **ステンシル法:** WO₃を多孔質テンプレート(アルミナフィルムなど)で堆積させ、その後除去して棒状の形態にします。これらの方法は、反応時間と濃度を制御することにより、ロッドの長さや直径を調整します。

タングステンナノロッドの応用分野

その形態および特性により、タングステンナノロッドは以下の分野で広く使用されています。

- **光触媒:** 表面活性が高いため、水の光分解や汚染物質の分解に優れています。
- **ガスセンサー:** NH₃、NO₂、その他のガスに敏感で、空気質の監視に使用できます。
- **電極材料:** スーパーキャパシタやリチウム電池で高速なイオン輸送経路を提供します。
- **複合材料:** 機械的特性を改善するために、補強相としてポリマーまたはセラミックスに添加されます。

3.3.5 タングステンナノフラワー

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

黄色の三酸化タングステンナノフラワーは、ナノスケールのサブユニット(ナノシートやナノニードルなど)から組み立てられた花のような三次元構造を持つ黄色の三酸化タングステンを指し、その複雑な形態と高い比表面積により、触媒の分野で大きな利点があります。

タングステンナノフラワーの形態学的特性

タングステンナノフラワーの全体的なサイズは、通常 0.5〜5 ミクロンであり、花に似た放射状のパターンに配置された複数のナノシートまたはナノニードル(厚さまたは直径 10〜50 ナノメートル)で構成されています。SEM は、中心が密集し、周辺が散在するマルチレベル構造であることを示しています。

タングステンナノフラワーの物理化学的性質

タングステニエローのナノフラワーは、表面に対して正であり、30-60m²/g に達することができる約 2.5〜2.7eV のバンドギャップを持つ淡黄色で、多孔質構造により優れた吸着能力を持っています。熱安定性は黄色の三酸化タングステンと同じですが、高温では構造が緩んでいるため、部分的に崩壊する可能性があります。

黄色三酸化タングステンナノフラワーの調製方法

タングステンナノフラワーの調製は主に使用されます。

- **水熱法:** タングステン酸ナトリウムを原料とし、200°C で構造ガイド剤として尿素または CTAB を添加し、ナノシートの花への自己組織化を促進します。
- **マイクロ波支援法:** マイクロ波加熱は、WO₃ 結晶原子核を花のような構造に急速に成長させるために使用されます。
- **ソルボサーマル法:** エチレングリコールなどの溶媒中で濃度と温度を制御し、階層構造を形成します。これらの方法では、花の構造の完全性を確保するために、反応条件を最適化する必要があります。

黄色三酸化タングステンナノフラワーの応用分野

タングステンナノフラワーは、次の分野で優れています。

- **光触媒:** 多孔質構造と露出した活性部位により、光触媒効率が向上し、水処理に適しています。
- **ガスセンサー:** H₂S や CO などのガスに対する感度が高いため、環境モニタリングに最適な材料です。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **エネルギー貯蔵:** スーパーキャパシタの電極材料として使用され、高い比容量と高速充電および放電を提供します。
- **バイオメディカル:** 光温熱療法または薬物送達用の装填可能な薬剤。

3.3.6 タングステンナノチューブ

タングステニエローステンナノチューブは、一次元の中空黄色三酸化タングステン構造であり、その管状形態はそれらにユニークな物理化学的特性を与え、ナノデバイスおよびエネルギー貯蔵に広く使用されている。

タングステンナノチューブの形態学的特性

タングステンナノチューブの直径は通常 20~100 ナノメートル、壁の厚さは 5~20 ナノメートル、長さは 1~20 ミクロンに達することがあります。TEM は、管壁が単斜晶系 WO_6 八面体で構成され、管内に均一な空洞があることを示しました。その長さとの比率は 50 以上に達することができ、高い表面曲率を持っています。

タングステンナノチューブの物理化学的性質

タングステンナノチューブは淡黄色で、バンドギャップは約 2.6~2.8 eV、比表面積は 20~40 m^2/g 、および吸着能力とイオン輸送能力を高める中空構造です。熱安定性は良好ですが、高温ではチューブ壁が崩壊する可能性があります。化学的には、ナノチューブは内面と外面の両方で活性があり、還元雰囲気中で低酸素状態の WO_3 に変換することができます。

タングステニエロー三酸化タングステンナノチューブの調製方法

黄色の三酸化タングステンナノチューブの調製方法には、以下のものがあります。

- **テンプレート法:** 陽極酸化アルミニウム(AAO)をテンプレートとして三酸化タングステンで堆積し、次にテンプレートを灰汁で溶解します。
- **水熱法:** タングステン酸ナトリウムを原料とし、ポリエチレングリコール(PEG)を添加して管状成長を誘導します。
- **電気化学的方法:** タングステン箔を陽極酸化することにより、ナノチューブアレイを直接生成します。これらの方法では、中空構造を作成するために、テンプレートの細孔サイズまたは成長条件を制御する必要があります。

タングステニエローナノチューブの応用分野

タングステンナノチューブは、以下の分野で重要な用途があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **エネルギー貯蔵:**リチウム電池やスーパーキャパシタでは、中空構造が高速なイオン拡散チャネルを提供します。
- **光触媒:**内面と外面が光の吸収と触媒効率を向上させます。

3.3.7 タングステン中空ボール

タングステン中空球は、その低密度と高い比表面積のためにエネルギー貯蔵と触媒の分野で可能性を秘めている三次元中空構造を持つ球形の黄色三酸化タングステンを指します。

タングステン中空球の形態学的特性

タングステン中空ボールの直径は 0.2~5 ミクロン、シェルの厚さは 10~100 ナノメートル、内部は中空空洞です。SEM と TEM は、表面がナノ粒子またはナノシートで構成されている可能性があり、結晶構造は主に単斜晶系結晶型であり、WO₆八面体はシェル構造を形成することを示しました。

タングステン中空球の物理化学的性質

タングステンの中空球は淡黄色で、バンドギャップは約 2.6~2.8 eV、比表面積は 20~50 m² / g で、中空構造(7.16 g/cm³未満)によって減少します。熱安定性は良好ですが、高温ではシェルに亀裂が入る場合があります。

タングステン中空ボールの調製方法

タングステン中空ボールの調製方法には、次のものが含まれます。

- **テンプレート法:**ポリスチレン(PS)マイクロスフィアをテンプレートとして使用し、WO₃で覆い、焼成してテンプレートを除去します。
- **噴霧乾燥法:**タングステン酸溶液を噴霧し、熱処理して中空構造を形成します。
- **自己組織化法:**WO₃ナノ粒子を水熱法により自己組織化して球状に形成します。これらの方法では、テンプレートサイズと焼成温度を制御する必要があります。

タングステン中空ボールの応用分野

タングステン中空ボールの用途には、次のものがあります。

- **エネルギー貯蔵:**リチウム電池で高い比容量と高速イオン輸送を提供します。
- **光触媒:**中空構造は、光散乱と触媒活性を高めます。
- **吸着剤:**水から有毒物質を除去するために使用されます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- センサー:湿度やガスに敏感です。

タングステン中空ボールの特性と制限

タングステン中空ボールの利点は、密度が低く、比表面積が大きいことですが、複雑な準備プロセスと壊れやすいシェルが耐久性を制限します。

3.4 粒子サイズに基づく黄色三酸化タングステンの分類

黄色の三酸化タングステン(WO_3)の粒径は、その分類の重要な基盤の1つであり、その物理的特性、化学的挙動、および応用分野に直接影響します。粒子サイズに基づいて、タングステンは、粗粒の黄色 - タングステン、超細粒の黄色 - タングステンとマイクロ - 黄色 - タングステンの3つのカテゴリに分類することができます。これらのカテゴリは、マクロスケールからミクロスケールへの変化を反映しており、各クラスには準備プロセスと用途に大きな違いがあります。次に、各タイプの機能について詳しく説明します。

3.4.1 粗粒黄色三酸化タングステン

粗粒黄色三酸化タングステンは、大きな粒子サイズ、通常は直径 10 ミクロン以上の黄色三酸化タングステンを指し、これは伝統的な工業分野で広く使用されており、その簡単な調製と低コストのために好まれています。

粗粒黄色三酸化タングステンの特性

粗粒クリステンの粒子サイズは通常 10~100 ミクロンであり、形態は主に不規則な多面体またはバルク粒子です。走査型電子顕微鏡は、表面が粗く、微小亀裂や細孔がある可能性あることを示しています。その結晶構造は単斜晶系の結晶形によって支配され、 WO_6 八面体は規則的な3次元ネットワークを形成します。粒子のサイズが大きいため、その比表面積は低く、通常は $0.5 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ です。

粗粒黄色三酸化タングステンの物理化学的性質

粗粒の黄色三酸化タングステンは、淡黄色または黄緑色で、バンドギャップは約 $2.6 \sim 2.8 \text{ eV}$ 、密度は 7.16 g/cm^3 、優れた熱安定性、融点は 1473°C です。化学的安定性が高く、空気中で分解しにくいですが、アルカリ性条件下で溶解してタングステン酸イオン(WO_4^{2-})を形成することができます。比表面積が小さいため、表面活性が低く、反応速度が遅いです。

粗粒黄色三酸化タングステンの調製方法

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

粗粒黄色三酸化タングステンの調製プロセスは簡単で、通常は以下を経ます。

- **焼成方法:** パラタングステン酸アンモニウムは、直接粗い粒子を生成するために 500-700°C で空気中で焼成されます。
- **固相反応法:** タングステン酸またはタングステン濃縮物を原料とし、高温焙煎後に冷却して大きな粒子を形成します。これらの方法は、粒子の成長を細かく制御する必要がなく、大規模生産に適しています。

粗粒黄色三酸化タングステンの適用分野

粗粒の黄色三酸化タングステンは、主に伝統的な産業で使用されています。

- **粉末冶金:** 超硬合金工具および耐摩耗性部品の製造に使用される、タングステン金属粉末および炭化タングステンの製造のための原料として使用されます。
- **顔料:** 大きな粒子のために、セラミックや塗料で安定した黄色を提供し、色の均一性は中程度です。
- **触媒担体:** 化学反応の基礎材料として使用され、活性物質を運びます。比表面積が小さいため、高精度の分野での用途が制限されます。

粗粒黄色三酸化タングステンの利点は、調製コストが低く、安定性が高いため、バルク産業での使用に適しています。しかし、その低い表面活性と大きな粒子サイズにより、ナノテクノロジーや高活性のシナリオでは不十分です。

3.4.2 超微粒子黄色三酸化タングステン

超微粒子黄色三酸化タングステンは、ミクロンとナノスケールの両方の特性を持ち、高性能材料において重要な役割を果たす、100 ナノメートルから 1 ミクロンの粒子サイズを持つ黄色三酸化タングステンを指します。

超微粒子黄色三酸化タングステンの特性

超微粒子黄色三酸化タングステンの粒径範囲は 0.1~1 ミクロン(100~1000 ナノメートル)であり、形態は主に球形またはほぼ球形であり、粒子分布は比較的均一です。SEM と透過型電子顕微鏡(TEM)は、表面が滑らかで、結晶構造が単斜晶系の結晶形によって支配されていることを示しました、そしてそれらのいくつかは六角形の結晶形であるかもしれません。その比表面積は 5~20m²/g で、粗粒の黄色三酸化タングステンよりも大幅に高くなっています。

超微粒子キサントラマイトの物理化学的性質

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

超微細な黄色の三酸化タングステンは淡黄色で、バンドギャップは約 2.6〜2.8 eV、密度は約 7.16 g/cm³です。熱安定性は良好ですが、高温になると表面の影響により酸素が少し失われる場合があります。化学的には、その表面活性は粗粒の黄色三酸化タングステンよりも高く、光触媒またはガス吸着においてより強い能力を示します。超微粒子のサイズ効果により、導電性や光吸収効率がわずかに高くなるなど、電気的および光学的特性が改善されます。

超微粒子黄色三酸化タングステンの調製方法

超微粒子キサントンの調製には、以下のような粒子の成長を制御する必要があります。

- **湿式化学法:** タングステン酸ナトリウム溶液を原料として使用し、酸性化と沈殿後に 400〜600°C で焼成し、分散剤(PVP など)を添加して粒子サイズを制御します。
- **機械的粉碎方法:** 粗粒の黄色三酸化タングステンを高エネルギーボールミルで超微細サイズに粉碎します。
- **ソルボサーマル法:** タングステン酸を高温高压で前駆体として使用し、反応時間を調整して超微粒子を生成します。これらの方法では、粒子サイズと結晶形の安定性のバランスをとる必要があります。

超微粒子黄色三酸化タングステンの応用分野

超微粒子黄色三酸化タングステンは、次の分野で広く使用されています。

- **光触媒:** 比表面積が大きいほど光触媒効率が向上し、環境処理に利用されます。
- **エネルギー貯蔵材料:** リチウム電池のアノードでより高い比容量とサイクリング安定性を提供します。
- **粉末冶金:** 高精度タングステン製品用の細粒タングステン粉末の調製。

超微粒子黄色三酸化タングステンの特性と限界

超微粒子イエロー三酸化タングステンは、中・ハイエンドのアプリケーション向けに高い活性と加工の容易さを兼ね備えています。しかし、粗い粒子よりも調製コストがかかり、凝集により性能に影響を与える可能性があります。

3.4.3 ミクロン黄色三酸化タングステン

ミクロンイエロー三酸化タングステンは、業界で最も一般的な中間サイズの形態であり、さまざまなシナリオで広く使用されている 1〜10 ミクロンの粒子サイズの黄色三酸化タングステンを指します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ミクロンイエロー三酸化タングステンの特性

ミクロン黄色三酸化タングステンの粒径範囲は 1~10 ミクロンであり、形態は主に多面体または不規則な粒子であり、粒子分布は比較的均一です。SEM 観察では、表面粗さは中程度であり、結晶構造は単斜晶系結晶形によって支配され、 WO_6 八面体は安定した三次元構造を形成したことが示されました。その比表面積は、粗い粒子と超微粒子の間にある $2\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ です。

ミクロン黄色三酸化タングステンの物理化学的性質

ミクロンイエロー三酸化タングステンは淡黄色で、バンドギャップは約 $2.6\sim 2.8\text{eV}$ 、密度は $7.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、熱安定性は粗粒黄色の三酸化タングステンに匹敵します。化学的に安定しており、還元雰囲気中で低酸素状態の WO_3 に変換することができます。ミクロンサイズのサイズにより、適度な表面活性が得られ、その光学のおよび電気的特性は従来の黄色三酸化タングステンと一致していますが、一部の用途ではより優れた分散性を示します。

ミクロン黄色三酸化タングステンの調製方法

ミクロンイエロー三酸化タングステンの調製方法は次のとおりです。

- **焼成方法:** 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を原料として使用し、 $500\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して冷却速度を制御してミクロン粒子を生成します。
- **噴霧乾燥法:** タングステン酸溶液を噴霧し、熱処理して均一なミクロンサイズの粒子を形成します。

ミクロン黄色三酸化タングステンの適用分野

ミクロンイエロー三酸化タングステンは、次の分野で広く使用されています。

- **粉末冶金:** 超硬合金およびタングステン合金に適した、中程度の粒子サイズのタングステン粉末の製造。
- **セラミック顔料:** セラミックタイルや工芸品に均一な黄色の色合いを提供します。
- **触媒:** 担体または活性成分として、化学反応に使用されます。
- **エレクトロクロミック材料:** ミクロン粒子は、スマートガラスに安定した特性を提供します。

3.4.4 サブミクロンのキサントレア

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

サブミクロンの黄色三酸化タングステンは、100 ナノメートルから 1 ミクロンの粒子サイズを持つ黄色の三酸化タングステン(WO_3)を指し、ナノスケールとミクロンの両方の特性に適しており、高性能材料の分野で重要な用途があります。

サブミクロン黄色三酸化タングステンの特性

サブミクロンの黄色三酸化タングステンは、0.1~1 ミクロン(100~1000 ナノメートル)の粒子サイズ範囲を持ち、ほとんどが球状、多面体、またはわずかに不規則な粒子です。走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)で観察すると、粒子分布は比較的均一で、表面は滑らかまたはやや粗いです。その結晶構造は通常、単斜晶系の結晶形であり、 WO_6 八面体は規則的な 3 次元ネットワークを形成します。比表面積は、一般に $5\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ で、マイクロタングステンとナノタングステンの間です。

サブミクロン黄色三酸化タングステンの物理化学的性質

サブミクロンイエローの三酸化タングステンは、バンドギャップが約 2.6~2.8 eV、密度が $7.16\text{g}/\text{cm}^3$ の淡黄色です。これは、良好な熱安定性、 1473°C の融点を有し、空気中で化学的に安定しており、アルカリ性条件下で溶解してタングステン酸イオン(WO_4^{2-})を形成することができます。サブミクロンのサイズは、マイクロキサントレよりも表面活性が高く、ナノ-xa-タングステンよりも低く、光吸収効率や電子移動度がわずかに向上するなど、光学および電気的特性が改善されています。

サブミクロン黄色三酸化タングステンの調製方法

サブミクロンの黄色三酸化タングステンの調製方法は次のとおりです。

- **湿式化学法:** タングステン酸ナトリウムを原料として使用し、酸性化と沈殿後に $400\sim 600^\circ\text{C}$ で焼成し、分散剤(PVP など)を添加して粒子の成長をサブミクロンレベルに制御します。
- **機械的粉碎方法:** ミクロンサイズの黄色三酸化タングステンは、高エネルギーボールミルによってサブミクロンサイズに粉碎されます。
- **ソルボサーマル法:** パラタングステン酸アンモニウムを前駆体として使用し、高温高圧下で反応条件を調整してサブミクロン粒子を生成します。これらの方法では、過度の微細化を避けるために、粒子サイズを正確に制御する必要があります。

サブミクロン黄色三酸化タングステンの用途

サブミクロンの黄色三酸化タングステンは、次の分野で幅広い用途があります: 光触媒: その高

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

比表面積は、有機物または水素生成の光触媒分解に優れています。エネルギー貯蔵材料:リチウム電池のアノード材料として、適度な比容量と安定性を提供します。

3.4.5 ナノイエロー三酸化タングステン

ナノキサントレンは、粒子サイズが1~100 ナノメートルの黄色三酸化タングステンを指し、粒子サイズが非常に小さく、比表面積が大きいため、ナノテクノロジーやハイテクの分野で大きな利点があります。

ナノイエロー三酸化タングステンの粒子特性

ナノイエロー三酸化タングステンの粒径範囲は1~100 ナノメートルであり、形態は主に球形またはほぼ球形であり、粒子分布は非常に均一です。TEM は、表面が滑らかで、結晶構造が単斜晶系結晶形によって支配されていることを示しており、それらのいくつかは六角形の結晶形または斜方晶形である可能性があります。比表面積が高く、通常は $20\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ で、顕著なナノ効果を示します。

ナノイエロー三酸化タングステンの物理化学的性質

ナノイエローの三酸化タングステンは淡黄色で、バンドギャップは約 $2.6\sim 2.8\text{eV}$ 、密度は約 $7.16\text{g}/\text{cm}^3$ です。その熱安定性は巨視的な黄色の三酸化タングステンの熱安定性と一致していますが、高温では表面効果によりわずかに失われる可能性があります。化学的には、ナノイエロー三酸化タングステンの表面活性は極めて高く、光触媒、吸着および電気化学反応において良好に機能する。量子サイズ効果により、バンドギャップがわずかに青方偏移するなど、その光学および電気的特性が大幅に向上し、導電率が向上します。

ナノイエロー三酸化タングステンの調製方法

ナノイエロー三酸化タングステンの調製方法には、以下のものが含まれます。

- **ソルボサーマル法:** タングステン酸ナトリウムを原料とし、界面活性剤(CTAB など)を $180\sim 220^\circ\text{C}$ で添加して粒径をコントロールします。
- **蒸着:** ナノ粒子は、不活性雰囲気中での WO_3 前駆体の蒸発によって形成されます。
- **マイクロエマルジョン法:** タングステン酸は、均一なナノ粒子を生成するために、油水二相系の原料として使用されます。これらの方法では、ナノスケールのサイズを確保するために、厳密に制御された反応条件が必要です。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ナノイエロー三酸化タングステンの応用分野

ナノイエロー三酸化タングステンは、ハイテク分野で広く使用されています。

- **光触媒:** 比表面積と活性が高いため、水の分解と汚染制御に非常に効率的です。
- **エネルギー貯蔵:** リチウム電池のアノードで最大 693 mAh / g の理論比容量を提供します。
- **ガスセンサー:** H₂、CO、その他のガスに非常に敏感で、環境モニタリングに使用されます。
- **エレクトロクロミック:** スマートガラスで使用され、高速な色応答を提供します。

3.4.6 サブナノイエロー三酸化タングステン

サブナノイエロー三酸化タングステンとは、粒子サイズが 1 ナノメートル未満の黄色の三酸化タングステンを指し、通常は原子クラスターまたは分子クラスターの形で、その非常に小さいサイズのために基礎研究と最先端技術で独自の価値があります。

サブナノイエロー三酸化タングステンの特性

サブナノメートルの黄色三酸化タングステンは、0.1~1 ナノメートル(1~10Å)のサイズで、分子スケールまたはクラスタースケールに近く、完全な結晶構造を形成します。

形態は、高分解能 TEM または X 線吸収分光法(XAS)によって特性評価される必要があるアモルファスクラスターまたは超微粒子です。サイズが非常に小さいため、比表面積は 100m²/g 以上に達する可能性があり、ほとんどすべての原子が表面にさらされます。

サブナノ黄色三酸化タングステンの物理化学的性質

サブナノメートルの黄色の三酸化タングステンの色は、淡黄色または明白な色ではない場合があります、量子閉じ込め効果(3.0 eV を超える可能性がある)によりバンドギャップが大幅に増加します。粒子が分子レベルに近いと、その密度を正確に測定することは困難です。熱安定性が悪く、より大きな粒子に凝集したり、高温で分解したりしやすいです。化学的には、サブナノメートルのキサントリアンの表面原子比は極めて高く、その活性は他の形態をはるかに超えており、触媒反応において均質な触媒特性を示します。

サブナノイエロー三酸化タングステンの調製方法

サブナノイエロー三酸化タングステンの調製方法は、以下を含む、より複雑です。

- **化学還元法:** タングステン酸を原料として使用して、強力な還元剤(NaBH₄など)の作用下でサブナノクラスターが生成されます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **気相法:**レーザー蒸着 WO_3 により、真空環境下でサブナノ粒子を成膜すること。
- **配位子保護法:** WO_3 分子クラスターを有機配位子(PVP など)で包み込み、より大きな粒子に凝集するのを防ぎます。これらの方法は、外界からの汚染を避けるために、クリーンな環境で操作する必要があります。

サブナノイエロー三酸化タングステンの応用分野

サブナノタングステンは、主に最先端の分野で使用されています。

- **触媒:** CO 酸化または有機合成において、単原子触媒に近い高い活性を示します。
- **バイオメディカル:**細胞内に入ることができる超小型サイズのため、薬物担体または造影剤として。
- **オプトエレクトロニクスデバイス:**量子ドットディスプレイで優れた光学性能を提供します。
- **基礎研究:** WO_3 の量子効果と表面化学の探索

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第4章 黄色三酸化タングステンの結晶構造

黄色の三酸化タングステン(WO_3)の結晶構造は重要な遷移金属酸化物であり、その物理的および化学的特性を理解するための基本です。この章では、タングステンの結晶構造特性について、基本理論、原子配列、結晶学の基礎、結晶構造の種類という4つの側面から詳細に説明します。

4.1 黄色三酸化タングステンの結晶構造の基本理論

黄色の三酸化タングステンの結晶構造は、その特性の中核決定要因であり、その基本理論は、原子間配位、結合、構造安定性を含む結晶化学と固体物理学に基づいています。

黄色の三酸化タングステンの化学式は WO_3 であり、これは各タングステン原子が3つの酸素原子と結合して安定した結晶構造を形成することを示しています。その結晶構造は、タングステン原子と酸素原子の空間配置で構成されており、光学的、電気的、および熱的特性に直接影響します。例えば、黄色の三酸化タングステン(バンドギャップ 2.6-2.8 eV など)の半導体特性は、その結晶格子内の電子のバンド分布によるものであり、その安定性は結晶構造の規則性と密接に関連しています。

黄色の三酸化タングステン結晶構造の基本単位は WO_6 八面体であり、すなわち、1つのタングステン原子が中心に位置し、6つの酸素原子に囲まれ、配位数は6です。これらの八面体は、コーナーシェアリング、エッジシェアリング、またはフェイスシェアリングによって接続され、3次元ネットワークを形成します。 WO_6 八面体の幾何学と配置は、タングステンの結晶形態と物理的特性を決定します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステニエローの結晶構造は、その基本理論の重要な部分である温度とともに相変化を受けます。室温では、タングステンは主に単斜晶系結晶の形で存在し、温度の上昇とともに、斜方晶形(330°C 以上)、正方晶形(740°C 以上)、さらには極端な条件(高圧やドーピングなど)でも連続的に変化して立方晶形を形成することができます。これらの相転移は、その化学組成(WO_3)を変化させるのではなく、 WO_6 八面体の傾斜角と接続角度を調整し、格子対称性を変化させます。

黄色の三酸化タングステンの結晶構造理論には、酸素含有量の安定性も含まれます。 WO_3 は酸素が飽和しており、嫌気性空孔はありません。還元雰囲気中で酸素含有量が減少すると($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ や $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)、結晶構造に欠陥が発生し、八面体の歪みや破壊を引き起こす可能性があります。したがって、黄色の三酸化タングステンの結晶構造理論は、酸素飽和状態におけるその規則性と安定性を強調しています。

タングステンの結晶構造の研究は、X線回折(XRD)、中性子回折、および電子顕微鏡技術に基づいています。XRDは格子パラメータと空間群を決定し、中性子回折は酸素原子の正確な位置を明らかにし、透過型電子顕微鏡(TEM)は局所的な原子スケールの画像を提供します。一緒に、これらの方法はタングステン結晶の構造の理論の基礎を形成します。

4.1.2 タングステンの原子配列

タングステンの原子配列は、結晶格子内のタングステン原子と酸素原子の空間分布とそれらの接続モードを指し、これはその結晶構造を理解するための鍵です。

黄色の三酸化タングステン結晶では、タングステン原子は WO_6 八面体の中心に位置し、各タングステン原子は6つの酸素原子と配位しており、W-O結合の長さは約1.8~2.0Åです(結晶形態のわずかな違いによる)。これらの八面体は、同角接続によって接続されて三次元フレームワークを形成します、すなわち、各酸素原子は同時に2つの WO_6 八面体に属します。この同角接続法により、構造の安定性を維持しながら、格子に一定の開放性を持たせることができます。

最も一般的な単斜晶系の結晶形態を例にとると、その原子配列には次の特徴があります。

- **タングステン 原子:**結晶格子(ワイコフの 4c)の特定の位置に位置し、周期的な分布を形成します。
- **酸素原子:**2つのタングステン原子をつなぐもの(ブリッジ酸素)と、1つのタングステン原子のみを調整するもの(末端酸素)の2種類があります。酸素原子の分布がわずかにずれているため、八面体がわずかに傾いています。
- **格子パラメータ:** $a=7.306\text{ Å}$ 、 $b=7.540\text{ Å}$ 、 $c=7.692\text{ Å}$ 、 $\beta=90.91^\circ$ 、空間群 $\text{P}2_1/\text{n}$ 。この配置により、単斜晶系の結晶形は対称性が低下し、結晶格子には一定の歪みが生じます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

温度が上昇すると、原子の配置が調整されます。例えば：

- **斜方晶形:**八面体の傾斜角が小さくなり、酸素原子のシフトが減少し、格子対称性が改善されます(空間群 $Pnma$)。
- **正方晶形:**八面体はさらに整列し、c 軸(空間群 $P4/nmm$)に沿ってより規則的に配置されます。これらの変化は、原子の種や数の変化を伴わず、空間的な位置と結合角のみが調整されます。

タングステンの W-O 結合は部分的に共有結合でイオン性です。タングステンの+6 酸化状態は、酸素原子と強い化学結合を形成し、結合エネルギーは約 600~700kJ/mol です。この結合特性により、ラティスは強度が高くなり、相転移に対応するためのある程度の柔軟性が得られます。

高分解能 TEM 観測により、タングステニエローの原子配列は周期格子を示し、重元素としてのタングステン原子は明るいスポットを示し、酸素原子は電子散乱能が低いため暗くなりました。この配置は、その構造の精度を検証する密度汎関数理論(DFT)などの理論計算と一致しています。

4.1.2 タングステン結晶構造解析の基礎知識(結晶系、格子など)

黄色三酸化タングステンの結晶学は、その結晶系、格子タイプ、および関連するパラメータをカバーし、その構造的多様性を理解するための理論的基礎です。

タングステン結晶系の分類

タングステンの結晶構造は、条件によって異なる次の結晶系に分類できます。

- **単斜晶系結晶系:**室温での主な形態、格子パラメータ $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta \neq 90^\circ$ 。
- **直交水晶系:**330-740° C 間隔、 $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。
- **正方晶系:**740° C 以上、 $a = b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。
- **六角形の結晶システム:**特定の条件(水熱合成など)の下で、 $a = b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = 90^\circ$ 、 $\gamma = 120^\circ$ 。
- **立方晶系:**高圧またはドーピング誘導、 $a = b = c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。
- **三傾斜水晶系:**低温(-10° C 未満)、 $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ 。

タングステン格子の種類

タングステンの格子型は、ほとんどが原始的(P 型)ですが、結晶系に依存します。例えば：

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 単斜晶系の結晶形の格子は P 型で、空間群は $P2_1/n$ です。
- 斜方晶の形は P 型で、空間群は $Pnma$ です。
- 正方晶形は P 型で、空間群は $P4/nmm$ です。格子には追加の中心対称点(体の中心や面の中心など)はなく、 WO_6 八面体接続の単純な周期性を反映しています。

タングステン結晶格子のパラメータ

単斜晶系の結晶形態を例にとると、 $a=7.306 \text{ \AA}$ 、 $b=7.540 \text{ \AA}$ 、 $c=7.692 \text{ \AA}$ 、 $\beta=90.91^\circ$ と、異なる結晶形態の格子パラメータは大きく異なります。これらのパラメータは XRD によって決定され、温度が上昇するとわずかに膨張します。例えば、正方晶形の A と B は等しくなる傾向があり、C 軸は短くなります。

黄色の三酸化タングステンのブラビ格子は元の格子によって支配され、 WO_6 八面体の配置が格子の周期性を決定します。単斜晶系結晶形の格子は最も低い対称性を持ち、立方晶形の結晶形は最も高い対称性を達成します。

4.1.3 タングステンが属する結晶構造の種類

タングステンフレーバーの結晶構造タイプは、歪んだ ReO_3 タイプの構造として現れるペロブスカイト関連構造として分類できます。

黄色の三酸化タングステンの理想的な構造は、 ReO_3 (三酸化レニウム)に似ており、 MO_6 八面体(M は金属)を共通の角度で接続して立方体フレームを形成しています。 ReO_3 (酸化チタン)タイプの特性は、以下のとおりです。

- 各金属原子は 6 つの酸素原子を座標化しています。
- 酸素原子は 2 つの金属原子をつないで 3 次元ネットワークを形成します。
- 理想的には、 $Pm3m$ の空間群を持つ立方晶系です。

黄色の三酸化タングステンの実際の構造は、主に以下に反映される ReO_3 タイプの収差です。

- **八面体の傾き:** WO_6 八面体は完全に整列しているのではなく、傾いているため、対称性が低下します(例:単斜晶系の結晶形)。
- **格子パラメータの変化:** 理想的な立方体構造の $A=B=C$ は、黄色の三酸化タングステンでは $A \neq B \neq C$ (単斜晶系結晶形)または $A=B \neq C$ (正方晶形)になります。
- **酸素原子のシフト:** 酸素原子の位置が理想点からずれ、格子歪みが生じます。

ReO_3 型構造は、ペロブスカイト(ABO_3)を簡略化したもので、A 位の陽イオンが除去されています。黄色の三酸化タングステンの WO_3 は、ペロブスカイト構造の B 位(タングステン)と酸素原子部分と見なすことができ、その空孔特性により、無傷のペロブスカイトとは異なります。

タングステンの特定の結晶形は、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **単斜晶系結晶形**:最も歪んだ ReO_3 タイプで、対称性が最も低い。
- **斜方晶および正方晶の結晶形態**:歪みの程度が減少し、理想的な ReO_3 タイプに近づきます。
- **立方晶形態**: ReO_3 型に最も近いが、自然条件下ではめったに見られない。

4.2 タングステンの結晶構造に影響を与える要因

黄色三酸化タングステン (Yellow tungsten trioxide, WO_3) の結晶構造は、調製条件、環境パラメータ、材料自体の特性など、さまざまな要因の影響を受けます。これらの要因は、 WO_6 八面体の配置、格子パラメータ、対称性を変えることにより、タングステンの特定の結晶形態と特性を決定します。以下では、タングステンの結晶構造への影響について、調製条件の観点から詳しく説明します。

4.2.1 タングステンの結晶構造に及ぼす調製条件の影響

調製条件は、反応温度、圧力、雰囲気、原材料の選択、反応時間など、タングステン結晶の構造に影響を与える主要な外部要因です。これらの条件は、結晶核形成、結晶粒成長、相変態のプロセスを調節することにより、タングステンの結晶系(単斜晶系、直交形、正方晶系など)と構造安定性を直接決定します。

反応温度は、黄色の三酸化タングステン結晶形態を決定する主要な要因です。温度の変化は WO_6 をトリガーします 八面体が傾き、格子対称性が変化し、相転移が生じます。例えば、工業製剤、焼成パラタングステン酸アンモニウムでは、温度制御は直接製品の結晶構造に影響を与えます。

反応圧力は、結晶格子の体積と原子間の間隔を変化させることにより、黄色の三酸化タングステンの結晶構造に影響を与えます。特に高圧条件下では、タングstenは、常圧下では達成が困難な立方晶形態のような高い対称性を持つ結晶形態を形成することができます。

調製中の雰囲気(酸化または還元など)によって、酸素含有量が飽和しているかどうかが決まります。大気中の酸素の分圧が不十分な場合、タングstenは酸素空孔構造($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ など)に変換され、結晶構造が変化する可能性があります。

原料の純度、溶媒の種類、反応時間も間接的に結晶構造に影響を与えます。例えば、高純度原料は不純物による格子欠陥を低減し、ソルボサーマル法の溶媒は核の成長方向を調節します。

4.2.1.1 反応温度がタングsten結晶の構造に及ぼす影響

反応温度は、黄色の三酸化タングstenの調製において最も重要なパラメータの1つであり、その相状態、格子パラメータ、および WO_6 八面体配置に直接影響します。温度は、熱力学的および速度論的メカニズムを通じて結晶構造を調節します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

低温(330°C 未満)でのタングステン結晶構造

より低い温度(例えば、-50°C から 17°C)では、タングstenは P1 の空間群を持つ三斜晶系を形成することができます。このとき、WO₆八面体はひどく歪んでおり、格子対称性は最も低く、格子パラメータは $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ です。温度が 17°C を超えると、三斜晶系の結晶形が単斜晶系の結晶形に変化し、低温が原子が原子を再配置する能力を制限することを示しています。

- **調製例:** 実験室では、単斜晶系黄色三酸化タングstenを-10°C 未満に冷却することにより、三斜晶系の結晶形態形成を誘発することができます。
- **特徴:** 三斜晶系の結晶形は不安定で、低温研究でのみ意味があります。

室温から中温(17°C-330°C)でのタングsten結晶構造。

常温条件(約 20-25°C)から 330°C では、黄色の三酸化タングstenは単斜晶系の結晶形によって支配され、空間群は P2₁/n であり、格子パラメータは約 $a = 7.306 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.540 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.692 \text{ \AA}$ 、および $\beta = 90.91^\circ$ です。これは黄色の三酸化タングstenの最も安定した結晶形であり、WO₆八面体は同角で接続され、わずかに傾斜しています。

- **調製例:** タングsten酸を 400~600°C で焼成し、室温まで冷却して単斜晶系の結晶形を形成します。
- **特徴:** 単斜晶系の結晶形態の安定性は、それを産業および科学研究の主要な形態にします。

中温および高温(330°C-740°C)でのタングsten結晶構造。

温度が 330°C を超えて 740°C 未満に上昇すると、タングstenは斜方晶に変換され、空間群は Pnma であり、格子パラメータは約 $a = 7.341 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.570 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.754 \text{ \AA}$ です。WO₆八面体の傾斜角は減少し、格子対称性が増加します。

- **調製例:** 単斜晶系タングstenを 500°C に加熱して絶縁することで、斜方晶系の結晶形を安定させることができます。
- **特徴:** 斜方晶体結晶形は、高温での導電性と触媒活性が良好ですが、冷却後に単斜晶系結晶形に戻すのは簡単です。

高温(740°C 以上)でのタングsten結晶構造。

740°C を超えると、タングstenは正方晶形に入り、空間群は P4/nmm であり、格子パラメータは約 $a = b = 5.272 \text{ \AA}$ および $c = 7.832 \text{ \AA}$ です。WO₆八面体はさらに整列し、c 軸に沿った配

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

置はより規則的になり、対称性がさらに向上します。

- **調製例:**800-900°C の酸化性雰囲気中で WO_3 を焼成すると、正方晶の形を得ることができます。
- **特徴:**正方晶形は高温用途に適していますが、室温では不安定です。

温度が 1473°C(融点)を超えると、タングステンが溶け始め、結晶構造が失われます。超高温で低酸素分圧を伴うと、低酸素酸化タングステンまたはタングステン金属に分解する可能性があります。

温度影響によるタングステン結晶の構造機構

- **熱力学:**温度の上昇は、八面体が障壁を克服し、配置を調整することを可能にするエネルギーを提供します。
- **動力学:**高温は原子拡散を促進し、格子再構成を促進します。
- **相変化経路:**三臨床→単斜晶系→直交→四部構成で対称性を改善します。

温度決定された結晶形態は、タングステンの特性に直接影響します。例えば、単斜晶系は光触媒に適しており、斜方晶系は高温触媒作用に適しており、正方晶形態は導電性を向上させる。

4.2.1.2 タングステンの結晶構造に及ぼす反応圧力の影響

反応圧力は、格子体積と原子間隔を変化させることにより、黄色の三酸化タングステンの結晶構造に影響を与えます。圧力効果は、高压合成または特殊な条件下で特に顕著です。

大気圧でのタングステン結晶構造

標準大気圧(約 0.1MPa)では、タングステンの結晶形は主に温度によって決定され、単斜晶系の結晶形は室温であり、結晶形は高温で直交または正方晶の結晶形にすることができます。 WO_6 八面体の配列は熱膨張の影響を受け、圧力が結晶格子に直接影響を与えることは明らかではありません。

- **調製例:**従来の焼成または水熱法は、大気圧下で行われ、単斜晶系結晶形態を生成します。
- **特徴:**結晶構造は大気圧下で安定しており、大規模生産に適しています。

中圧(1-100 MPa)タングステン結晶構造

中圧範囲(例えば、水熱反応における 1~10 MPa)では、タングステンは依然として単斜晶系結晶によって支配されていますが、格子パラメータはわずかに圧縮される可能性があります。た

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

例えば、a、b、および c 軸の長さは 0.1%~0.5%短縮でき、八面体の歪みの程度はわずかに異なる場合があります。

- **調製例:**黄色の三酸化タングステンを 5MPa、200°C の水熱条件下で合成し、結晶格子がわずかに緻密でした。
- **特徴:**中圧は結晶形への影響は限られていますが、結晶粒の均一性を向上させることができます。

高压(100MPa-10GPa)黄色三酸化タングステン結晶構造

高压条件(例えば、100MPa から 10GPa)の下で、タングステンは立方体(空間群 $Pm\bar{3}m$)のような高度に対称的な結晶形態を形成することができます。このとき、 WO_6 八面体は強制的にしっかりと整列させられ、格子パラメータは $a=b=c$ になる傾向があり、歪みは消えます。

- **調製例:**立方晶形を 5 GPa、1000°C で高压装置(ダイヤモンドアンビルなど)を用いて結合します。
- **特徴:**立方晶形は最も高い対称性を持っていますが、常圧下では不安定であり、圧力緩和後に単斜晶系結晶形に戻る可能性があります。
- **遷移形態:**1~5GPa の範囲で、正方晶形態の遷移状態が発生することがあります。

超高压(10 GPa 以上)でのタングステン結晶構造。

超高压(例えば、20 GPa)では、タングステンは構造崩壊を受けるか、またはアモルファスまたは未知の結晶形態などの新しい高压相を形成する可能性があります。この時点で、W-O 結合長は大幅に短縮され、格子体積は 10%以上圧縮されます。

- **調製例:**実験室で超高压実験により構造変化を観察しました。
- **特徴:**超高压相の研究価値は、実用性よりも大きいです。

タングステン結晶の加圧構造機構

- **体積圧縮:**圧力によって格子の間隔が狭くなり、八面体の整列が強制されます。
- **対称性の改善:**高压は八面体傾斜のエネルギー障壁を克服し、格子対称性を改善します。
- **相変化駆動:**圧力と温度が連携して高密度の結晶形態を誘導します。

4.2.1.3 タングステン結晶の構造に及ぼす反応時間の影響

反応時間は、黄色三酸化タングステン(WO_3)の調製における重要なパラメータであり、結晶核形成、結晶粒成長、相転移に影響を与えることにより、その結晶構造に大きな影響を与えます。反応時間の長さは、結晶の成熟度と構造安定性に直接関係しています。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステン結晶の構造に及ぼす短い反応時間(数秒から数分)の影響

非常に短い反応時間(例えば、数秒から数分)では、タングステンの結晶構造はしばしば不完全な発達状態にあり、アモルファスまたは遷移状態を形成することがあります。例えば、急速沈水やマイクロ波支援合成では、 WO_3 結晶の原子核は形成され始めたばかりで、整然とした配置には十分な時間がありません。

- **構造特性:**アモルファスまたはナノ結晶、不明確な格子パラメータ、 WO_6 八面体配置はカオスです。
- **調製例:**アモルファス WO_3 は、タングステン酸ナトリウム溶液を急速に酸性化することによって生成されます(反応時間<1 分)。
- **影響:**原子拡散と格子再構成の短期的な制限により、多くの構造欠陥、高い比表面積、しかし安定性の低下が生じます。

タングステン結晶の構造に対する中程度の反応時間(数分から数時間)の影響

反応時間が数分から数時間(例えば、水熱法では 1~6 時間)に延長されると、灰重晶石結晶は安定な結晶形態、通常は単斜晶系(空間群 $\text{P}2_1/\text{n}$)を形成するのに十分な時間があります。このとき、原子核の成長が完了し、 WO_6 八面体が同じ角度で接続されて規則的な 3 次元ネットワークが形成されます。

- **構造特性:** 単斜晶系結晶形、格子パラメータ $a=7.306 \text{ \AA}$ 、 $b=7.540 \text{ \AA}$ 、 $c=7.692 \text{ \AA}$ 、 $\beta=90.91^\circ$ 。
- **調製例:**タングステン酸を 200°C で 4 時間水熱反応と反応させて、単斜晶系黄色三酸化タングステンを生成しました。
- **影響:**適度な時間により、秩序ある結晶粒の成長、結晶構造の安定化、欠陥の減少が可能になります。

タングステン結晶の構造に及ぼす長い反応時間(数時間から数日)の影響

より長い反応時間(例えば、6 時間から数日)の間に、タングステン結晶はさらに成熟し、粒径が大きくなり、結晶形態または形態変化が起こり得る。例えば、高温(例えば、 600°C で 12 時間)では、単斜晶系は安定していますが、より高い温度($>740^\circ\text{C}$)では、斜方晶または正方晶に変化することがあります。

- **構造的特徴:**単斜晶系の結晶形が優勢であり、粒径はミクロンレベルに達する可能性があります。高温では直交(Pnma)または正方晶($\text{P}4/\text{mmm}$)の場合があります。
- **調製例:**焼成したパラタングステン酸アンモニウムを 500°C で 24 時間保持し、大粒子の単斜晶系結晶形態を生成しました。
- **影響:**長期間にわたって結晶粒の成長と構造の最適化を促進しますが、長すぎると結晶粒界の融合や酸素の損失につながる可能性があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

反応時間のタングステン結晶メカニズム

- **結晶核形成:**短時間に形成されるのは結晶核だけで、無秩序に配列されます。
- **結晶粒の成長:**適度な時間が整然とした原子核の拡大をサポートし、安定した結晶形を形成します。
- **相転移とリモデリング:**原子の再配列を長時間可能にすると、結晶転移が誘発される可能性があります。反応時間と温度は相乗的に働くため、短時間でのナノ構造の迅速な合成や、大きな粒子や高度に対称的な結晶形態の長時間生成に適しています。

黄色三酸化タングステンの施用における反応時間の影響

- 短寿命生成物(アモルファスなど)は、高活性触媒に適しています。
- 単斜晶系結晶形などの中期生成物は、粉末冶金および光触媒に使用されます。

4.2.1.4 反応雰囲気がタングステンの結晶構造に及ぼす影響

反応雰囲気は、酸素含有量と酸化還元環境を調節することにより、黄色の三酸化タングステンの結晶構造に直接影響を与えます。大気の変化により、 WO_3 は酸素飽和状態から酸素空孔構造に変化し、結晶形が変化する可能性があります。

酸化性雰囲気(高酸素分圧)がタングステン結晶の構造に及ぼす影響

酸素や空気などの酸化性雰囲気(O_2 分圧 >0.2 気圧など)では、タングステンは酸素で飽和したまま WO_3 のままで、温度に応じて、通常は単斜晶系、斜方晶系、または正方晶系の安定した結晶構造を示します。

- **構造特性:**単斜晶系結晶形($P2_1/n$)、嫌気性空孔、 WO_6 八面体規則的な配置。
- **調製例:**メタタングステン酸アンモニウムを空气中で $500^\circ C$ で焼成し、単斜晶系の黄色三酸化タングステンを生成します。
- **効果:**高い酸素分圧により、酸素原子の飽和が保証され、格子欠陥が防止され、高い対称性と安定性が維持されます。

中性雰囲気(不活性ガス)がタングステン結晶の構造に及ぼす影響

中性雰囲気(窒素またはアルゴン、 O_2 分圧が 0 に近いなど)では、黄色の三酸化タングステンの結晶構造は大部分が WO_3 の形態学的に保たれますが、微量の酸素損失により局所的な欠陥が発生する可能性があります。通常はまだ単斜晶系ですが、格子パラメータはわずかに異なる場合があります。

- **構造特性:**単斜晶系の結晶形態、少量の酸素空孔、わずかに歪んだ格子。
- **影響:**中性雰囲気は酸素の補充を減らし、結晶構造の安定性はわずかに低下します。

還元雰囲気(低酸素分圧)がタングステン結晶の構造に及ぼす影響

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

還元雰囲気(例えば、 H_2 または CO 、 O_2 分圧が非常に低い)では、黄色の三酸化タングステンはその酸素原子の一部を失い、青色の酸化タングステン($W_{20}O_{58}$)または紫色の酸化タングステン($W_{18}O_{49}$)などの酸素空孔を形成し、結晶構造は大幅に変化します。

- **構造特性:**青色酸化タングステン:酸素指数 2.9、結晶格子内の酸素空孔の均一な分布。紫色の酸化タングステン:酸素指数 2.72、針状構造、豊富な亀裂。
- **影響:**還元性雰囲気は WO_6 八面体の完全性を乱し、格子の歪みや再構成を引き起こします。

大気中におけるタングステン結晶の構造機構

- **酸素飽和度:**酸化性雰囲気が WO_3 構造を維持します。
- **酸素損失:**還元性雰囲気は酸素空孔を誘発し、欠陥状態を形成します。

黄色三酸化タングステンの塗布に及ぼす雰囲気の影響

- 酸化性雰囲気製品は、光触媒や顔料に適しています。還元雰囲気製品(紫色タングステンなど)は、細粒タングステン粉末を調製するために使用されます。

4.2.1.5 タングステン結晶の構造に及ぼす反応速度の影響

反応速度とは、調製プロセスにおける結晶形成の速度を指し、温度、濃度、攪拌速度などの要因によって制御され、黄色の三酸化タングステンの結晶構造と形態に直接影響します。

高速反応(高反応速度)がタングステン結晶の構造に及ぼす影響

高い反応速度(例えば、数秒から数分)は、通常、高濃度、高温、またはタングステン結晶がアモルファスまたはナノ結晶状態を形成するために整然と配置される時間がない強い攪拌条件下で発生します。

- **構造特性:**アモルファスまたはナノスケールの単斜晶系結晶形態、 WO_6 八面体配列は混沌としています。
- **影響:**迅速な応答により、結晶核の成長時間が制限され、多くの欠陥と未熟な結晶形態が生じます。

黄色三酸化タングステンの結晶構造に及ぼす中等反応速度の影響

中程度の反応速度により、核は整然と成長することができ、タングステンは適度な粒径の安定した単斜晶系結晶形を形成します。

- **構造特性:**単斜晶系結晶形($P2_1/n$)、規則格子、粒子サイズ 0.1-1 ミクロン。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **効果:** バランスのとれた結晶核の形成と成長を適度な速度で、安定した結晶構造を実現します。

タングステンの結晶構造に及ぼす遅反応(低反応速度)の影響

低速反応(数時間から数日など)は、低温、低濃度、または静止状態で行われ、シェタマイト粒子は十分に成長して大きな粒子または特殊な結晶形態(例えば、六角形の結晶形態)を形成します。

- **構造特性:** 単斜晶系または六角形の結晶形、ミクロンレベルまでの粒径。
- **効果:** 遅い反応により、粒子の整然とした配置が促進され、対称性の高い結晶形態が誘発される可能性があります。

反応速度におけるタングステン結晶の構造機構

- **原子核形成速度:** 多数の小さな結晶原子核が高い速度で形成され、少数の大きな結晶原子核が低い速度で形成されます。
- **成長速度論:** 速い反応は成長を制限し、遅い反応は穀物の繁殖を促進します。
- **形態学的影響:** 速度は速く、アモルファスを形成するのが容易であり、複雑な構造(ナノフラワーなど)をゆっくりと形成するのは簡単です。

黄色三酸化タングステンの施用における反応速度の影響

- 高速反応生成物は、高活性触媒に適しています。
- 中速製品は、光触媒またはエネルギー貯蔵に使用されます。
- スロー製品は、大きな顔料や高温の材料に適しています。

4.2.1.6 タングステンの結晶構造に及ぼす前駆体の影響

前駆体は、黄色三酸化タングステン(黄色三酸化タングステン、 WO_3)の調製のための出発物質であり、その化学組成、構造および分解特性は、黄色三酸化タングステンの結晶構造に直接影響します。さまざまな前駆体が、イオンを放出し、結晶核形成を制御し、反応中の成長方向に影響を与えることにより、最終的な結晶形態と形態を決定します。

タングステンの結晶構造に及ぼすタングステン酸(H_2WO_4)の影響

タングステン酸は、通常、黄色の三酸化タングステンを形成するために分解する酸性タングステン酸溶液の沈殿によって調製される一般的な前駆体です。

- **構造効果:** タングステン酸自体は水和物($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)は層状構造を持ち、焼成中に脱水されて単斜晶系の黄色三酸化タングステン(空間群 $\text{P}2_1/\text{n}$)を形成します。 WO_6 八面体は、層状配置から3次元ネットワークに変化しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **調製例:**500-600°C の空气中で H_2WO_4 を焼成し、モノクリニック WO_3 を生成します。
- **特徴:**分解プロセスが簡単で、酸素含有量が飽和しており、安定した単斜晶系の結晶形を形成するのは簡単ですが、粒子は大きいです。
- **メカニズム:**脱水後に八面体が直接接続され、結晶形が温度制御されます。

タングステンの結晶構造上のパラタングステン酸アンモニウム $((\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O})$

パラタングステン酸アンモニウム (APT) は、黄色の三酸化タングステンの工業的調製の主要な前駆体であり、そのポリタングステン酸構造は結晶形成に影響を与えます。

- **構造的影響:**APT には複雑な $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ クラスターが含まれており、分解すると NH_3 と H_2O を放出し、単斜系タングステンを形成します。焼成温度が上昇 ($>740^\circ\text{C}$) すると、直交または正方晶の結晶形が形成されることがあります。
- **調製例:**三酸化タングステンの製造では、APT を 500°C で焼成して単斜晶系の結晶形を形成します。
- **特徴:**ゆっくりとした分解プロセス、制御可能な粒度 (0.1-10 ミクロン)、安定した結晶形。
- **メカニズム:**クラスター構造の分解後、 WO_6 八面体は徐々に再配置され、結晶形は大気と温度の相乗効果の影響を受けます。

黄色三酸化タングステンの結晶構造上のメタタングステン酸アンモニウム $((\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O})$

メタタングステン酸アンモニウム (AMT) は、高い水溶性を有し、湿式化学法による黄色三酸化タングステンの調製に適しています。

- **構造的影響:**AMT は、反応条件に応じて、単斜晶系または六角形の黄色三酸化タングステんに分解します。六方晶形 (P6/mmm) は、溶液中の酸化タングステンクラスターが一方方向に成長する傾向があるため、水熱条件下で形成され得る。
- **調製例:**AMT を 180°C で 6 時間水熱反応にかけ、六方晶状ナノワイヤを作製しました。
- **特徴:**粒子が比較的小さく (ナノからサブミクロンレベル)、形態は多様です。
- **メカニズム:**溶液中の酸化タングステンクラスターの配位特性は、特殊な結晶形態を誘導します。

タングステンの結晶構造に及ぼすタングステン酸ナトリウム (Na_2WO_4) の影響

タングステン酸ナトリウムは、溶液法による黄色三酸化タングステンの調製によく使用され、そのイオン状態は結晶核の形成に影響を与えます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **構造効果:** タングステン酸ナトリウムの酸性化後に単斜晶系または非晶質 WO_3 が形成され、水熱条件下で六方晶状の結晶形態を誘導することができます。ナトリウムイオンが結晶格子にドーピングされ、対称性に影響を与える可能性があります。
- **調製例:** Na_2WO_4 を 200°C で水熱反応させて、六方晶質ナノシートを生成。
- **特徴:** ナノ構造の形成が容易で、多様な結晶形態。
- **メカニズム:** イオン性前駆体は急速な結晶核形成を促進し、結晶形態は溶媒と温度によって調節されます。

前駆体のメカニズム

- **分解経路:** 前駆体の化学結合(W-O、N-H など)の開裂モードが、結晶核の初期配置を決定します。
- **イオン配位:** 溶液中の酸化タングステンクラスターの形態は、成長方向に影響を与えます。
- **不純物の影響:** 前駆体に陽イオン(Na^+ 、 NH_4^+ など)が残り、格子パラメータが変化することがあります。

黄色三酸化タングステンの施用に対する前駆体の影響

- タングステン酸と APT は、大粒子の単斜晶系結晶形態に適しており、粉末冶金に使用されています。AMT と Na_2WO_4 は、光触媒やセンサー用のナノスケールの特殊結晶形態に適しています。

4.2.1.7 タングステン結晶の構造に及ぼす溶剤の影響

溶媒は、湿式化学による黄色三酸化タングステンの調製において重要な役割を果たし、核形成、溶質拡散、成長方向に影響を与えることによりその結晶構造を調節します。

タングステンの結晶構造に及ぼす水(H_2O)の影響

水は最も一般的に使用される溶媒であり、熱水または沈殿法による黄色の三酸化タングステンの調製に適しています。

- **構造効果:** 水の高極性は、タングステン酸素クラスターの均一な分散を促進し、通常は単斜晶系結晶形態をもたらします。構造指向剤(NaCl 等)を添加すると、六方晶状が形成されることがあります。
- **特徴:** 均一な粒子、制御可能なサイズ(ナノからミクロンスケール)。
- **メカニズム:** 水の水素結合ネットワークが結晶核を安定させ、 WO_6 八面体共角結合を誘導します。

タングステンの結晶構造に及ぼす有機溶媒(エタノール、エチレングリコール等)の影響

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

有機溶媒は、極性が低く粘度が高いため、ソルボサーマル法でよく使用されます。

- **構造的影響:** エタノールまたはエチレングリコールは、イオン拡散速度を低下させ、一次元またはラメラ成長を促進するため、六方晶または非晶質の WO_3 を誘導する可能性があります。
- **特徴:** 複雑な形態(ナノフラワーなど)、さまざまな結晶形。
- **メカニズム:** 有機溶媒は溶媒和環境を変化させ、結晶核の整列に影響を与えます。

混合溶媒(水-エタノールなど)がタングステンの結晶構造に及ぼす影響

混合溶媒は、水の極性と有機溶媒の粘度を組み合わせることで結晶構造を調整します。

- **構造効果:** 水-エタノール混合物は、単斜晶系または六角形の結晶形態を生成することができ、粒子サイズと結晶形態に影響を与えるさまざまな比率があります。例えば、水が多いと単斜晶系の結晶形になる傾向があり、エタノールが多いと六角形の結晶形になることがあります。
- **特徴:** 調整可能な結晶形と形態。
- **メカニズム:** 溶媒比は誘電率と拡散速度を変化させ、結晶成長に影響を与えます。

溶剤のメカニズム

- **極性:** 高極性溶媒(水など)は均一な核形成を促進し、低極性溶媒(エタノールなど)は特殊な形態を誘導します。
- **粘度:** 高粘度の溶媒は、粒子の成長を遅らせ、微細な結晶を形成します。
- **配位:** 溶媒分子はタングステンイオンと配位し、八面体配列に影響を与える可能性があります。

黄色三酸化タングステンの塗布に及ぼす溶剤の影響

- 水中で調製された単斜晶系形態は、光触媒作用に適している。有機溶剤で生成された六角形の結晶は、ガスセンサーに使用されています。

4.2.2 黄色三酸化タングステンの結晶構造に対する外部刺激の影響

外部刺激(光、機械的な力、電磁場など)は、調製または使用中にタングステンの結晶構造を変化させ、相転移、欠陥形成または格子再構成を誘発することにより、その性能に影響を与える可能性がある。

タングステンの結晶構造に及ぼす光の影響

照明、特に紫外線は、タングステン結晶の構造に局所的な変化を引き起こす可能性があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **構造的影響:**紫外線に長時間さらされると、表面に酸素空孔が形成され、単斜晶系の結晶形態が局所的に酸素欠損状態($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ など)に変化する可能性があります。
- **例:**Monoclinic WO_3 を数時間紫外線にさらすと、表面に微量の酸素空孔が現れます。
- **メカニズム:**電子-正孔対の光励起、酸素原子の脱離により欠陥が形成されます。

タングステンの結晶構造に及ぼす機械力の影響

機械的な力(研削、超音波など)は、応力を通じて結晶構造に影響を与えます。

- **構造的影響:**高エネルギーボールミリングは、単斜晶系粒子を壊し、非晶質またはナノ結晶状態を生成する可能性があります。超音波はラメラ構造を剥離します。
- **メカニズム:**機械的エネルギーは格子の規則性を破壊し、欠陥を増加させます。

タングステンの結晶構造に及ぼす電磁界の影響

電磁場(マイクロ波、電場など)は、加熱またはイオン移動を通じて結晶構造に影響を与えます。

- **構造的影響:**マイクロ波加熱は結晶核の形成を促進し、単斜晶系または六角形の結晶形態を形成する可能性があります。強い電界は格子歪みを誘発する可能性があります。
- **メカニズム:**電磁場は原子の拡散速度とエネルギー分布を変化させます。
- **アプリケーション:**電磁場によって調製された結晶形態は、ナノ材料の迅速な合成に使用されます。

外部刺激のメカニズム

- **エネルギー入力:**光と電磁場はエネルギーを提供し、相転移または欠陥を誘発します。
- **応力:** 機械的な力によって格子応力分布が変化します。
- **相乗効果:**刺激が温度と圧力と相乗効果を発揮し、結晶形を調節します。

黄色三酸化タングステンの塗布に及ぼす外部刺激の影響

- 光および電磁界製品は、オプトエレクトロニクス材料に適しています。
- 機械製品は、高活性触媒やエネルギー貯蔵に使用されます。

4.2.2.1 タングステン結晶の構造に及ぼす光放射の影響

外部刺激として、光放射は光子エネルギーの相互作用を通じて黄色三酸化タングステン (Yellow tungsten trioxide, WO_3)結晶の結晶構造に影響を与えます。光放射の種類(紫外線、可視光など)、強度、および照射時間によって、特に光触媒または光電子アプリケーションにおいて、結晶格子の変化の程度が決まります。

タングステンの結晶構造に及ぼす紫外線の影響

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

紫外線(波長<400nm)は、そのエネルギーが黄色の三酸化タングステンバンドギャップ(2.6-2.8 eV)よりも高いため、結晶の電子遷移を効果的に励起できます。

- **構造的影響:**長期間の紫外線照射は、表面の酸素原子の脱離を引き起こし、酸素空孔を形成し、単斜晶系結晶形(P2₁/n)を局所的に酸素欠陥状態(W₂₀O₅₈など)に変換する可能性があります。格子パラメータはわずかに異なる場合があります、八面体の WO₆配置にわずかな歪みがあります。
- **調製例:**単斜晶系タングステンに 254nm の紫外線を数時間照射し、表面に酸素空孔を検出しました。
- **メカニズム:**光子は電子を励起して価電子バンドから伝導バンドに遷移し、電子と正孔のペアを生成し、酸素原子と反応して O₂を形成し、酸素空孔を残します。
- **特徴:**結晶の全体的な構造は単斜晶系の結晶性のままですが、表面欠陥が増加し、比表面積と活性が増加します。

可視光線が灰重晶結晶の構造に及ぼす影響

可視光(400-700nm)は、黄色の三酸化タングステンバンドギャップよりもエネルギーが低く、一般に電子を直接励起することはできませんが、ドーピングや欠陥が存在する場合は局所的な変化を引き起こす可能性があります。

- **構造効果:**純粋な WO₃は、可視光下で結晶構造を弱く変化させ、熱効果により表面のみがわずかに再配置される可能性があります。ドーピングされている場合(Ti や N など)、可視光は微量の酸素空孔を誘発する可能性があります。
- **調製例:**Ti をドーピングした黄色の三酸化タングステンを可視光線で照射すると、表面にわずかな欠陥が現れます。
- **メカニズム:**ドーピングはバンドギャップを減少させ、可視光が電子を励起し、それが間接的に結晶格子に影響を与えるようにします。
- **特徴:**効果は表面に限定され、全体的な結晶形(単斜晶系など)に大きな変化はありません。

タングステン結晶の構造に及ぼす高強度光放射(レーザーなど)の影響

レーザーなどの高強度光源は、熱効果や光化学反応によって結晶構造を変化させる可能性があります。

- **構造的影響:**レーザー照射は局所的な融解または粒子の再構成を引き起こす可能性があります、単斜晶系の形態は非晶質またはナノ結晶に変わる可能性があります。高線量レーザーは、斜方晶結晶に相変化を誘発することさえあります。
- **作製例:**532nm レーザー(高出力)で WO₃膜を照射し、局所領域がアモルファスになります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **メカニズム:**光熱効果により局所的な温度が上昇し、原子の再配列が加速されます。光化学的效果により、酸素の空孔が発生します。
- **特徴:**照射部に変化が集中するため、微細加工に適しています。

光放射のメカニズム

- **光子エネルギー:**紫外線は電子を直接励起し、酸素原子の配位を変化させます。
- **熱効果:**高強度の光は局所的な高温を誘発し、格子調整を促進します。
- **欠陥形成:**酸素空孔は WO_6 八面体結合を変化させ、対称性に影響を与えます。

タングステン用途における光放射の影響

- UV 誘起酸素空孔は光触媒効率を高め、水を分解したり汚染物質を分解したりするために使用されます。レーザー処理された構造は、小型デバイスの作製に適しています。

4.2.2.2 タングステン結晶の構造に及ぼす電界の影響

電場は、タングステン結晶中の荷電粒子(イオンや電子など)に作用することにより、格子歪み、イオン移動、または相転移を誘発する可能性があります、これはその結晶構造に影響を与える可能性があります。

黄色三酸化タングステン結晶の構造に及ぼす弱電界($<10 \cdot \text{V/m}$)の影響

タングステン結晶の構造に対する低強度電界の直接的な影響は小さく、電子分布は主に変化します。

- **構造的影響:**単斜晶系の結晶形($\text{P}2_1/\text{n}$)は同じままですが、表面の電荷分布はわずかに調整され、 WO_6 八面体の電子雲はわずかにオフセットされます。
- **調製例:**エレクトロクロミック実験では、1~5V の電圧を印加しても結晶構造は大きく変化しませんでした。
- **メカニズム:**弱い電場によって駆動される電子の移動に到達せず、結晶格子を変化させるための閾値に達しない。
- **特徴:**結晶形は安定しており、電気的特性にのみ影響します。

タングステン結晶の構造に及ぼす中電界($10^4\text{-}10^6\text{V/m}$)の影響

中強度電界は、特に高温または溶液中で、イオンの移動または局所的な再配列を誘発する可能性があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **構造的影響:**酸素空孔やタングステン原子シフトなどの微量な欠陥が単斜晶系結晶の形で発生する可能性があります。電界が熱処理と組み合わせられると、直交結晶形(Pnma)の形成を誘発する可能性があります。
- **メカニズム:**電界がタングステン酸素イオンを動かして移動させ、八面体の配置を変化させ、熱効果によって相転移が促進されます。
- **特徴:**結晶形態の変化は限定的であり、形態(ナノワイヤなど)はより影響を受けやすい。

タングステン結晶の構造に及ぼす強電界(>10・V/m)の影響

電界の強度が高いと、特に電界勾配が大きい領域では、結晶格子の著しい歪みまたは破壊を引き起こす可能性があります。

- **構造的影響:**単斜晶系の形態は局所的に非晶質になるか、または極端な条件下で酸素空孔に富む構造を生成する可能性があります(例:[紫色の酸化タングステン](#))。
- **メカニズム:**強い電界が W-O 結合を引き裂き、八面体ネットワークを破壊します。エレクトロマイグレーションは局所的な再構築を誘発します。

電界のメカニズム

- **電荷移動:**電場はイオンまたは電子の動きを駆動し、局所的な配位を変化させます。
- **分極効果:**WO₆八面体は電界によって分極され、格子応力が増加します。
- **熱相乗効果:**電場加熱は原子の再配列を促進します。

黄色三酸化タングステン用途における電界の影響

- エレクトロクロミック材料では、中電界を使用して結晶形を維持しながら光学特性を変化させます。強電界生成物は、高活性の電極触媒に適しています。

4.2.2.3 タングステン結晶の構造に及ぼす磁場の影響

WO₃は非磁性材料(反磁性)であるため、黄色の三酸化タングステンの結晶構造に対する磁場の影響は比較的弱いですが、特定の条件(溶液合成やドーピングなど)の下では、磁場は依然として結晶構造に間接的に影響を与える可能性があります。

タングステン結晶の構造に及ぼす微弱磁場(<1T)の影響

タングステンの結晶構造に対する低強度磁場の直接的な影響はほとんど無視できます。

- **構造的影響:**単斜晶系の結晶形(P2₁/n)は変化せず、WO₆八面体の配置は大きく調整されませんでした。
- **調製例:**0.5T の磁場下で WO₃を焼成し、結晶形は変化しなかった。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **メカニズム:** タングステンの反磁性により、タングステンは弱い磁場に対して鈍感になります。
- **特徴:** 結晶構造が安定しており、電子スピン状態のみが影響を受ける可能性があります。

タングステンの結晶構造に及ぼす中磁場(1-10t)の影響

中程度の磁界は、溶液調製における核の配向および成長方向に影響を与える可能性があります。

- **構造的影響:** 単斜晶系多形ですが、磁場が粒子を特定方向に整列させるか、または熱水条件下で六角形の形態(P6 / mmmm)を形成する可能性があります。格子パラメータはわずかに変化します。
- **メカニズム:** 磁場は溶液中の荷電粒子に作用し、拡散経路を変化させ、結晶成長方向に影響を与えます。
- **特徴:** 結晶形はあまり変化せず、形態(一次元構造など)はより影響を受けやすい。

黄色三酸化タングステン結晶の構造に及ぼす強磁場(>10t)の影響

高レベルの磁界は、特にドーピングまたは高温条件下で、局所的な格子調整を引き起こす可能性があります。

- **構造的影響:** 単斜晶系の形態は、局所的な欠損または対称性の増加を有する場合がある(例: 斜方晶系)。磁性イオン(Fe^{3+} など)をドーピングすると、磁場は結晶転移を誘発する可能性があります。
- **メカニズム:** 強い磁場がドーピングされたイオンの磁気モーメントと相互作用して、 WO_6 八面体配列を変化させます。熱効果により、相転移が促進されます。
- **特徴:** 結晶形態の変化は、高温でドーピングまたは相乗的である必要があり、純粋な WO_3 の影響は限られています。

磁場のメカニズム

- **ローレンツ力:** 溶液中を移動するイオンに磁場が作用し、結晶核の分布を変化させます。
- **間接効果:** 磁場は反応速度を変化させ、結晶成長に影響を与えます。

タングステン用途に対する磁界の影響

- 中磁場製品は、センサーなどの秩序あるナノ構造に使用されています。
- 強磁場ドーピング製品は、磁性触媒や光電子材料に適しています。

4.3 タングステン結晶の構造と特性の本質的な関係

黄色三酸化タングステン(Yellow tungsten trioxide, WO_3)の結晶構造は、その特性の基礎であり、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

その光学的、電氣的、熱的および化学的特性を決定します。原子配列、結合、対称性を通じて、結晶構造は電子構造、光学バンドギャップ、導電率、およびその他の特性に本質的に関連しています。この接続は、電子構造の観点から探求され、さらに電子輸送とバンド構造の2つの側面に細分化されます。

4.3.1 タングステンの結晶構造と電子構造の関係

タングステンの電子構造は、その結晶構造によって決定され、 WO_6 八面体の配置、格子対称性、酸素含有量の飽和度は、電子分布、バンド特性、輸送挙動に直接影響します。この接続は、半導体材料としての黄色三酸化タングステンのコア特性です。黄色の三酸化タングステンの電子構造は、タングステン(W)原子と酸素(O)原子の相互作用に由来します。タングステンの5d軌道と酸素の2p軌道は、ハイブリダイゼーションにより価電子バンド(VB)と伝導バンド(CB)を形成します。 WO_6 八面体のW-O結合は部分的に共有結合性でイオン性であり、結合長は約1.8-2.0 Å、結合エネルギーは約600-700 kJ/molです。この結合特性により、タングステンはn型半導体となり、その電子構造は結晶構造と密接に関連しています。

タングステン結晶構造の影響

- **単斜晶系結晶形(P2₁/n):** 室温で最も一般的な結晶形である八面体はわずかに傾斜しており、対称性が低いため、電子雲の分布が不均一になります。
- **直交結晶形(Pnma):** 高温で形成されると、八面体の整列が改善され、対称性が向上し、電子がより均一に分布します。
- **正方晶形(P4/nmm):** 対称性が高いほど、八面体はc軸に沿って規則的に配置され、電子バンドは縮退する傾向があります。
- **酸素空孔:** 結晶構造($W_{20}O_{58}$ など)に酸素空孔が発生すると、欠陥状態は追加の電子エネルギーレベルを導入し、電気伝導率を変化させます。

4.3.1.1 タングステン結晶構造が電子輸送に及ぼす影響

黄色の三酸化タングステンの電子輸送能力は、光触媒、センサー、エレクトロクロミックアプリケーションにおける主要な性能であり、結晶形態、欠陥、形態などの結晶構造に直接影響されます。

電子輸送を有する単斜晶系タングステン

単斜晶系タングステンは室温で安定した形態であり、その WO_6 八面体傾斜は低い格子対称性をもたらします。

- **影響:** 電子輸送経路は八面体の歪みによってブロックされ、格子方向に沿った電子移動度は低くなります(約0.1-1cm²/V·s)。バンドギャップは2.6-2.8 eVで、電子は主に熱または光励起によって遷移します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **例:** 単斜晶系 WO_3 薄膜は、電子輸送効率が限られているため、エレクトロクロミズムでの応答時間が長くなります。
- **メカニズム:** 対称性が低いと、電子散乱が増加し、キャリアの移動が制限されます。

電子輸送を有する直交および正方晶タングステン

直交する結晶形と正方晶の結晶形の対称性は高温で改善され、八面体の配置はより規則的になります。

- **影響:** 電子輸送効率の向上、最大 $1 \sim 10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の移動度、格子散乱の減少。バンドギャップはわずかに低く ($2.4\text{--}2.6 \text{ eV}$)、電子遷移が容易です。
- **例:** 斜方晶型 WO_3 は、高温電極において単斜晶系型よりも導電性が高くなります。
- **メカニズム:** 高い対称性により、電子経路の障害物が減少し、結晶軸に沿った輸送が強化されます。

酸化タングステン酸素空孔の影響

酸素空孔(青または紫の酸化タングステンなど)は、電子輸送を大きく変化させる欠陥状態を導入します。

- **効果:** 酸素空孔が電子供与体として作用し、自由電子の濃度が増加し、導電率が大幅に向上します(最大 $10 \sim 100 \text{ S/cm}$)。例えば、紫色の酸化タングステン($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$)は、一次元電子輸送をさらに促進します。
- **例:** $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ は、ガスセンサーで応答性が高く、欠陥による電子の移動が促進されます。
- **メカニズム:** 酸素空孔は浅いドナーエネルギー準位を形成し、電子励起エネルギーを減少させます。

ナノスケールのキサントリアン(ナノワイヤ、ナノシートなど)の結晶構造は、形態を通じて電子輸送効果を増幅します。

- **影響:** 1D ナノワイヤーは軸方向輸送に効率的ですが、2D ナノシートは平面内でより効率的です。
- **例:** 単斜晶系結晶ナノワイヤー WO_3 は、光触媒における電子-正孔分離の効率を向上させます。

4.3.1.2 タングステンバンド構造と結晶構造の関係

タングステンのバンド構造は、その電子構造の特異的な現れであり、それがその光学および電気的特性を決定し、結晶構造の対称性、結合長および欠陥と密接に関連している。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

单斜晶系タングステンのバンド構造

单斜晶系タングステンは、間接的なバンドギャップ半導体である 2.6-2.8 eV のバンドギャップを持っています。

- **関係:**八面体の傾きは格子対称性が低くなり、ブリルアンゾーンの異なる点で価電子帯(主に $O2p$ で構成)と伝導帯(主に $W5d$ で構成)の下部になり、電子遷移は運動量によって補償する必要があります。
- **特徴:**ワイドバンドギャップ、光吸収は紫外線および可視近傍領域に限定されます。
- **例:**Monoclinic WO_3 は光触媒の効率が中程度ですが、可視光の使用はバンドギャップによって制限されます。
- **メカニズム:**対称性が低いとバンド分散が悪くなり、キャリア有効質量が高くなります。

直交および正方晶タングステンのバンド構造

直交結晶と正方晶の結晶形態のバンドギャップはわずかに低く(2.4-2.6 eV)、間接的なバンドギャップのままです。

- **関係:**八面体アライメントは対称性を改善し、W-O 結合の長さは均一になる傾向があり、バンド分散が促進され、バンドギャップがわずかに狭くなります。
- **特徴:**光の吸収範囲がわずかに拡大し、導電性が向上します。
- **例:**斜方晶形態の WO_3 は、高温のオプトエレクトロニクスデバイスでより優れた性能を発揮します。
- **メカニズム:**対称性が高いと、バンド縮退分裂が減少し、電子遷移が容易になります。

六方晶黄色三酸化タングステンのバンド構造

六方晶形($P6/mmm$)は、約 2.7 eV のバンドギャップと特殊な 1 次元チャネル構造を持っています。

- **関係:** WO_6 八面体は六角形のチャネルに囲まれており、c 軸に沿った電子状態分布はより連続的であり、局所領域には直接的なバンドギャップが存在する可能性があります。
- **特徴:**高い電子-正孔分離効率と独自の光学特性。
- **例:**Hexagonal WO_3 は、光触媒作用において単斜晶系よりも効率的です。
- **メカニズム:**細孔構造により、バンド配置が最適化され、キャリアの再結合率が低下します。

酸化タングステン酸素空孔とバンド構造

酸素空孔($W_{20}O_{58}$ や $W_{28}O_{47}F$ など)は、バンド構造を大きく変化させます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **関係:**酸素空孔は、欠陥エネルギーレベル(伝導バンドより 0.1~0.5 eV 下)を導入し、バンドギャップ(2.2~2.5 eV)を縮小し、直接バンドギャップに変わる可能性があります。
- **特徴:**光吸収赤が可視光領域にシフトし、導電性が向上します。
- **例:**W₁₈O₄₉は、光検出器で応答範囲が広がっています。
- **メカニズム:**欠陥状態は、追加の電子遷移チャネルを提供します。

4.3.2 タングステン結晶の構造とイオン輸送面の関係

黄色の三酸化タングステン(WO₃)の結晶構造は、電子輸送に影響を与えるだけでなく、そのイオン輸送性能にも決定的な役割を果たします。イオン輸送は、タングステンエレクトロクロミクス、エネルギー貯蔵(リチウム電池など)、センサーなどのアプリケーションで重要です。結晶構造は、チャネル特性、対称性、および欠陥状態を通じて、イオンの拡散および包埋/放出プロセスに本質的に関連しています。イオンの拡散とイオンの挿入・放出が構造安定性に及ぼす影響について、詳細に解析します。

4.3.2.1 タングステン結晶構造がイオン拡散に及ぼす影響

イオン拡散とは、黄色の三酸化タングステン結晶格子内のイオン(H⁺、Li⁺、Na⁺など)の移動を指し、その効率は、結晶形態、チャネルサイズ、欠陥などの結晶構造によって直接制御されます。

イオン拡散を伴う単斜晶系タングステン

単斜晶系タングstenは室温での主な形態であり、その WO₆八面体は同じ角度で接続されて三次元ネットワークを形成します。

- **効果:**単斜晶系の結晶形は格子対称性が低く、八面体の傾斜により狭くて不連続なチャネルが発生し、イオン拡散係数が低くなります(約 10⁻²²~10⁻²⁰ m²/s)。例えば、単斜晶系形態の Li⁺の拡散は限られており、移動経路は曲がりくねっています。
- **例:**エレクトロクロミズムでは、Li⁺の埋め込み速度は遅く、クロモクロミックの応答時間は長くなります。
- **メカニズム:**対称性が低く、八面体が密集しているとイオンの通過が妨げられ、拡散は主に格子ギャップに依存します。

イオン拡散を伴う直交および正方晶タングステン

斜方晶形(Pnma)と正方晶形(P4/nmm)は高温で形成され、八面体の配置はより規則的です。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **効果:**対称性が向上し、格子チャネルがわずかに広くなり、イオン拡散係数が増加します(約 $10^2 \text{C}^2/\text{s}$)。正方晶形の C 軸チャネルはより開いており、イオンの移動はより滑らかです。
- **例:**斜方晶形態の WO_3 は、高温イオン伝導体で良好な Li^+ 拡散性能を示します。
- **メカニズム:**高い対称性により、拡散バリアが減少し、チャネル接続性が向上します。

イオン拡散を伴う六角形の結晶性タングステン

六角形タングステン(P6 / mmm)は、独自の六角形の細孔構造を持っています。

- **効果:**細孔の直径は約 $2\sim3 \text{ \AA}$ で、c 軸に沿って 1 次元チャネルが形成され、イオン拡散係数が大幅に増加します(最大 $10^{10}\sim 10^2 \text{C}^2/\text{s}$)。例えば、六角形の H^+ または Li^+ の移動速度は、単斜晶系の移動率よりもはるかに高い。
- **例:**六角形 WO_3 リチウム電池電極では、 Li^+ の拡散が速く、充放電性能が優れています。
- **メカニズム:**オープンポア構造により、直線経路が提供され、拡散抵抗が減少します。

酸化タングステン酸素空孔とイオン拡散

酸素空孔($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ や $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)は格子構造を変化させ、イオン拡散に影響を与えます。

- **効果:**酸素空孔は格子空隙を増加させ、拡散係数を増加させます($10^{-10}\sim 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$)。例えば、紫色の酸化タングステン($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$)は、イオン輸送をさらに促進します。
- **例:** $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ エレクトロクロミックでは、 H^+ の埋め込みは速く、応答時間は短いです。
- **メカニズム:**酸素空孔は、イオン移動度のエネルギー障壁を減らすための追加のチャネルとして機能します。

酸化タングステンの形態とイオン拡散

ナノスケールの黄色三酸化タングステン(ナノチューブ、中空球など)の結晶構造は、形態を通じてイオン拡散効果を増幅します。

- **影響:**ナノチューブは一次元チャネルを提供し、中空球は内部拡散空間を増加させ、イオン拡散効率を向上させます。
- **例:**単斜晶系結晶ナノチューブ WO_3 は、スーパーキャパシタの Na^+ 拡散速度を大幅に増加させます。

4.3.2.2 イオンインターカレーション/抽出プロセスがタングステン結晶の構造安定性に及ぼす影響

イオンのインターカレーションと抽出(H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ など)は、電気化学アプリケーションにおける黄色三酸化タングステンの中核プロセスであり、体積膨張、相転移、欠陥蓄積など、結晶

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

構造の安定性に短期的および長期的に影響を与える可能性があります。

単斜晶系タングステンの安定性

単斜晶系タングステンは、イオンインターカレーション/抽出中に構造上の課題を提示します。

- **影響:**少量のイオンをインターカレートすると(例: $x < 0.1$ の Li_xWO_3)、格子パラメータはわずかに拡大し(a、b、c は約 0.1~0.5%増加)、単斜晶系の結晶形は安定したままです。
多数の埋め込み(例: $x > 0.3$)は、正方晶または非晶質の形態への局所的な位相変化を引き起こす可能性があります。
- **例:**エレクトロクロミックでは、 H^+ の埋め込みにより WO_3 が H_xWO_3 に変換され、複数回のサイクル後に格子に微小亀裂が現れることがあります。
- **メカニズム:**イオンインターカレーションにより W-O 結合が伸び、八面体の歪みが悪化します。剥離は構造を回復させますが、応力が繰り返されると疲労につながる可能性があります。

直交および正方晶タングステンの安定性

高温での直交および正方晶の結晶形態は、イオンインターカレーションに対して強い適応性を持っています。

- **効果:**格子チャンネルが広く、イオンインターカレーションによる体積膨張が小さく($< 0.3\%$)、結晶形は安定しています。しかし、高温で脱落すると、酸素損失が加速し、欠陥が形成される可能性があります。
- **例:**斜方晶体 WO_3 高温セルでは、 Li^+ 包埋後の結晶形に大きな変化はありません。
- **メカニズム:**対称性が高いため、応力が分散され、構造的損傷が軽減されます。

六角形の黄色三酸化タングステンの安定性

六角形の結晶形の細孔構造は、イオンの挿入/排出に対する適応性に優れています。

- **影響:**細孔はイオンを収容し、体積膨張が最小限($< 0.2\%$)、および高い結晶安定性を備えています。複数回のサイクルの後、オリフィスがわずかに詰まることがありますが、全体的な構造は維持されます。
- **例:**六角形の結晶形 WO_3 は、リチウム電池で数百回の充電と放電を行った後も結晶形を保持します。

酸化タングステン酸素空孔構造の安定性

酸素空位のキサントリアン($\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{F}$ など)は、イオンのインターカレーション/排出において異なる挙動を示します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **影響:**酸素空孔は、良好な初期安定性を備えた追加のインターカレーション部位を提供します。しかし、多数のイオンは結晶格子をさらに破壊し、不可逆相をアモルファスまたは金属タングステンにする可能性があります。
- **メカニズム:**欠陥状態はイオン容量を高めますが、構造的完全性を弱めます。

長期安定性への影響

- **体積効果:**埋め込み/排出を繰り返すと、格子の膨張-収縮サイクルが発生し、微小亀裂や粒界欠陥が蓄積します。
- **相転移リスク:**高濃度のイオンインターカレーションは、不可逆的な相転移を引き起こす可能性があります(例:単斜晶系→正ゴン)。
- **化学変化:**イオン(H^+ など)が酸素と反応して水または低酸素状態の WO_3 を形成し、結晶格子を破壊することがあります。

地形の影響

ナノ構造(ナノシート、ナノチューブなど)は、高い比表面積と柔軟性により安定性の問題を軽減します。

- **影響:**ナノシートは応力を分散し、ナノチューブは膨張を緩衝し、安定性はブロックよりも優れています。
- **例:**モノクリニックナノシート WO_3 は、電池中でのサイクル寿命が長くなります。

アプリの連絡先

- 六角形の形状は、高サイクル安定性要件(バッテリーなど)に適しています。
- 単斜晶系は、短期的なイオン輸送(エレクトロクロミックなど)に使用されます。
- 酸素空孔構造は、容量と安定性のバランスをとるために最適化する必要があります。

4.3.3 タングステンの結晶構造と表面特性の関係

黄色三酸化タングステン(WO_3)の結晶構造は、吸着能力、表面電子状態、化学活性などの表面特性と密接に関連しており、触媒作用、センサー、エネルギー貯蔵における性能に直接影響します。結晶構造は、表面の原子配位、結晶面の露出、および欠陥分布を決定することにより、これらの特性と本質的に関連しています。以下は、表面吸着と表面電子状態の両方についての詳細な分析です。

4.3.3.1 タングステン結晶構造が表面吸着に及ぼす影響

表面吸着とは、黄色の三酸化タングステンの表面への分子またはイオン(H_2O 、 O_2 、 CO など)の付着過程を指し、その効率は、結晶形態、露出した結晶面、欠陥の影響を含む結晶構造によ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

て制御されます。

表面吸着性を有する単斜晶系タングステン

単斜晶系の黄色三酸化タングステン(空間群 $P2_1/n$)は、室温で優勢な形態であり、その WO_6 八面体の傾きは、規則的ではあるがコンパクトな三次元ネットワークを形成します。

- **影響:** 表面に露出した結晶面(例: (002)、(020))は、原子密度が高く、配位不飽和タングステン原子(W^{6+})と酸素原子(O^{2-})の数が限られており、吸着部位が少なく、比表面積は通常 $2\sim 5m^2/g$ (バルク)です。吸着能力は適度で、主に物理的な吸着に依存しています。
- **例:** Monoclinic WO_3 は H_2O 分子に対して中程度の吸着を示すため、湿度センサーに適しています。
- **メカニズム:** 対称性が低いと、化学吸着部位($W^{6+}-O$ ブリッジなど)が均一でまばらに分布する平坦な表面が得られます。

表面吸着を伴う直交および正方晶タングステン

斜方晶形($Pnma$)と正方晶形($P4/nmm$)は高温で形成され、八面体の配置はより規則的です。

- **効果:** 対称性の向上、露出した結晶面の平坦化(正方晶形(001)など)、配位不飽和サイトのわずかに増加、および比表面積がわずかに増加($5\sim 10m^2/g$)。特に極性分子(NH_3 など)の吸着能力がわずかに向上しました。
- **例:** 斜方晶形態の WO_3 は、高温での O_2 の吸着を促進し、触媒担体に適しています。
- **メカニズム:** 対称性が高いと、表面の規則性が向上し、化学吸着部位の分布がより均一になります。

表面との六角形の結晶性黄色三酸化タングステン吸着

六角形タングステン($P6/mmm$)は、独自の六角形の細孔構造を持っています。

- **衝撃:** 細孔開口部が表面((001)水晶面など)に露出し、比表面積が大幅に増加($10\sim 30m^2/g$)し、多数の吸着サイトを提供します。内部チャネルは分子保持能力をさらに強化し、低分子(H_2 や CO など)に強力に吸着します。
- **例:** ヘキサゴン WO_3 は、ガスセンサーの CO 吸着に対して高い感度を持っています。
- **メカニズム:** 開いた細孔と表面配位の不飽和原子(W^{6+} など)が相乗的に働き、物理的および化学的吸着を促進します。

酸化タングステン酸素空孔と表面吸着

酸素空孔($W_{20}O_{58}F$ や $W_{18}O_{47}F$ など)は結晶構造を変化させ、表面吸着能力を大幅に向上させま

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

す。

- **影響:**酸素空孔はより多くのタングステン原子(W^{5+} または W^{4+})を露出させ、強力な吸着部位を形成し、比表面積($20-50m^2/g$)を増加させます。例えば、 $W_{18}O_{49}$ の針状構造や亀裂は、吸着能力をさらに増幅します。
- **例:** $W_{20}O_{58}$ は NO_2 に対して優れた吸着性を示し、ガス検知に用いられます。
- **メカニズム:**酸素空孔はルイス酸サイトとして作用し、電子供与体分子(NH_3 など)の化学吸着を促進します。

4.3.3.2 タングステン結晶構造と表面電子状態の関係

表面の電子状態とは、黄色の三酸化タングステンの表面上の原子の電子分布とエネルギー準位特性を指し、その触媒活性、光学特性、電気化学的挙動に直接影響し、結晶構造と密接に関連しています。

単斜晶系タングステンの表面電子状態

単斜晶系タングステンの表面は、規則的な WO_6 八面体で構成されています。

- **関係:**表面の W^{6+} と O^{2-} の電子雲は均等に分布しており、価電子帯の上部は $O2p$ 軌道で構成され、伝導帯の下部は $W5d$ 軌道によって支配されています。表面のバンドギャップはバルク($2.6-2.8 eV$)と一致しており、重大な欠陥状態はありません。
- **特徴:**表面電子活性が低く、電子伝達能力が限られている。
- **メカニズム:**対称性が低いと、表面の電子状態が分散性に悪くなり、追加のエネルギーレベルが不足します。

直交および正方晶タングステンの表面電子状態

直交および正方晶の結晶形態はより対称的であり、表面構造はより規則的です。

- **関係:**八面体の位置合わせにより、表面の $W-O$ 結合長がより均一になり、電子雲の分布がより均一になり、バンドギャップがわずかに狭くなります($2.4-2.6 eV$)。表面には、少数の表面的な欠陥状態が現れることがあります。
- **特徴:**表面の電子移動効率がわずかに増加し、活性が向上します。
- **例:**斜方晶 WO_3 表面は、高温触媒作用でより速い電子移動を示します。
- **メカニズム:**対称性が高いため、電子の散乱が減少し、表面の電子状態が最適化されます。

六方晶黄色三酸化タングステンの表面電子状態

六角形の結晶形の細孔構造は、表面に独特の電子特性を与えます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **関係:**細孔の露出した W^{6+} と O^{2-} は、約 2.7 eV の表面バンドギャップを持つ局所的な電荷中心を形成し、浅いステートメントを導入する可能性があります。電子分布は、チャネル方向に沿ってより連続的です。
- **特徴:**高い表面電子活性、改善された電子-正孔分離効率。
- **例:**六角形の WO_3 表面は、光電検出でより速く応答します。
- **メカニズム:**細孔構造により電子経路が最適化され、組換え率が低下します。

酸化タングステン酸素空孔と表面電子状態

酸素空孔($W_{20}O_{58}$ や $W_{18}O_{48}$ など)は、表面の電子状態を大きく変化させます。

- **関係:**酸素空孔は W^{5+} または W^{4+} を露出させ、欠陥エネルギーレベル(伝導帯より 0.1 ~ 0.5 eV 下)を導入し、バンドギャップを狭めます(2.2 ~ 2.5 eV)。表面上の電子濃度が増加し、導電率が増加します。
- **特徴:**表面電子は非常に活性が高く、吸着した分子で移動しやすいです。
- **例:** $W_{18}O_{49}$ 表面は、ガスセンサーの NO_2 電子に強く反応します。
- **メカニズム:**欠陥状態は、表面反応を促進する追加の電子チャネルを提供します。

4.3.4 タングステン結晶構造と機械的特性の関係

黄色三酸化タングステン (Yellow tungsten trioxide, WO_3) の機械的特性は、硬度、弾性率、耐破壊性など、その結晶構造と密接に関連しています。結晶構造は、原子配列、結合強度、および欠陥分布を通じて、力による黄色三酸化タングステンの応答挙動を決定します。この接続を、結晶形態、形態、および欠陥の観点から以下で分析します。

単斜晶系タングステンの機械的性質

単斜晶系の黄色三酸化タングステン(空間群 $P2_1/n$)が室温で主な形態であり、 WO_6 八面体が同じ角度で接続されて 3 次元ネットワークを形成します。

- **接続:**八面体の傾斜は、格子対称性が低く、W-O 結合の不均一な分布(結合エネルギー約 600-700 kJ/mol)、中程度の硬度(モース硬度で約 4-5)、および弾性率約 100-150 GPa をもたらします。粒界のすべりが難しく、破壊抵抗が限られています。
- **例:**単斜晶系 WO_3 ブロックは、圧縮試験で脆性を示し、粒界に沿って破壊されやすいです。
- **メカニズム:**対称性が低いと、応力が八面体の歪み領域に集中し、変形に対する抵抗が減少します。

直交および正方晶タングステンの機械的性質

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

斜方晶形(Pnma)と正方晶形(P4/nmm)は高温で形成され、八面体の配置はより規則的です。

- **接続:**対称性が向上し、W-O 結合分布がより均一になり、硬度がわずかに増加し(モース硬度で約 5)、弾性率は 150~200GPa に達する可能性があります。正方晶形は、C 軸方向でより剛性があります。
- **例:**斜方晶系 WO₃薄膜は、単斜晶系フィルムよりも高温での変形に対する耐性が優れています。
- **メカニズム:**対称性が高いため、応力が分散され、局所的な応力集中が減少します。

六角形の黄色三酸化タングステンの機械的性質

六角形の結晶形(P6/mmm)は、六角形の細孔構造をしています。

- **接続:**細孔の結晶密度は減少しており(約 7.1 g/cm³ 単斜晶系の 7.16 g/cm³よりも低い)、硬度はわずかに低くなっています(モース硬度で約 3.5~4.5)が、細孔が応力を緩和するため、より柔軟です。弾性率は約 80-120GPa です。
- **例:**六角形の WO₃ナノワイヤーは、曲げ試験である程度の靱性を示します。
- **メカニズム:**オープン構造が応力を吸収し、亀裂の伝播を低減します。

酸化タングステン酸素空孔と機械的性質

酸素空孔(W₂₀O₅₈や W₁₈O₄₈など)は、結晶構造を変化させ、化学的性質に影響を与えます。

- **接続:**酸素空孔は欠陥を引き起こし、W-O 結合密度を減少させ、硬度を大幅に低下させ(モース硬度で約 3~4)、弾性率(50~100 GPa)を低下させます。例えば、W₁₈O₄₉の針状構造は破損しやすいです。
- **例:**W₂₀O₅₈は、機械研削で崩れやすいです。
- **メカニズム:**欠陥は格子の完全性を破壊し、応力集中点を増加させます。

4.3.5 タングステン結晶構造と光学特性の関係

黄色の三酸化タングステンの光学特性は、光吸収、屈折率、エレクトロクロミック特性など、その結晶構造と密接に関連しています。結晶構造は、バンド構造と表面特性を通じて、光子と材料との相互作用を決定します。

単斜晶系タングステンの光学特性

単斜晶系タングステンには間接的なバンドギャップ(2.6-2.8 eV)があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **接続:**八面体の傾きにより電子雲が不均一に分布し、光の吸収は主に紫外および可視近傍領域(<450 nm)で、これは淡黄色です。屈折率は約 2.2~2.4 で、エレクトロクロミックレスポンスは中程度です(色が黄色から青緑色に変わります)。
- **例:**Monoclinic WO_3 は、スマートガラスの変色効率は安定していますが、変色効率は遅くなっています。
- **メカニズム:**対称性が低いと、バンド分散が悪くなり、光遷移効率が制限されます。

直交および正方晶タングステンの光学特性

直交結晶と正方晶の結晶形態はより対称的であり、バンドギャップはわずかに狭くなります(2.4-2.6 eV)。

- **接触:**光吸収端がわずかに赤方偏移(480nm まで)、黄橙色。屈折率はわずかに高く(2.3-2.5)、エレクトロクロミック応答速度は速くなります。
- **例:**斜方晶形態の WO_3 は、高温光学系でより広い光応答を示します。
- **メカニズム:**対称性が高いため、バンドの連続性が向上し、光子励起が促進されます。

六方晶質黄色三酸化タングステンの光学特性

六角形の細孔構造により、独自の光学特性が得られます。

- **接触:**バンドギャップは約 2.7eV で、細孔の散乱により光吸収効率が向上し、色は淡黄色です。イオンインターカレーションの高速化による優れたエレクトロクロミック特性。
- **インスタンス:**六角形の WO_3 は、光触媒において高い光利用率を示します。
- **メカニズム:**細孔構造は光子経路を最適化し、電子-正孔再結合率を低下させます。

酸化タングステン酸素空孔と光学特性

酸素空孔($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ や $\text{W}_{18}\text{O}_{48}$ など)は、光学特性を大きく変化させます。

- **接点:**欠陥状態はバンドギャップを減少させ(2.2-2.5 eV)、光吸収を可視領域(500-600 nm)に赤方偏移させ、色を暗くします(青や紫など)。エレクトロクロミック応答が高速です。
- **メカニズム:**欠陥エネルギーレベルは、追加の遷移経路を提供します。

4.3.6 タングステン結晶構造と触媒特性の関係

光触媒、電極触媒および熱触媒能力を含む黄色三酸化タングステンの触媒特性は、その結晶構造と密接に関連しています。結晶構造は、界面活性サイト、電子移動、および吸着容量を通じて触媒効率を決定します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

単斜晶系タングステンの触媒特性

単斜晶系 WO_3 は、限られた表面活性部位を持っています。

- **コンタクト:** バンドギャップ 2.6-2.8 eV、光触媒は UV 光に限定され、適度な表面吸着能力(比表面積 2-5m²/g)。触媒活性は、主に W^{6+} および O^{2-} サイトに依存します。
- **メカニズム:** 対称性が低いと電子と正孔の分離が制限され、表面の遺伝子座がまばらに分布します。

直交および正方晶タングステンの触媒特性

直交および正方晶の結晶形態は、対称性が高く、表面がより規則的です。

- **接続:** バンドギャップはわずかに狭くなり(2.4-2.6 eV)、光触媒効率がわずかに増加し、表面サイトが均一に分布し、熱触媒活性が向上します。
- **メカニズム:** 対称性が高いと電子移動が促進され、表面活性部位がより効率的になります。

六方晶黄色三酸化タングステンの触媒特性

六角形の結晶形態の細孔構造は、触媒性能を大幅に向上させます。

- **接続:** 高い比表面積(10-30m²/g)と細孔により、多数の吸着部位、高い電子正孔分離効率および優れた光触媒活性が得られます。
- **メカニズム:** 細孔は分子吸着と光子利用を促進します。

酸化タングステン酸素空孔と触媒特性

酸素空孔($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ または $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{F}$ など)は、触媒活性を大幅に増加させます。

- **接触:** 酸素空孔が $\text{W}^{5+}/\text{W}^{4+}$ を露出させ、強い活性部位を形成し、バンドギャップ(2.2-2.5 eV)を縮小し、可視光への光触媒拡張を行います。比表面積が大きい。
- **メカニズム:** 欠陥状態は電子の移動を促進し、吸着と反応を促進します。

4.4 タングステンの結晶構造の実験的決定

黄色三酸化タングステン (Yellow tungsten trioxide, WO_3) の結晶構造の決定は、その特性と応用を研究するための基礎であり、原子配列、格子パラメータ、および位相特性を明らかにするためのさまざまな実験手法に依存しています。X 線回折(XRD)と中性子回折は、異なる原理を通じて結晶構造に関する詳細な情報を提供する 2 つのコア技術です。X 線回折の原理と応用、および黄色三酸化タングステンの構造決定における中性子回折の役割について詳しく説明します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.4.1 X 線回折技術の原理

X 線回折(XRD)は、黄色の三酸化タングステン結晶の構造を決定するために最も一般的に使用される手法であり、X 線の干渉効果と結晶内の原子の散乱を利用して、格子パラメータ、空間群、原子位置などの情報を取得します。

X 線回折はブラッグの法則($n\lambda = 2d \sin\theta$)に基づいています。

- λ : X 線の波長(一般的に使用される Cu K α 放射、 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)。
- d : 水晶平面の間隔。
- θ : 入射角と水晶面角。
- n : 回折順序(整数)。タングステン結晶に X 線を照射すると、原子がそれを散乱させ、ブラッグ条件を満たす散乱波が建設的な干渉を引き起こし、回折ピークを形成します。回折ピークの位置(2θ 角)、強度、形状は、結晶構造情報を反映しています。

X 線回折法の実験のプロセス

- 一. **サンプル調製**: 黄色の三酸化タングステンサンプル(粉末、薄膜、単結晶など)をサンプルステージに置き、表面が平らになるようにします。粉末サンプルは、選好志向を減らすためにミクロンスケールに粉碎する必要があります。
- 二. **X 線照射**: 単色 X 線は、X 線管(Cu ターゲットなど)を使用してサンプルを照射したり、サンプルを回転させたり、検出器を使用してさまざまな角度(2θ は通常 $5^\circ \sim 90^\circ$)でスキャンして生成します。
- 三. **データ収集**: 検出器は、回折ピークの強度と位置を記録して、回折パターンを生成します。
- 四. **データ分析**:
 - o **ピーク位置**: ブラッグの法則に従って水晶平面の間隔 d を計算し、水晶システムと格子のパラメータを決定します。
 - o **ピーク強度**: 原子の位置と平面密度を反映し、構造の微細化に使用されます。
 - o **ピーク形状**: 粒度(シェラー式による)と応力を解析します。

黄色三酸化タングステンにおける X 線回折技術の応用

- **結晶形態の同定**: タングstenは、単斜晶系($P2_1/n$)、斜方晶系($Pnma$)、または六角形($P6/mmm$)に特徴的な回折ピークを持っています。例えば、単斜晶系の(002)、(020)、(200)のピークは、それぞれ $2\theta \approx 23.1^\circ$ 、 23.6° 、 24.4° (Cu K α)に現れます。
- **格子パラメータ**: 単斜晶系の結晶形の $a = 7.306 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.540 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.692 \text{ \AA}$ 、および $\beta = 90.91^\circ$ は、回折データを精緻化することによって決定されました。
- **相転移研究**: XRD は、温度上昇に伴う単斜晶系→直交→正方晶の結晶形態の遷移を追跡できます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **欠陥分析:**酸素空孔($W_{20}O_{58}$ など)は、ピーク位置のわずかなシフトまたは強度の変化を引き起こします。

X 線回折技術の利点と限界

- **利点:** 機器の普及、簡単な操作、結晶形態とパラメータの迅速な測定に適しています。重元素(タングステンなど)に敏感で、強い回折信号があります。
- **制限事項:** 軽元素(酸素など)の散乱能力が弱く、酸素原子の位置を正確に決定することは困難です。複雑な構造やナノサンプルの分解能は限られています。

パラタングステン酸アンモニウムによる黄色三酸化タングステン焼成の研究では、XRD により、生成物が 500°C で単斜晶系であること、ピーク位置が標準カード(JCPDS 43-1035)と一致していること、および粒径が Scherrer の式により 50-100nm と推定されたことが確認されました。

4.4.2 中性子回折技術の構造決定への応用

中性子回折は、中性子や原子核の散乱によりタングステン結晶の構造に関する詳細な情報を得ることができるため、酸素などの軽元素の位置や欠陥構造を決定するのに特に有利です。

中性子回折もブラッグの法則($n\lambda=2d \sin\theta$)に基づいていますが、X 線の代わりに中性子ビーム(通常は 0.5-5 Å)を使用します。中性子は原子核と相互作用し、原子番号とは無関係に散乱し、酸素などの軽元素に敏感です。中性子には磁気散乱特性もあり、磁気構造の研究に使用できます(タングステンフレーバーは反磁性であり、この機能はめったに使用されません)。

中性子回折法の実験的過程

- 一. **サンプル調製:** タングステンサンプルは、中性子ビームフラックスが低いいため、大容量(通常は数グラム)の粉末または単結晶である必要があります。サンプルは、中性子を吸収しない容器(バナジウムタンクなど)に詰める必要があります。
- 二. **中性子照射:** 中性子源(原子炉や核破砕源など)で高温中性子または低温中性子を生成し、試料を単色化して試料に照射し、回折データを走査角(2θ)で収集します。
- 三. **データ収集:** 回折ピークは、中性子検出器(^3He カウンターなど)を使用して記録され、高分解能スペクトルが生成されます。
- 四. **データ解析:** リートベルト細分化: 回折パターンをフィッティングして、格子パラメータ、原子位置、および占有率を決定します。 **酸素位置:** 酸素原子の座標と熱振動パラメータの正確な決定。 **欠陥解析:** 酸素空孔またはドーパ原子の分布の検出。

黄色三酸化タングステンにおける中性子回折法の応用

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **酸素原子の位置:**中性子回折は酸素原子への強い散乱能力を持ち、単斜晶系結晶形の酸素原子のワイクフ位置(4c 位置など)を正確に決定し、ブリッジ酸素と末端酸素の違いを解決できます。
- **結晶形の確認:**単臨床、直交、または六角形の結晶形態の空間群と格子パラメータの検証。例えば、六角形の結晶形態の細孔構造は、中性子回折によってその c 軸チャネル特性を確認するものです。
- **酸素空孔解析:** $W_{20}O_{58}$ または $W_{18}O_{49}$ では、中性子回折により酸素空孔の割合(酸素指数 2.9 または 2.72 など)が定量化され、結晶格子に対する欠陥の影響が明らかになります。
- **相転移研究:**低温三斜晶系(P1)から単斜晶系結晶形への遷移を追跡し、酸素原子の再配列を分析します。
- **ナノ構造:**中性子散乱と組み合わせて、ナノキサントレットの表面欠陥と粒界特性を研究しました。

中性子回折の利点と限界

- **利点:** 軽元素(酸素など)に敏感で、黄色の三酸化タングステン中の酸素原子の位置とダイナミクスの正確な決定に適しています。厚いサンプルを貫通し、バルク分析に適しています。酸素の空孔やドーピング効果を検出することができます。
- **制限事項:** 中性子源は少なく、実験コストは高い。大量のサンプルが必要です。タングステンなどの反重元素の分解能は、XRD の分解能ほど良くありません。

XRD による中性子回折法の相補性

- **XRD:** タングステンなどの重元素の局在化のための結晶形態と格子パラメータの迅速な決定。
- **中性子回折:** 酸素原子の位置と欠陥を正確に測定し、複雑な構造解析に適しています。
- **併用:** XRD は、予備構造、中性子回折の微細化、酸素の位置、および欠陥を提供します。例えば、単斜晶系形態 WO_3 の格子パラメータは XRD によって決定され、酸素原子の熱振動パラメータは中性子回折によって最適化されます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities （ wt% , max. ）	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10 (μm, FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm ³)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more [yellow tungsten oxide](http://www.tungsten-powder.com) information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第 5 章黄色三酸化タングステンの物理的および化学的性質

重要な遷移金属酸化物として、黄色三酸化タングステン(WO_3)の物理的および化学的特性は、産業、科学研究、ハイテク分野でのその応用の可能性を直接決定します。この章では、黄色の三酸化タングステンの特性と、外観と色、密度/比重、熱安定性の 3 つの側面から、結晶構造と調製条件との関係について詳しく説明します。

5.1 タングステンの外観と色

タングステンの外観と色は、結晶構造、粒子サイズ、不純物、酸素含有量などの要因の影響を受け、さまざまな条件下で多様な性能を示す最も直感的な物理的特性です。

黄色三酸化タングステンの外観特性

- **形態学:** タングステンフレーバーは通常粉末の形で存在し、粒子の形態は調製方法によって異なります。バルク黄色三酸化タングステンは不規則な多面体であり、ナノスケールの黄色三酸化タングステンは、粒状、フレーク状、線状または花状であり得る。
- **粒子サイズ:** 工業用黄色三酸化タングステン粒子のほとんどはミクロンレベルであり、実験室のナノイエロー三酸化タングステンは 10~100nm まで小さくすることができます。
- **表面特性:** 走査型電子顕微鏡(SEM)は、タングステンの表面平坦度が結晶形態とともに変化し、単斜晶系結晶形態の表面が粗く、六角形の結晶形態に細孔開口部がある可能性があることを示しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

黄色の三酸化タングステンの色彩特性

- **典型的な色:** 純粋な黄色の三酸化タングステンは、バンドギャップ(2.6-2.8 eV)が紫外線と近可視光を吸収するため、淡黄色から明るい黄色です。
- **ポリモーフの影響:**
 - **単斜晶系の形態:** 淡黄色または黄緑色で、八面体の傾きによる光散乱のわずかな変化があります。
 - **斜方晶体:** 黄橙色で、バンドギャップがわずかに狭く(2.4-2.6 eV)、吸収エッジが赤方偏移しています。
 - **正方晶形:** 濃い黄色で、対称性の向上により色が濃くなります。
 - **六角形の結晶形:** 淡黄色、細孔散乱が明るさを高めます。
- **酸素空孔の影響:** 酸素含有量が減少すると(例: $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ が青色、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ が紫色)、色が大きく変化し、欠陥状態によりバンドギャップが減少(2.2~2.5 eV)し、吸収が可視領域に拡大します。
- **不純物の影響:** 微量の鉄(Fe)またはモリブデン(Mo)不純物は、黄色がかった茶色または灰色がかった黄色になることがあります。たとえば、0.01%の Fe を含むタングステンは、色がわずかに暗くなります。
- **調製温度の影響:** 高温焼成(>740°C)により、直交または正反対の結晶形が生成され、色が濃くなります。低温水熱法(<200°C)は、ほとんどが淡黄色のナノ構造です。
- **調製雰囲気の影響:** 還元性雰囲気(H_2 など)は青色または紫色の酸化タングステンを生成し、酸化性雰囲気(空気など)は黄色のままです。

5.2 タングステンの密度/比重

タングステンの密度(または比重)は、その物理的特性の重要なパラメータであり、結晶構造のコンパクトさと原子の配置を反映しており、これは結晶形態と欠陥の影響を受けます。

密度の定義

- **比重:** 水に対する相対的な密度、単位なし、ここでは密度と同等に説明します。
- **理論密度:** WO_3 の分子量は、格子パラメータと分子量計算により 231.84 g/mol です。

単斜晶系タングステンの密度

- **値:** 理論密度は約 7.16g /cm³ で、実験値は 7.1~7.2g /cm³ に近いです。
- **理由:** 単斜晶系結晶形($\text{P}2_1/\text{n}$)の WO_6 八面体は、同角で接続されてタイトな 3 次元ネットワークを形成し、格子パラメータ($a = 7.306 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.540 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.692 \text{ \AA}$)が単位体積あたりの原子数を決定します。
- **測定:** X 線回折(XRD)と質量計算の組み合わせによる格子パラメータの精緻化。

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

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

直交および正方晶タングステンの密度

- 値:斜方晶形(Pnma)は約 7.15 g/cm^3 で、正方晶形(P4 / nmm)はわずかに低くなっています($7.12\text{-}7.15 \text{ g/cm}^3$)。
- 原因:対称性が向上し、八面体の配置がより規則的になりますが、格子体積がわずかに拡大し、密度がわずかに減少します。
- 測定:高温 XRD 後の計算により、結晶形が確認されます。

六方晶黄色三酸化タングステンの密度

- 値:約 7.1 g/cm^3 、単斜晶系の結晶形よりわずかに低い。
- 理由:六方晶形の結晶形(P6/mmm)の細孔構造は単位体積当たりの質量を減少させ、格子パラメータ($a=7.298 \text{ \AA}$, $c=3.899 \text{ \AA}$)は開放性を示します。
- 測定:中性子回折と結晶モデルの検証の組み合わせ。

酸化タングステン酸素空孔と密度

- 値:たとえば、 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ (酸素指数 2.9)は約 $6.8\text{--}7.0 \text{ g/cm}^3$ で、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (酸素指数 2.72)はそれより低くなります(約 $6.5\text{--}6.8 \text{ g/cm}^3$)。
- 原因:酸素空孔は分子量を減少させ、格子欠陥を増加させ、密度を減少させます。

酸化タングステンの形態と密度

- ナノ構造:ナノイエロー三酸化タングステン(ナノ粒子、ナノチューブなど)の見かけの密度は、細孔または表面効果により理論値($5\text{-}6 \text{ g/cm}^3$)よりも低くなっています。
- ブロック:理論密度に近く、細孔が少ない。

酸化タングステン密度の測定方法

- アルキメデス:液体に浸して体積と質量を測定し、ブロックに適しています。
- ヘリウム置換法:粉末に適した真密度の測定。

5.3 黄色三酸化タングステンの熱安定性

黄色の三酸化タングステンの熱安定性は、結晶構造、酸素含有量、および調製条件に密接に関連している高温でのその構造と化学的安定性を指します。

単斜晶系タングステンの熱安定性

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **範囲:**室温から 330°C、融点 1473°C まで非常に安定しています。
- **変化:**330°C を超えると直交する結晶形(Pnma)に変化し、740°C を超えると正方晶形(P4/nmm)に変化しますが、化学組成(WO₃)は変わりません。
- **例:**モノクリニック WO₃を 500°C の空气中で数時間焼成し、構造はそのままです。
- **メカニズム:**WO₆八面体の同角接続は高い結合エネルギーを提供し、酸素飽和状態は分解を防ぎます。

直交および正方晶タングステンの熱安定性

- **範囲:**斜方晶の結晶形は 330-740°C で安定しており、正方晶の結晶形は 740-1473°C で安定しています。
- **変化:**単斜晶系の結晶形は、330°C 未満に冷却すると回復し、高温の結晶形が準安定であることを示しています。
- **例:**斜方晶形態の WO₃は、分解せずに 600°C の酸化性雰囲気の数時間保持されます。
- **メカニズム:**対称性の高い八面体配置は高温に適応しますが、好気性雰囲気は維持されます。

六方晶黄色三酸化タングステンの熱安定性

- **範囲:**200~600°C で安定しており、600°C を超えると単斜晶系の結晶形に変わる可能性があります。
- **変化:**細孔構造は高温で崩壊しやすく、六角形の特性が失われます。
- **例:**六角形の WO₃は、400°C で熱水生成物中で安定であり、800°C で焼成すると単斜晶系になります。
- **メカニズム:**細孔の密度が低下し、熱振動がその開いた構造を破壊しやすくなります。

酸化タングステン酸素空孔と熱安定性

- **範囲:**酸素空孔構造(W₂₀O₅₈、W₁₈O₄₉など)は、300~500°C でより安定しており、この範囲を超えると酸化または分解しやすくなります。
- **バリエーション:**酸化性雰囲気では、W₁₈O₄₉は WO₃に酸化される可能性があります。還元雰囲気では、さらに W または WO₂に還元することが可能です。
- **メカニズム:**酸素空孔は結合エネルギーを減少させ、熱安定性を低下させます。

酸化タングステンの熱安定性に及ぼす調製条件の影響

- **雰囲気:**酸化性雰囲気(O₂など)は WO₃の安定性を維持し、還元性雰囲気(H₂など)は安定性を低下させます。
- **温度:**高温は相変化または分解を誘発します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **形態学:**表面効果により、ナノ構造の熱安定性はバルク体の熱安定性よりも低くなります。

酸化タングステンの熱安定性の測定方法

- **熱重量分析(TGA):** 分解点を評価するための温度の関数としての質量の決定。
- **示差走査熱量測定(DSC):** 相変化温度を検出します。
- **High-Temperature XRD:** 多形変化のリアルタイム追跡。

5.3.1 黄色三酸化タングステンの融点

黄色の三酸化タングステン (Yellow tungsten trioxide, WO_3) の融点は、その熱安定性の重要な指標であり、極端な高温での結晶構造の物理的限界を反映しています。融点は、結晶形、結合強度、および実験条件に密接に関連しています。

黄色三酸化タングステンの融点値

- **標準融点:** 黄色の三酸化タングステンの融点は通常、標準大気圧 (0.1 MPa) での単斜晶系の WO_3 の融解温度である 1473°C (1746 K) であると決定されます。
- **実験的測定:** 示差走査熱量測定 (DSC) または高温炉実験により、約 1473°C で黄色の三酸化タングステンが固体状態から液体状態に変化し、結晶構造を失うことが確認されました。

黄色三酸化タングステンの融点に及ぼす結晶形の影響

- **単斜晶系の結晶形態:** 室温で安定な相として、融点は 1473°C です。 WO_6 八面体は、高い結合エネルギー (約 $600\sim 700\text{ kJ/mol}$ の W-O 結合) を提供する同角結合の 3 次元ネットワークによって形成され、高温で構造的完全性を維持できます。
- **直交および正方晶の結晶形態:** これらの高温相は、 $330\sim 740^\circ\text{C}$ (直交) および $740\sim 1473^\circ\text{C}$ (クアドリゴン) の範囲で安定していますが、融点の近くで直接融解し、大きな融点差はありません。
- **六角形の結晶形:** 六角形の結晶形の細孔構造は、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ で単斜晶系の結晶形に崩壊する可能性があり、最終的な融点はまだ 1473°C です。

黄色三酸化タングステンの融点に及ぼす調製条件の影響

- **雰囲気:** 空気や O_2 などの酸化性雰囲気では、融点は 1473°C で安定しています。還元雰囲気 (H_2 など) では、タングstenは直接溶融するのではなく、低温で低酸素酸化タングsten (WO_2 など) または金属タングsten (W) に分解する可能性があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **圧力:** 高压では融点がわずかに上昇することがあり、格子圧縮によって W-O 結合の強度が向上しますが、データは不足しています。
- **不純物:** 微量不純物(Fe、Mo など)は、格子の規則性を乱すため、融点を数度下げる可能性があります。

タングステン融点の測定方法

- **DSC:** サンプルを加熱して融解させ、吸熱ピークの位置を記録します。
- **高温顕微鏡:** 試料の形態変化を観察し、融点を確認します。
- **熱重量分析(TGA):** 質量変化と組み合わせることで、分解干渉が排除されます。

黄色三酸化タングステンの融点のメカニズム

融点が高いのは、W-O 結合の強い共有結合性とイオン性の性質、および WO_6 八面体の密集した配置によるものです。溶けると、八面体ネットワークが壊れ、原子は無秩序な液体状態になります。

5.3.2 タングステンの分解温度

黄色の三酸化タングステンの分解温度は、特定の条件下で酸素原子を失うか、または他の化合物に変化する温度を指し、これは熱安定性に密接に関連しています。分解挙動は、大気や結晶形に大きく影響されます。

タングステンの分解温度値

- **酸化性雰囲気:** 空気中または O_2 中では、黄色の三酸化タングステン(WO_3)は融点(1473°C)まで分解しません。その酸素飽和状態はそれを化学的に安定させます。
- **還元雰囲気:** H_2 または CO 雰囲気では、黄色の三酸化タングステンの分解温度が大幅に低下し、低酸素の酸化タングステンまたはタングステンに分解されます
 - $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9}(\text{W}_{20}\text{O}_{58})$: 約 400-600°C。
 - $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2$: 800-1000°C。
 - $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}$: 1000-1200°C。
- **真空条件:** 低压では、分解温度は約 1200~1300°C で、 WO_2 または揮発性の WO_3 ガスを生成します。

黄色三酸化タングステンの分解温度に及ぼす結晶形の影響

- **単斜晶系結晶形態:** 酸化性雰囲気では融点まで安定化すると、還元性雰囲気では 400°C で酸素損失が発生し、青色の酸化タングステンが形成されます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **六角形の結晶形:** 細孔構造により、還元雰囲気で酸素が失われやすくなり、分解温度がわずかに低くなります(約 350~500°C)。
- **酸素空孔構造:** $W_{18}O_{49}$ が 300-400°C の場合、すでに不良品であるため、さらに分解する可能性があります。

黄色三酸化タングステンの分解温度に及ぼす調製条件の影響

- **雰囲気:** 還元性が高いほど(例えば、 H_2 濃度が高いほど)、分解温度は低くなります。酸化性雰囲気は分解を抑制します。
- **温度速度:** 急激な温暖化は、運動学的遅延のために分解を遅らせる可能性があります。
- **不純物:** Fe または C を含む黄色の三酸化タングステンの分解温度は、不純物によって触媒される酸素の損失により、還元条件下で低下します。

タングステン分解温度の測定方法

- **TGA:** 温度とともに記録品質が低下し、分解の開始点が特定されます。
- **XRD:** WO_3 や W などの製品形態の高温リアルタイム解析。
- **質量分析(MS):** 分解によって放出されるガス(O_2 など)の検出。

黄色三酸化タングステンの分解温度のメカニズム

分解プロセスは、段階的な酸素損失反応です。

- $WO_3 + H_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (酸素空孔形成)。
- $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ (完全還元)。熱力学的には、酸素の分圧の低下が分解を引き起こし、これは大気と温度によって動的に制御されます。

5.3.3 タングステンの熱膨張係数

黄色の三酸化タングステンの熱膨張係数(CTE)は、温度の上昇に伴うその体積または長さの膨張の程度を測定し、これは結晶構造の対称性と結合特性に関連しています。

タングステンフレーバーの熱膨張係数の値

- **単斜晶系の結晶形:**
 - 線熱膨張係数(α): 約 $8-12 \times 10^{-6} K^{-1}$ (20-300°C)。
 - 異方性: a、b、c 軸に沿ってわずかな違い(a 軸で約 $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、c 軸で約 $12 \times 10^{-6} K^{-1}$)、格子は八面体の傾斜により非対称です。
- **斜方晶体:** 約 $7-10 \times 10^{-6} K^{-1}$ (330-740°C) で、対称性が改善され、膨張がより均一になります。
- **正方晶形式:** 約 $6-9 \times 10^{-6} K^{-1}$ (740-1473°C)、わずかに大きい c 軸の膨張。
- **六角形:** 約 $10-14 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、細孔構造により膨張がわずかに高くなります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

黄色三酸化タングステンの熱膨張係数の値に及ぼす結晶形の影響

- **単斜晶系結晶形:**対称性が低いと異方性膨張が生じ、W-O 結合剛性は膨張を制限します。
- **直交および正方晶の結晶形態:**対称性が高いと、より均一な膨張と結合長の調整能力が向上します。
- **六角形の結晶形:**細孔が密度を減少させ、熱振動により膨張係数がわずかに高くなりますが、高温では構造が崩壊する可能性があります。

タングステン熱膨張係数の値に及ぼす調製条件の影響

- **温度範囲:**相転移点では、膨張係数が急激に変化し、結晶形の変態により体積が変化することがあります。
- **形態学:**ナノタングステン(ナノ粒子など)は、表面効果によりわずかに高い膨張係数(10〜15%の増加)を有することがあります。
- **不純物:**ドーピング(Na⁺など)は、結合強度を変化させ、膨張挙動に影響を与える可能性があります。

タングステンの熱膨張係数の値を測定する方法

- **高温 XRD:**温度の関数として格子パラメータを決定し、 $\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T)$ を計算します。
- **熱機械分析(TMA):** サンプルの長さの変化を直接測定します。
- **膨張計:**バルク材料の体積膨張を記録します。

熱膨張は、W-O ボンドの熱振動の増加によるもので、温度が上昇するとボンド長がわずかに増加します(約 0.001-0.002Å/100°C)。対称性の高い結晶形は、振動エネルギーを均等に分散させることにより、膨張振幅を減少させます。穴や欠陥は振動の影響を増幅します。

5.4 黄色三酸化タングステンの溶解度

黄色三酸化タングステン(黄色三酸化タングステン、WO₃)の溶解性は、その化学的性質の重要な側面であり、さまざまな溶媒や条件下での安定性と反応性を反映しています。溶解度は、結晶構造、粒子サイズ、および化学環境に大きく影響されます。

黄色三酸化タングステンの水への溶解度

- **溶解度:**黄色の三酸化タングステンの純水への溶解度は非常に低く、約 0.02 g/L(20°C, pH≈7)で、難溶性の化合物です。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **理由:**WO₃の結晶構造は、WO₆八面体の共形接続によって形成され、安定した3次元ネットワークを形成し、W-O結合(結合エネルギーは約600~700 kJ/mol)は水分子によって簡単に壊れません。
- **メカニズム:**水分子はタングステン原子を効果的に配位することができず、格子を解離するのに十分な化学的駆動力を欠いています。

黄色三酸化タングステンの酸性溶液への溶解度

- **弱酸(酢酸など):** W-O結合を切断するほど酸性ではないため、溶解度はまだ低い(<0.1 g/L)。
- **強酸(HCl、H₂SO₄など):** 溶解度はわずかに増加しますが、それでも制限されています(約0.1~0.5 g/L)。一部のWO₃は可溶性タングステン酸(H₂WO₄)に変換される場合がありますが、反応は遅いです。
- **メカニズム:**強酸中のH⁺は表面の酸素原子を攻撃してH₂WO₄を形成しますが、結晶格子の内部安定性は高いです。

黄色三酸化タングステンのアルカリ溶液への溶解度

- **溶解性:**強塩基(NaOH、KOHなど)への黄色三酸化タングステンの溶解度が大幅に改善され、可溶性タングステン酸(Na₂WO₄など)が生成されます。1 M NaOHでは、溶解度は数十 g/Lに達する可能性があります。
- **反応:**WO₃ + 2NaOH → Na₂WO₄ + H₂O。
- **例:**単斜晶系形態のWO₃は、沸騰した10%NaOH溶液に数時間以内に完全に溶解します。
- **メカニズム:**OH⁻はW-O結合を攻撃し、八面体構造を破壊し、WO₄²⁻イオンを生成し、アルカリ濃度と温度の増加とともに溶解度が増加します。

有機溶媒へのタングステンの溶解度

- **溶解性:**エタノールやアセトンなどの一般的な有機溶媒にはほとんど溶けません。
- **理由:**有機溶媒は強力な配位能力を欠いており、WO₃格子を解離させることができません。

黄色の三酸化タングステンの溶解度に影響を与える要因

- **結晶形:**単斜晶系の結晶形は、コンパクトな構造のために最も溶解度が低く、六角形の結晶形は細孔構造のために塩基にわずかに溶けます。
- **粒子サイズ:**ナノキサチエタマイト(例えば、10-100 nm)は、その高い比表面積のためにミクロンよりもわずかに高い溶解度を有する。
- **温度:**高温は、特にアルカリ性条件下では溶解を促進します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **酸素空孔:** $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など、欠陥の増加により塩基内でより早く溶解します。

タングステンの溶解度を測定する方法

- **重量法:** 溶解前後の固体の質量を計量します。
- **分光法:** 溶液中のタングステン含有量の測定(ICP-MS など)。

5.5 黄色三酸化タングステンの触媒特性

黄色三酸化タングステンの触媒特性には、結晶構造、表面特性、比表面積および電子状態に密接に関連している機能材料としてのタングステンイエローのコア特性である光触媒、電極触媒および熱触媒能力が含まれます。これらの特性により、水の光分解から水素製造(水素製造速度 $>1\text{mmol/h} \cdot \text{g}$)、汚染物質の分解(効率 $>90\%$)、燃料電池(過電位 $<500\text{mV}$)、排ガス浄化(変換率 $>90\%$)の分野で広く使用されています。黄色三酸化タングステンの触媒活性は、その n 型半導体特性、表面活性サイトおよび欠陥状態によるものであり、触媒効率は結晶形態、形態およびドーピングを最適化することにより大幅に改善することができます ($>50\%$)。以下は、光触媒、電極触媒、および熱触媒の特性とそのメカニズム、形態学的影響、条件付き効果、および段落形式の応用例の一般的な専門的な分析であり、それらの触媒応用のための包括的なガイドランスを提供します。

黄色の三酸化タングステンの光触媒性能は、光励起電子 - 正孔対による酸化還元反応を促進する半導体特性に基づいています。単斜晶系結晶型($\text{P}2_1/\text{n}$)は、バンドギャップが $2.6 \sim 2.8 \text{ eV}$ で、紫外線($<450 \text{ nm}$)のみを吸収し、分解染料(ローダミン B など)の効率が $50 \sim 70\%$ など、中程度の光触媒活性を示します。細孔構造と高い比表面積($10 \sim 30\text{m}^2/\text{g}$)により、六角形の結晶形($\text{P}6/\text{mmm}$)は、光子利用率(散乱率 $>20\%$ 増加)と吸着容量(吸着率 $>80\%$)を向上させ、光触媒効率は $80 \sim 90\%$ に達し、水生 H_2 の光分解に適しています(水素生成速度 $>1\text{mmol} / \text{h} \cdot \text{g}$)。酸素空孔構造($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ など)のバンドギャップを $2.2 \sim 2.5 \text{ eV}$ に低減し、可視領域($500 \sim 600 \text{ nm}$)まで吸収を拡大し、可視光触媒効率は $70 \sim 85\%$ と有機物の分解(分解率 $>90\%$)に優れています。ナノ構造(ナノシート、粒子径 $20 \sim 200\text{nm}$ など)は、高い比表面積($30 \sim 60\text{m}^2/\text{g}$)と短いキャリア拡散経路($<10\text{nm}$)により、光触媒効率($>30\%$)をさらに向上させます。光触媒のメカニズムには、 O_2 p 価電子帯から $\text{W} 5d$ 伝導帯への光励起電子の遷移、電子-正孔対の生成、および正孔酸化による H_2O の生成が含まれます。 OH^- 、電子還元 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ 。

黄色三酸化タングステンの電極触媒性能は、主に酸素発生反応(OER)と水素発生反応(HER)に

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

反映され、これらは導電率と表面活性部位に依存します。単斜晶系 WO_3 は、導電率が低い (10^{-7}S/cm) ため、電極触媒活性が限られています (OER 過電位 $>700\text{mV}$)。直交 (Pnma) および正方晶 (P4/nmm) の導電率はわずかに高くなります (10^{-6} – 10^{-5}S/cm) が、それでも制限されています。酸素空孔構造 ($\text{W}_{18}\text{O}_{47}\text{F}$ など) は、高い導電性 (10^{-1} – 10^2S/cm) と欠陥状態 ($>10^{18}\text{cm}^{-3}$) により、電極触媒活性 (OER 過電位 $\sim 500\text{mV}$) が有意に増加しています。比表面積が広く ($30\sim 60\text{m}^2/\text{g}$)、電荷輸送路が短い ($<10\text{nm}$) ため、ナノ構造 (ナノチューブなど) の OER 過電位は約 500mV 、酸性電解質 ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ など) 中の HER ターフェル傾角は $100\sim 150\text{mV/dec}$ です。電気触媒メカニズムは、電荷移動を促進するための $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ サイトに基づいており、OER プロセスは $2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-$ であり、酸素空孔は OH^- 吸着を促進します (吸着エネルギーは $>20\%$) 減少します。Nano WO_3 は、燃料電池 (電流密度 $>10\text{mA}/\text{cm}^2$) で優れた性能を発揮し、Pt ($0.1\sim 1\text{wt}\%$) ($>10\%$) をドーピングすることでさらに低減できます。

黄色三酸化タングステンの熱触媒特性は、CO 酸化や NO_x 還元などの高温酸化還元反応で優れています。斜方晶体は、安定した構造 (耐熱性 $<740^\circ\text{C}$) と適度な比表面積 ($5\sim 10\text{m}^2/\text{g}$) により、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ で CO 酸化と NO_x 還元 (変換率 $>90\%$) に非常に効率的です。酸素空孔構造 ($\text{W}_{18}\text{O}_{47}\text{F}$ など) は、欠陥部位 ($>10^{17}\text{cm}^{-3}$) によるガス吸着 (吸着率 $>80\%$) を高め、 300°C での CO 酸化の変換率 $>90\%$ を触媒します。六角形の結晶形状は、細孔構造 (細孔径 $>1\text{nm}$) によりガス拡散を促進し、 NO_x 低減効率は 85% 以上です。熱触媒メカニズムは、酸素空孔による反応物 (CO など) の吸着、格子酸素の関与を含みます: $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{e}^-$ 、および欠陥部位は活性化エネルギーを減少させます ($>30\%$)。測定は、固定床反応器試験変換 ($\pm 1\%$ の精度) と吸着種に対する in-situ 赤外分光法 (分解能 $\pm 1\text{cm}^{-1}$) を使用して、温度 ($\pm 1^\circ\text{C}$) とガス流量 ($\pm 0.1\text{mL}/\text{min}$) を制御して行いました。

形態は圧縮強度に大きく影響します。比表面積が広く ($30\sim 60\text{m}^2/\text{g}$)、表面サイトが豊富 ($>10^{17}\text{cm}^{-3}$) ため、ナノ構造 (ナノチューブ、ナノシート、粒子サイズ $20\sim 200\text{nm}$ など) は、光触媒効率を 30% 増加させ、電極触媒の過電位を 20% 減少させ、熱触媒の転化率を 50% 増加させ、バルク構造をはるかに超えています。微粒子 ($1\sim 10\mu\text{m}$) は、比表面積が $2\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ と小さいため活性は低いですが、高温での安定性 (耐熱性 $>1000^\circ\text{C}$) があり、熱触媒に適しています。六角形の結晶形の細孔構造は、ガス拡散と光子捕獲 (20% 増加) を強化し、触媒性能をさらに向上させます。形態 (ナノチューブなど) を最適化すると、触媒活性を大幅に向上させることができます ($>50\%$)。

反作用条件は、圧縮強度の影響の鍵となります。高温 ($300\sim 600^\circ\text{C}$) は熱触媒の効率を高めます ($>50\%$ に変換します) が、過度の温度 ($>800^\circ\text{C}$) は結晶形遷移 (六角形 $\rightarrow$ 単斜層) と活性の低下

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

(>20%)を引き起こす可能性があります。光触媒には光源の強度(>10 mW/cm²)と pH(6~8)の制御が必要ですが、電気触媒には電解質(0.5~1 M)と電圧(1~3 V)の最適化が必要です。ドーピングされた Pt または Pd(0.1~1 wt%)は、CO 酸化変換>Pt ドーピング WO₃の割合が 30%増加するなどの触媒効果を通じて活性を高めます。湿度(>50%)は触媒効率(>20%)を阻害する可能性があります、これは疎水性修飾によって改善する必要があります。条件を最適化することで、触媒性能を向上させることができます(効率>30%)。

タングステンの触媒特性は、多くの分野で重要な用途があります。光触媒としては、水の光分解による水素製造(水素生成速度>1 mmol/h · g)と汚染物質の分解(分解率>90%)により、六方晶多形とナノ WO₃が利用され、新エネルギーと環境浄化が促進されます(市場規模>1 億米ドル/年)。電極触媒に関しては、ナノ WO₃は燃料電池の OER および HER で優れた性能を発揮し(過電位≈500mV)、効率的なエネルギー変換をサポートします(効率>80%)。熱触媒としては、斜方晶系の結晶形や酸素空孔 WO₃を用いて、CO 酸化(変換率>90%)や NO_x低減(効率>85%)などの排ガス浄化を行い、産業排出抑制に貢献しています(市場成長率>10%/年)。触媒性能は、複合材料(WO₃/TiO₂など)と in-situ 特性評価(時間分解能<1 ms)によってさらに向上させることができます。

タングステンの触媒特性には、光触媒(80~90%の効率)、電極触媒(過電位≈500mV)、および熱触媒(変換>90%)が含まれ、これらは結晶形態、形態、および欠陥によって制御されます。六方晶の結晶形態とナノ構造は、その高い比表面積(>30m²/g)と欠陥状態(>10¹⁸cm⁻³)により優れた性能を示し、酸素空孔構造は可視光と低温の触媒能力を高めます。温度(200~600°C)、ドーピング(Pt、Pd)、および形態(ナノチューブ)を最適化することにより、触媒効率を 50%以上向上させることができます。将来の研究は、エネルギーと環境保護の分野で黄色の三酸化タングステンの広範な適用を促進するために、複合材料と低温動作(<100°C)に焦点を当てるべきです。

5.6 タングステンの比表面積

黄色三酸化タングステン(WO₃、黄色三酸化タングステン)の比表面積は、その物理的特性の重要なパラメータであり、単位質量あたりの表面積(単位:m²/g)として定義され、吸着能力、光触媒性能(水素製造>1 mmol/h · g)、電気化学的活性(比静電容量>500 F/g)、ガス感度(感度>100)に直接影響します。比表面積は、触媒(変換>90%)、センサー(検出限界<0.1ppm)、エネルギー貯蔵材料(>1000 サイクル)への応用可能性を評価するための重要な指標である黄色三酸化タングステンの結晶構造、形態、粒子サイズ、および調製条件密接に関連しています。正確な測定方法と顕微鏡分析により、比表面積の調節メカニズムとその応用価値を深く理解することができます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

異なる結晶形を有する黄色タングステンは、比表面積に有意な差を示した。そのコンパクトな三次元ネットワーク構造により、単斜晶系結晶形(空間群 $P2_1/n$)は比較的平坦な表面を持ち、比表面積は小さくなっています。単斜晶系結晶ブロックの比表面積は通常 $2\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ で、ミクロンサイズの粒子(粒子サイズ $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$)はわずかに上昇して $5\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ になります。斜方晶形($Pnma$)と正方晶形($P4/nmm$)の比表面積は $5\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ で、格子対称性が高いと表面がわずかに粗くなり、有効表面積が増加するため、単斜晶系ブロックよりもわずかに高くなります。そのユニークな細孔構造により、六角形の結晶形($P6/\text{mmm}$)は内部細孔のより多くの表面表面を露出させ、比表面積は $10\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ に大幅に増加します。酸素空孔構造($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)は、針の形態と結晶格子の亀裂欠陥により、比表面積をさらに $20\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ に増加させます。ナノ構造タングステン(ナノ粒子、ナノフラワー、粒子サイズ $20\sim 200\text{ nm}$ など)は、その高い表面对体積比と $30\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積により、優れた表面活性を示します。

トポグラフィーが圧縮強度に及ぼす影響は特に重要です。バルクイエロー三酸化タングステンは、その大きな粒径($>10\mu\text{m}$)と平らな表面により、比表面積が低く($2\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$)、高い機械的強度を必要とするアプリケーションに適しています(例:硬質コーティング、硬度 $>600\text{ MPa}$)。ミクロンサイズの粒子($1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$)は、サイズを小さくすることで比表面積($5\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$)をわずかに増加させるため、部分触媒シナリオに適しています。ナノ構造(ナノワイヤ、ナノシート、ナノフラワーなど)は、サイズ効果と高い表面对体積比により、比表面積が大幅に増加します(例:ナノフラワー WO_3 は $50\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$ に達することがあります)。六角形の結晶形態やナノフラワーなどの多孔質構造の内部細孔は、吸着および触媒用途(吸着率 $>80\%$)に優れた表面積を提供します。例えば、 WO_3 ナノフラワーの光触媒分解における有機物の除去率は $>90\%$ に達することがあります。

調製条件と外部要因は、比表面積に大きく影響します。この調製方法が重要であり、熱水($180\sim 200^\circ\text{C}$ 、 $12\sim 24$ 時間)では、高い比表面積($30\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$)を持つナノ構造の WO_3 (粒子サイズ $<200\text{ nm}$)が生成され、高温焼成($>800^\circ\text{C}$)によって生成されたバルク WO_3 は、結晶粒成長($>10\text{ }\mu\text{m}$)により比表面積が小さくなります($<5\text{ m}^2/\text{g}$)。粒子径は比表面積に反比例し、サイズが小さい(例: 10 nm)と比表面積が増加します($>50\%$)。高温焼結($>800^\circ\text{C}$)は、結晶粒の成長と細孔の閉鎖を促進することで比表面積($>30\%$)を減少させ、焼結温度($<600^\circ\text{C}$)を高い表面積に保つために制御する必要があります。さらに、ドーピング(N、Ti など)または表面改質により、表面粗さを

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

さらに最適化し、比表面積(>20%)を増やすことができます。

比表面積の測定は、主に BET(Brunauer-Emmett-Teller)法に依存しており、これは N_2 吸着-脱着等温線(77 K)によって高精度($\pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$)で計算され、これは産業および学術研究の標準的な方法です。走査型電子顕微鏡(SEM、分解能 $<1\mu\text{m}$)と透過型電子顕微鏡(TEM、分解能 0.1nm)<画像解析と組み合わせることで、粒子径と表面積を推定し、トポグラフィーをサポートすることができます。ラングミュア法は、単層吸着モデルに基づいており、低表面積サンプル($<10\text{m}^2/\text{g}$)の BET 結果を検証するために使用されます。これらの方法は、データの信頼性を確保するために、湿気のない(湿度 $<10\%$)クリーンな環境で操作する必要があります(誤差 $<5\%$)。

比表面積のメカニズムは、結晶構造の開放性と粒子のサイズによって決まります。単斜晶系の結晶形態のタイトな構造は、表面積の成長($<10\text{m}^2/\text{g}$)を制限し、高い機械的特性要件を持つシナリオに適しています。六角形の細孔開口部は内面($10\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$)を露出させ、吸着能力と触媒能力を大幅に向上させます。ナノ構造(粒子サイズ $<200\text{nm}$)のサイズ効果は、表面原子比($>20\%$)と粒界密度を増加させることにより、比表面積($30\sim 60\text{m}^2/\text{g}$)を大幅に増加させます。酸素空洞構造($\text{W}_{18}\text{O}_{47}\text{F}$ など)の亀裂や針状の形態は、表面積をさらに増加させます($20\sim 50\text{m}^2/\text{g}$)が、機械的安定性を低下させる可能性があります。

アプリケーションに関しては、高い比表面積を持つ六角形の多形およびナノ構造 WO_3 ($>30 \text{ m}^2/\text{g}$)は、触媒およびセンサーに最適です。例えば、 $\text{WO}_3(\text{WO}_3)$ は光触媒による水素製造において高い効率(水素製造 $>1\text{mmol}/\text{h} \cdot \text{g}$)を示し、ガスセンサの NO_2 の検出限界は $<0.1\text{ppm}$ (感度 >100)に達することがあります。酸素空孔構造($\text{W}_{18}\text{O}_{47}\text{F}$ など)は、表面積が高い($20\sim 50\text{m}^2/\text{g}$)ため、担持触媒($>90\%$ 変換)に適しています。比表面積が小さい単斜晶系ブロック($2\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$)は、表面活性要件が低いため、硬質コーティング(硬度 $>600 \text{ MPa}$)やマトリックス材料(圧縮強度 $>800 \text{ MPa}$)などの構造材料に適しています。

5.7 タングステンの密度が緩い

黄色三酸化タングステン(WO_3 、黄色三酸化タングステン)のかさ密度は、粒子の充填効率と多孔性を反映した g/cm^3 で測定された、天然充填状態での粉末の密度を指します。このパラメータは、粉末冶金(密度 $>95\%$)、触媒担体(変換 $>90\%$)、エネルギー貯蔵材料(比静電容量 $>500\text{F}/\text{g}$)およびその他の分野でのその適用性能に直接影響を与える黄色の三酸化タングステンの結晶構造、粒子形態、サイズおよび調製条件に密接に関連しています。かさ密度は、粉末の輸送効率(体積減少 $>20\%$)、加工特性(流動性 $>80\%$)、最終製品の特長(硬度 $>600\text{MPa}$ など)を決定します。正確な測定と顕微鏡分析により、タングステンの蓄積特性を特定のニーズに合わせて調整できます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステンパインの密度には、結晶形が異なるため、大きな違いがありました。単斜晶系結晶形(空間群 $P2_1/n$)は、 WO_6 八面体によって形成されるタイトなネットワーク構造により、緻密な粒子密度と高い嵩密度を持っています。単斜晶系微粒子(サイズ $1\sim 10\mu m$)のかさ密度は $1.5\sim 2.5 g/cm^3$ で、バルク粉末(粒状 $>10\mu m$)は $2.0\sim 3.0 g/cm^3$ に達することがあります。斜方晶および正方晶($P4/nmm$)の $2.0\sim 2.8 g/cm^3$ のかさ密度は、高温調製($>800^\circ C$)により粒子クリアランスがわずかに増加する可能性があるため、単斜晶系の形態よりもわずかに低くなります(気孔率 $>5\%$)。六角形の結晶形($P6/mmm$)は、その細孔構造により粒子自体の密度を低下させ、充填時の多孔性が高くなり、かさ密度は $1.2\sim 2.0 g/cm^3$ です。酸素空孔構造($W_{18}O_{49}$ など)は、針の形態や格子欠陥により充填効率がさらに低下し、かさ密度はわずか $1.0\sim 1.8 g/cm^3$ です。ナノ構造タングステン(ナノ粒子、ナノフラワー、粒子サイズ $20\sim 200nm$ など)は、高い多孔性と表面効果により、 $0.5\sim 1.5 g/cm^3$ の範囲でかさ密度が大幅に減少し、軽量アプリケーションに適しています。

粒子の形態は、ルーズパッキングの密度に重要な影響を与えます。ミクロンサイズの粒子($1\sim 10\mu m$)は、通常、球形または多面体の形状で、密集し、高い嵩密度($1.5\sim 3.0 g/cm^3$)を備えているため、粉末冶金に適しています(例:タングステン粉末調製、密度 $>95\%$)。ナノ構造(ナノ粒子、ナノワイヤー、ナノフラワーなど)は、表面効果と粒子間ボイドの増加(多孔性 $>30\%$)により、かさ密度が大幅に減少します($0.5\sim 1.5 g/cm^3$)。多孔質構造(六角形のナノフラワーなど)は、内部細孔による充填効率がさらに低下するため、かさ密度が最も低くなります($<1.5 g/cm^3$)。比表面積が大きい($>50 m^2/g$)ため、触媒用途(水素製造 $>1 mmol/h \cdot g$)に優れています。例えば、光触媒中の WO_3 ナノフラワーの吸着率は、その低密度と高表面積により、 $>80\%$ に達することがあります。

調製条件は、かさ密度に大きく影響します。焼成法(パラタングステン酸アンモニウムの熱分解、 $600\sim 800^\circ C$ など)では、大きな粒子、規則的な形態、および高い嵩密度($2.0\sim 3.0 g/cm^3$)を持つミクロン粒子が生成されます。水熱法($180\sim 200^\circ C$ 、 $12\sim 24$ 時間)で作製したナノ構造 WO_3 (粒径 $<200nm$)は、粒子や細孔が小さいため、かさ密度が $0.5\sim 1.5 g/cm^3$ と低くなっています。粒子サイズは重要な要素であり、サイズが小さいほど(例: $10 nm$)、粒子間空隙が大きくな

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

り、かさ密度は低くなります(>30%)。高温焼結(>800°C)は粒密度を増加させますが、粒子の凝集を招き、かさ密度をわずかに低下させる可能性があります(<10%)。調製プロセスの最適化(例:熱水温度<200°C)の制御により、密度と表面積のバランスが20%(>20%)になります。

かさ密度は、主に体積法によって測定され、黄色の三酸化タングステン粉末が既知の体積の容器に自然に詰められ、密度は計量後に計算されます($\rho = m/V$ 、精度 $\pm 0.01 \text{ g/cm}^3$)。振動法は、わずかな振動(周波数<10Hz)によって緩み状態をシミュレートし、実際の蓄積に近い密度値を取得します。真密度($7.1\text{--}7.16 \text{ g/cm}^3$)と組み合わせることで、空隙率(多孔性 $= 1 - \text{かさ密度}/\text{真密度}$)を推定でき、材料設計の基礎となります。乾燥した環境(湿度<10%)で測定を行い、湿気(吸着能力<0.1wt%)が蓄積効率に影響を与えないようにする必要があります。走査型電子顕微鏡(SEM、分解能<1 μm)は、粒子のトポグラフィと充填の分析に役立ち、データの信頼性(<5%の誤差)を確保します。

かさ密度のメカニズムは、粒子間の物理的蓄積と結晶構造の固有密度によって決まります。単斜晶系の結晶形態(球状粒子など)のコンパクトさと規則的な形態により、非常に効率的で緩い($2.0\text{--}3.0 \text{ g/cm}^3$)になります。六方晶状の結晶形態の細孔構造とナノ構造の多孔性(多孔性>30%)により、充填効率が低下し、嵩密度が低くなります($0.5\text{--}2.0 \text{ g/cm}^3$)。酸素空孔構造($\text{W}_{18}\text{O}_{47}$ などの)針状の形態と不規則な表面は、粒子間の接触面積をさらに減少させ、密度を低下させます($1.0\text{--}1.8 \text{ g/cm}^3$)。ナノ効果の核心は、粒子間ボイドの増加(>20%)と表面効果の増強にあり、これにより嵩密度が大幅に低下します。

アプリケーションに関しては、高い嵩密度を持つミクロンサイズの単斜晶系 WO_3 ($1.5\text{--}3.0 \text{ g/cm}^3$)は、その高い充填効率と成形密度の増加(>95%)により、タングステン粉末や超硬合金調製(硬度 90HRA)などの粉末冶金に適しています。直交および正方晶の結晶形態の中程度の密度($2.0\text{--}2.8 \text{ g/cm}^3$)は、構造材料(寿命が>2000 時間の耐摩耗性コーティングなど)に適しています。六方晶の結晶形と低嵩密度のナノ構造の WO_3 ($0.5\text{--}2.0 \text{ g/cm}^3$)は、比表面積が高い(>50 m^2/g)ため表面活性を高める光触媒(量子収率>5%)やガスセンサー(感度>100)などの軽量触媒担体に最適です。酸素空孔構造の低密度($1.0\text{--}1.8 \text{ g/cm}^3$)は、担持触媒に適しています(>90%変換)。

5.8 黄色三酸化タングステンの光学特性

黄色三酸化タングステン(WO_3 、Yellow tungsten trioxide)の光学特性は、光吸収、屈折率、色変化特性など、光触媒、オプトエレクトロニクス、スマートマテリアルへの応用にとって重要な特性です。これらの特性は、水の光分解(水素生成>1 $\text{mmol/h} \cdot \text{g}$)、汚染物質の劣化(効率>90%)、およびスマートガラス(光透過率変化>70%)の分野でその可能性を決定する黄色三酸化タング

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ステンの結晶構造、電子構造および形態と密接に関連しています。n 型半導体として、タングステンのバンドギャップは 2.2~2.8 eV の範囲にあり、これがその光吸収範囲を決定し、主に紫外および近可視領域(<500 nm)に集中します。屈折率は約 2.2~2.5 で、結晶形や波長によって異なるため、光学デバイスに適しています(屈折率偏差<5%)。タングステンの色は、淡黄色(単斜晶系の WO_3)から青または紫($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ などの酸素空孔構造)までさまざま、格子欠陥と電子状態によって決定されます。異なる結晶形態のタングステンは、そのアプリケーション性能に影響を与える独特の光学特性を示します。

圧縮強度に対する結晶形の影響は重要です。単斜晶系結晶型(空間群 $\text{P}2_1/\text{n}$)はバンドギャップが 2.6~2.8 eV で、光吸収は紫外線と少量の青色光(<450 nm)に限定され、色は淡黄色で紫外線光触媒に適しています(分解率 50~70%)。斜方晶型(Pnma)と正方晶型($\text{P}4/\text{mmm}$)は、バンドギャップが 2.4~2.6 eV とわずかに狭く、吸収端が赤く約 480 nm にシフトし、色が黄橙色であるため、可視光応答が向上します(> 10%)。六方晶形($\text{P}6/\text{mmm}$)はバンドギャップが約 2.7 eV で、その細孔構造により光散乱・捕捉効率が向上し、光触媒(水素製造効率>80%)に貢献しています。

酸素空孔構造($\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{F}$ など)のバンドギャップは 2.2~2.5 eV に減少し、吸収範囲は可視領域(500~600 nm)に拡張され、色は青紫色に深くなり、可視光触媒活性が大幅に向上します(効率 70~85%)。

5.8.1 タングステンの光吸収と光触媒特性

黄色の三酸化タングステンの光吸収と光触媒特性は、その光学特性の中核であり、水の光分解、汚染物質の分解、環境浄化におけるその適用効率を直接決定します。単斜晶系の結晶形態は、2.6~2.8 eV の間接的なバンドギャップを持ち、主に紫外線と少量の青色光(<450 nm)を吸収し、可視領域での透過率が高く、明るい黄色の外観を示します。バンドギャップが広いため、電子-正孔分離効率が低く、光触媒活性が中程度であるため、色素の分解などの UV 光触媒に適しています(効率 50~70%)。直交結晶および正方晶の結晶形態は、バンドギャップが狭く(2.4~2.6 eV)、吸収範囲が 480 nm と拡張され、黄橙色であるため、光触媒性能が向上します(効率 >10%)。六方晶の結晶形態には約 2.7 eV のバンドギャップがあり、その細孔構造と高い比表面積(10~30 m^2/g)により、吸着能力と光子利用率が向上し、光分解水生 H_2 の 80~90%などの光触媒効率が大幅に向上します。欠陥状態の存在により、酸素空孔構造($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ など)のバンドギ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ギャップは 2.2~2.5 eV に減少し、吸収赤方偏移は可視領域(500~600 nm)にシフトし、可視光下では光触媒活性が大幅に向上します(効率 70~85%)。比表面積が高く(>50m²/g)、キャリア拡散経路が短いため、ナノ構造(ナノシートやナノフラワーなど)の光触媒効率はバルク体よりも優れており、有機汚染物質の分解効率は>90%に達する可能性があります。

光吸収のメカニズムは、O2p 軌道(価電子帯)から W 5d 軌道(伝導帯)への電子の遷移から生じます。酸素空孔は、欠陥エネルギー準位を導入し、遷移エネルギーを減少させ、吸収範囲を延長します(赤方偏移>50nm)。六方晶形の細孔構造は光子捕獲を最適化し(散乱>20%増加)、ナノ構造はサイズ効果によりキャリア拡散経路(<10nm)を短縮し、電子正孔分離効率(>30%)を向上させます。光触媒性能を UV-Vis 分光法(波長精度 1nm)±測定して吸収端を決定し、バンドギャップ(誤差 0.1eV)<Eg=1240/λ の式で計算しました。光触媒実験では、光源強度(>10 mW/cm²)と反応条件(pH 6-8)を制御しながら、汚染物質の分解速度(ローダミン B、分解率>90%)または H₂/O₂収率(>1 mmol/h·g)を監視することにより、性能を評価します。

用途としては、モノクリニック WO₃は、その安定した UV 光触媒特性により、水処理(50~70%の分解率)や空気浄化(VOC 除去率>60%)に広く使用されています。六角形の結晶および酸素空孔構造は、その高い比表面積と可視光応答により、水の光分解から水素製造(効率>80%)や有機分解(効率>90%)などの効率的な光触媒に適しています。ナノ WO₃の高い光触媒効率は、環境修復(市場規模>1 億米ドル/年)や新エネルギー(成長率>10%/年)への応用を推進しています。将来的には、ドーピング(N、Ti、応答性>30%)やコンパウンド(WO₃/TiO₂など、効率>20%)により、可視光触媒の性能をさらに向上させることができます。

5.8.2 タングステンのフォトクロミック特性

タングステンフレーバーのフォトクロミック特性は、光にさらされると可逆的に色を変える能力を指しており、これはスマートガラス(省エネ>20%)、ディスプレイ(応答時間<1 秒)、光学センサー(感度>100)への適用の基礎となっています。単斜晶系の WO₃は、紫外線(<400nm)を照射すると淡黄色から青緑色(HxWO₃または WxO₃)に変化しますが、これは H⁺または電子注入により W⁶⁺が W⁵⁺に部分的に減少するためです。直交および正方晶の結晶形態は、変色速度がわずかに速く、対称性が高いため、イオン拡散効率(拡散係数>10⁻¹²cm²/s)が向上します。六角形の結晶形の H⁺埋め込みが加速されるため、六角形の結晶形は優れた色変化性能を発揮し、細孔構造の H⁺埋め込みが加速されるため、色変化時間を数秒に短縮できます。酸素空孔構造(W₁₈O₄₉など)は、初期色が濃く(青紫色)、フォトクロミック応答が速く、青が濃いため、高効率のクロミックデバイスに適しています。ナノ構造(例えば、ナノフィルム、厚さ 10~100nm)は、拡散経路が短く(<10 nm)、表面積が広い(>50 m²/g)ため、変色効率(光透過率>70%)が大幅に向上しています。

フォトクロミズムのメカニズムは、次の反応に基づいています: WO₃ + xhν → W⁶⁺O₃ + xH⁺ + xe⁻

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

→ $HxW^{5+}_xW^{6+}_{1-x}O_3$ 。光子励起により電子と正孔のペアが生成され、正孔が表面の H_2O と反応して H^+ を形成し、 H^+ と電子が格子に埋め込まれて W^{6+} が W^{5+} に還元され、色中心が形成され、色が変化します。六方晶形の細孔構造(細孔径>1 nm)と酸素空孔の欠陥エネルギー準位により、 H^+ と電子の輸送が加速され(>率が 30%)、色の変化の深さと速度が向上します。ナノ構造の拡散経路が短いため、変色効率がさらに向上します(応答時間>50%)。性能パラメータには、色の変化時間(単斜晶系フォームの場合は数秒から数分、六角形フォームやナノ構造の場合は秒<秒)、透過率の変化(>70%)、可逆性(1000 サイクルで 1000 サイクル>s、減衰<空気または熱にさらされた場合は 5%)が含まれます。

フォトクロミック性能は、透過率試験(UV-Vis 分光計、精度 $\pm 0.1\%$)により照射前後の透過率の変化を記録することにより測定し、CIE 色座標系と組み合わせることで色遷移を定量化しました(誤差<0.01)。分光分析では、吸収ピークの変化(W^{5+} の 600-800nm の吸収ピークなど)をモニターし、変色のメカニズムを明らかにします。光源の強度(>10mW/cm²)と周囲湿度(<50%)を制御して、データの信頼性を確保しました(誤差<5%)。SEM(分解能<1 μ m)および XPS(エネルギー分解能<0.1 eV)は、表面トポグラフィーと化学状態変化の解析に役立ちます。

アプリケーションに関しては、モノクリニック WO_3 は、その安定したフォトクロミック特性により、光記録材料(寿命>1000 倍)などの基本的なフォトクロミックデバイスに適しています。六角形の結晶性およびナノ構造の WO_3 は、高速応答と深い色変化効果により、高効率のスマートウィンドウ(光透過率>70%、省エネ>20%)およびディスプレイ(応答時間<1 秒)に適しています。酸素空孔構造の急速に変化する色は、ダイナミックオプティクス(市場規模>5,000 万ドル/年)での可能性を秘めています。多形状(六角形)、ナノ(厚さ<100nm)、および複合材料(例えば、 WO_3 /グラフェン、効率>20%)を最適化することにより、フォトクロミック特性をさらに改善することができ、スマートマテリアル(成長率>10%/年)の分野での黄色三酸化タングステンの幅広い応用が可能になります。

5.9 黄色三酸化タングステンの電気的性質

黄色三酸化タングステン(WO_3)の電気的特性は、結晶構造、電子構造、および外部条件に密接に関連している機能材料としての黄色三酸化タングステン(WO_3)のコア特性です。典型的な n 型半導体として、黄色三酸化タングステンの電気的特性には、バンドギャップ、導電率、キャリア移動度が含まれ、エレクトロクロミックデバイス(光透過率変化>70%)、ガスセンサー(感度>100)、エネルギー貯蔵材料(比容量>500F / g)での幅広い用途を決定します。

5.9.1 タングステンイエローの半導体特性

タングステンの半導体特性は、そのユニークな電子構造によるもので、導電性、キャリア移動度、バンドギャップの点で優れた特性を示します。タングステンイエローは、n 型半導体、酸素空孔、またはその他の欠陥にドナーエネルギー準位として自由電子を提供し、その導電率に大きく影響します。バンドギャップ範囲が 2.2~2.8 eV で、光電子および電気化学アプリケーションに適したワイドバンドギャップ半導体です。純粋な WO_3 は、室温で 10^{-7} – 10^{-6} S/cm の低

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

導電率であるため、高導電シナリオでの用途は限られています。しかし、酸素空孔構造におけるキサントステン($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)の導電率は、 10^1 - 10^2 S/cm まで大幅に向上させることができるため、導電性電極やセンサーにおいて優れた性能を発揮します(感度>50%向上)。

圧縮強度に対する結晶形の影響は重要です。単斜晶系結晶形(空間群 $\text{P}2_1/\text{n}$)は、間接的なバンドギャップが 2.6~2.8 eV、導電率が約 10^{-7} S/cm、電子移動度が低い($0.1 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)という特徴があります。これは、 WO_6 八面体の傾斜構造が電子散乱を増加させ、キャリア輸送効率を制限するため、絶縁性または低導電率のアプリケーション(絶縁コーティング、抵抗 $>10^3 \Omega \cdot \text{cm}$)に適しているためです。斜方晶型(Pnma)と正方晶型($\text{P}4/\text{mmm}$)は、バンドギャップがわずかに狭く(2.4~2.6 eV)、伝導度が $10^{-6} \sim 10^{-5}$ S/cm、移動度が $1 \sim 10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ です。高い対称性により、電子の散乱が減少し、電子の伝達経路が最適化されるため、中程度の導電性のシナリオ(たとえば、導電率が 10 倍に増加する電極材料>)に適しています。六方晶形($\text{P}6/\text{mmm}$)はバンドギャップが約 2.7 eV、導電率が $10^{-6} \sim 10^{-4}$ S/cm で、その細孔構造が一次元電子輸送を促進し、キャリア再結合率の低下(再結合率<5%)、センサー(応答時間<10 秒)に適しています。酸素空孔構造($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)のバンドギャップは 2.2~2.5 eV、導電率は最大 $10^1 \sim 10^2$ S/cm、移動度は $10 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ です。酸素空孔は浅いドナーエネルギー準位を導入し、自由電子濃度($>10^{18} \text{ cm}^{-3}$)を大幅に増加させ、導電性を大幅に向上させます。これは高性能導電性電極に適しています(導電率>1000 倍以上)。

トポグラフィーが電気的特性に与える影響も同様に重要です。ナノ構造の WO_3 (ナノワイヤ、ナノシート、粒子径 20~200 nm など)は、透過経路が短く(<10 nm)、表面欠陥濃度が高い($>10^{17} \text{ cm}^{-3}$)ため、バルク材料よりも優れています。例えば、ナノワイヤ WO_3 は、ガスセンサーにおいて高い感度(>100)を示します。バルク WO_3 の導電率は理論値($10^{-7} \sim 10^{-6}$ S/cm)に近いですが、キャリアは粒界散乱(移動度 $<1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)によって制限されるため、導電率要件が低いシナリオ(マトリックス材料など)に適しています。ナノ構造の表面効果と欠陥状態は、電気的性能(導電率>100 倍)を大幅に向上させ、高性能デバイスでの使用を促進します。

圧縮強度に対する外部条件の影響は無視できません。温度が導電率に及ぼす影響はアレニウス方程式($\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$)に準拠し、活性化エネルギー(E_a)は約 0.3~0.5 eV であり、導電率は温度の上昇とともに指数関数的に増加します。例えば、単斜晶系 WO_3 の導電率は、 300°C で 10^{-4} S/cm まで高めることができます。雰囲気条件も重要で、還元性雰囲気(例: H_2 , 5%)は酸素空孔の増加(>10 倍)によって導電率を増加させ、酸化性雰囲気(例: O_2 , 21%)は欠陥(>50%)を減らすことでコンダクタンスを低下させます。ドーピング(例えば、 Nb^{5+} , Ti^{4+} , 0.1~1 at%)をドーピン

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

グ)すると、n 型導電率をさらに向上させることができ、追加のドナーエネルギー準位を導入することにより自由電子濃度($>10^{19}\text{cm}^{-3}$)を増加させることにより、導電率を $10^{-3}\sim 10^{-11}\text{S/cm}$ に増加させることができます。これらの条件は、黄色の三酸化タングステンの電気的特性を最適化するための柔軟な手段を提供します(性能 $>30\%$)。

半導体の特性を測定するために、さまざまな方法が用いられています。4プローブ法は、定電流を印加し、電圧降下を測定して接触抵抗の影響を受けないようにすることで、導電率(精度 $\pm 0.1\mu\text{S/cm}$)を決定するために使用されます。ホール効果測定は、磁界強度(0.5T など)でのキャリアタイプ(n 型)と移動度(精度 $\pm 0.1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)を決定するために実行されます。バンドギャップ(例= $1240/\lambda$ 、誤差 0.1eV)は、吸収エッジ解析によって間接的に求められ、タウクマッピングによって精度が向上しました。テストは、データの信頼性を確保するために、制御された環境(温度 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $<50\%$)で実行する必要があります(誤差 $<5\%$)。走査型電子顕微鏡(SEM、分解能 $< 1\mu\text{m}$)と X 線光電子分光法(XPS、エネルギー分解能 $< 0.1\text{eV}$)を使用して、トポグラフィーと欠陥状態の分析を支援しました。

アプリケーションに関しては、単斜晶系 WO_3 の低導電率(10^{-7}S/cm)は、誘電体層(絶縁破壊電圧 $>1\text{MV/cm}$)や絶縁コーティング(抵抗 $>10^6\Omega\cdot\text{cm}$)などの絶縁アプリケーションに適しています。

エネルギー貯蔵電極(比静電容量 $>500\text{F/g}$)などの電極材料には、直交形と正方晶形の適度な導電率($10^{-6}\sim 10^{-5}\text{S/cm}$)が適しています。六角形の結晶形状は、細孔構造と高い導電性($10^{-6}\sim 10^{-4}\text{S/cm}$)により、ガスセンサ(NO_2 検出限界 $<0.1\text{ppm}$)に適しています。酸素空孔構造の高い導電性($10^{-1}\sim 10^2\text{S/cm}$)により、導電性電極(移動度 $>10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の電界効果トランジスタなど)や高効率センサー(感度 >100)に優れています。nano WO_3 (ナノ WO_3)の高い導電性は、エネルギー貯蔵(>1000 サイクル)とセンシング(市場規模 $>$ 年間 1 億ドル)における高性能アプリケーションを推進しています。

5.9.2 タングステンのエレクトロクロミック特性

タングステンイエローのエレクトロクロミック特性は、電界の作用下で淡黄色(または透明)から青、濃い青、さらには紫に変化し、電界が除去された後に元の色に戻すことができます。単斜晶系の結晶形(空間群 $\text{P}2_1/\text{n}$) WO_3 は、電界(1 $\sim$ 3V)を印加すると淡黄色から青色に変化(MxWO_3 が形成され、M は H^+ 、 Li^+ など)し、応答時間は数秒から数分で、イオン拡散(拡散係数 $<10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$)は対称性が低いため遅くなります。直交する結晶形(Pnma)と正方晶の結晶形($\text{P}4/\text{nmm}$)は色の变化が似ていますが、イオン輸送を加速する高い対称性(拡散係数が $>20\%$ 増加)により、応答時間は数秒に短縮されます。六方晶形($\text{P}6/\text{mmm}$)は優れた色変化特性を示し、色は淡黄色から濃い青色に変化し、色変化の深さは大きく(透過率は $<20\%$)、応答時間は 1 $\sim$ 5 秒であり、その細孔構造(細孔サイズ $>1\text{nm}$)はイオンインターカレーション効率を促進しました(インターカレーシ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

オン率は>80%)。酸素空孔構造($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)は、初期色(青紫色)により濃い青色で、電界の作用により青色が濃くなり、応答速度が非常に速く(<1秒)、欠陥状態による伝導率(伝導度> 10^4S/cm)が向上します。ナノ構造(ナノフィルム、ナノシート、厚さ 10~100 nm など)は、拡散経路が短く(<10 nm)、比表面積が大きい(> $50\text{m}^2/\text{g}$)ため、色変化効率が高く、応答時間はわずか<1秒、光透過率は 70~80%変化します。

エレクトロクロミズムのメカニズムは、 $\text{WO}_3 + x\text{M}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{M}_x\text{WO}_3$ (M は H^+ 、 Li^+ 、 Na^+) の可逆反応に基づいています。具体的なプロセスには、1) M^+ を駆動する印加電界と WO_3 格子への電子注入。2) W^{6+} は W^{5+} に減少して色の中心を形成し、600~800nm の可視光の吸収を高め、青色の変化をもたらします。3) 逆電界により、 M^+ と電子が出て元の色に戻ります。六角形の結晶形の細孔構造と酸素空孔の欠陥状態により、 M^+ と電子の輸送が加速され(速度は>30%)、変色の速度と深さが増加します。黄色の三酸化タングステンの n 型半導体特性は、電子輸送チャネル(移動度> $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)を提供し、酸素空孔によって導入される浅いドナーエネルギーレベル(> 10^{18}cm^{-3})は導電性を高め(>伝導率 100 倍)、色変化特性をさらに最適化します。ナノ構造の短い拡散経路と表面欠陥(濃度> 10^{17}cm^{-3})により、イオンインターカレーション効率が大幅に向上します(>50%)。

エレクトロクロミック性能の主なパラメータには、色変化効率(CE)、サイクリング安定性、透過率変動などがあります。色変化効率は、電荷密度($\text{CE} = \Delta\text{OD}/Q$)に対する光学密度の変化の比として定義され、単斜晶系は約 30~50 cm^2/C 、六角形およびナノ構造は最大 80~100 cm^2/C で、電荷利用率が高いことを示しています。サイクル安定性に関しては、単斜晶系結晶形態は>1000 サイクル(減衰<5%)に耐えることができ、ナノ構造は高い構造安定性により 5000 サイクル(減衰<3%)に耐えることができます。透過率の変化は、スマートウィンドウのニーズ(透過率の変化>70%)を満たすために、最初の 70~80%(透明)から 10~20%(青)に減少します。これらのパラメータは、結晶形態と形態を最適化することでさらに改善できます($\text{CE} > 20\%$)。

圧縮強度に対する外部条件の影響は重要です。電解質の種類は色の変化特性に影響を与え、 H^+ ベースの電解質(H_2SO_4 、0.1 M など)は高いイオン移動度(> $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)の影響を受けます。s)急速な変色(応答時間<1秒)が、長期安定性が悪い(500 サイクル<)。 Li^+ ベースの電解質(LiClO_4 、1 M など)は、色の変化が遅い(応答時間 1~5 秒)が、耐久性が高い(>5000 サイクル)。電圧範囲は 1~3V で、過電圧(>3V)は変色を加速させる(時間>50%)が、格子損傷を引き起こす可能性があります(安定性の低下>10%)。温度上昇(例:60°C)はイオン拡散率の増加(>30%)により応答時間を短縮しますが、高温(>100°C)は電解液の分解を引き起こす可能性があり、動作温度(<80°C)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

を制御する必要があります。これらの条件を最適化することで、色替え性能を大幅に向上させることができます(効率>効率が 20%向上)。

エレクトロクロミック特性は、さまざまな方法で測定されます。透過率試験は、紫外可視分光器による電圧印加前後の透過率の変化(波長精度 $\pm 1\text{nm}$)を記録し、変色の深さを定量化しました(誤差 0.1%)。サイクリックボルタンメトリー(CV)を使用して、イオンインターカレーション効率を反映した電荷注入/放出容量(精度 $\pm 0.1\text{ mC/cm}^2$)を決定しました。分光分析では、吸収ピーク(W^{5+} の 650nm ピークなど)の変化をモニターし、色の変化のメカニズムを明らかにします。試験は、制御された環境(湿度 50%、温度 $25\pm 1^\circ\text{C}$)で実施され、SEM(分解能 $< 1\mu\text{m}$)および XPS(エネルギー分解能 $< 0.1\text{ eV}$)と組み合わせてトポグラフィーと化学状態を分析し、データの信頼性を確保しました(誤差 $< 5\%$)。

アプリケーションに関しては、モノクリニック WO_3 は、その安定したエレクトロクロミック特性により、光スイッチ(寿命 > 1000 サイクル)などの基本的なエレクトロクロミックデバイスに適しています。六方晶質およびナノ構造の WO_3 は、高速応答時間(< 1 秒)と高い色変化効率($80\sim 100\text{cm}^2/\text{C}$)により、高効率スマートウィンドウ(省エネ、光透過率変化 $> 70\%$)やディスプレイ(< 1 秒)に適しています。酸素空孔構造の急速に変化する色は、ダイナミックオプティクス(市場規模 $> 5,000$ 万ドル/年)での可能性を秘めています。多形形状(六角形)、ナノ(厚さ $< 100\text{nm}$)、および複合材料(例えば、 $\text{WO}_3/\text{グラフェン}$ 、20%効率向上)を最適化することにより、エレクトロクロミック特性をさらに改善し、スマートマテリアルの分野で黄色三酸化タングステンを広く使用することができます(市場成長率 $> 10\%$ /年)。

5.10 黄色三酸化タングステンの熱的性質

黄色三酸化タングステン(WO_3 、黄色三酸化タングステン)の熱安定性は、高温で結晶構造と化学組成を維持する能力を指し、これは結晶形態、酸素含有量、形態および外部条件に密接に関連している機能材料としての黄色三酸化タングステンの重要な性能です。タングステンの熱安定性は、高温セラミックス(耐熱性 $> 1000^\circ\text{C}$)、触媒(変換 $> 90\%$)、エレクトロクロミックデバイス(> 1000 サイクル)、センサー(50 時間安定性)の分野での適合性を決定します。異なる結晶形態の熱安定性範囲、相転移挙動、および分解特性は異なり、熱分析と in-situ 特性評価は、これらの熱挙動に関する洞察を提供し、高温アプリケーションのガイダンスを提供することができます。

単斜晶系タングステン(空間群 $\text{P2}_1/\text{n}$)は、 WO_3 の最も一般的な構造であり、優れた熱安定性を示します。室温から 330°C の範囲では、単斜晶系の結晶形は非常に安定しており、融点は最大 1473°C です。 330°C を超えると、単斜晶系の結晶形は徐々に斜方晶形(Pnma)に変化し、 740°C を超えるとさらに正方晶形(P4/nmm)に変化しますが、化学組成(WO_3)は変わりません。例えば、単斜晶系 WO_3 は、 500°C の空气中で数時間焼成されるため、結晶構造や化学的性質はそのまま残る(質量損失 0.1%)ため、高温セラミックス(硬度 $> 600\text{MPa}$)に適しています。斜方晶型は $330\sim$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

740°C で安定しており、正方晶型は 740~1473°C で安定ですが、これらの高温相は準安定であり、330°C 未満に冷却すると単斜晶系に戻ります。例えば、斜方晶形態の WO_3 は、600°C の酸化雰囲気中で安定であり、高温酸化環境下での触媒担体に適しています(>90%への変換)。六方晶形(P6/mmm)は 200~600°C で安定しており、細孔構造は 600°C を超えると崩壊しやすく、単斜晶系の結晶形に変化します。例えば、六角形の WO_3 は、400°C では熱水生成物中で安定ですが、800°C での焼成後には完全に単斜晶系に変化するため、高温での用途は限られています。

酸素空孔構造($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)は熱安定性が低く、300~500°C で安定しているため、それを超えると WO_3 に酸化したり、還元雰囲気中で WO_2 または金属 W に分解されたりします。例えば、 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ は 400°C の H_2 雰囲気中で WO_2 に変換されますが、性能を維持するためには雰囲気を厳密に制御する必要があります。

圧縮強度に対する外部条件の影響は重要です。酸化性雰囲気(例えば、 O_2 、21%濃度)では、 WO_3 を融点(1473°C)まで安定化させることができ、酸素空孔構造(例えば、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$)を WO_3 (酸化率>95%)に酸化し、熱安定性を向上させることができます。還元雰囲気(H_2 、5%濃度など)下では、 WO_3 の安定性が低下し、酸素損失は 400~600°C で始まり、金属 W は 1000~1200°C で完全に金属 W(還元率>90%)に還元されるため、高温還元環境は避ける必要があります。温度の上昇と立ち下りの速度は相変態の挙動に影響を与え、急激な温度上昇(>10°C/分)は、運動ヒステリシスによる相転移または分解(遅延>50°C)を遅らせる可能性があり、昇温速度(<5°C/分)を最適化する必要があります。圧縮強度に対する形態の影響は無視できず、ナノ構造(ナノ粒子、粒子サイズ 20~200nm など)は、表面エネルギー(>10%)と表面欠陥(>10¹⁷cm⁻³)が高く、バルク体よりも熱安定性が低いため、低温(500°C など)で粒子成長または相変態(>粒径 50%)が発生しやすくなります。例えば、ナノ WO_3 は 600°C で単斜系に変わることがありますが、バルク WO_3 はより高い温度(>1000°C)まで安定することがあります。

熱安定性の測定には、さまざまな補完的な方法が使用されます。熱重量分析(TGA)は、質量変化(精度±0.01mg)をモニタリングすることで分解温度を判定し、酸化反応や還元反応(質量損失<0.1%)の評価に適しています。示差走査熱量測定(DSC)は、相変化の吸熱/発熱ピーク(±0.1 J/g の精度)を検出し、結晶転移温度(330°C の単斜晶系から直交する遷移など)を正確に特定できます。高温 X 線回折(XRD、分解能 0.01°±)は、結晶形の遷移をリアルタイムで追跡し、格子パラメータの変化(誤差<0.1%)のデータを提供します。これらの方法は、制御された雰囲気(O_2 または N_2 の流れ、< 1 ppm の不純物)と温度(精度±1°C)で実行され、SEM(分解能<1 μm)と組み合わせてトポグラフィーの変化を分析し、データの信頼性を確保します(誤差<5%)。

熱安定性のメカニズムは、 WO_6 八面体の同角接続と結晶格子の固有安定性に由来します。W-O 結合の高い結合エネルギー(約 600~700 kJ/mol)は、高温での構造的完全性を提供し、酸化性雰囲気中で WO_3 を 1473°C に耐性のあるものにします。酸素飽和 WO_3 (単斜晶系結晶形など)は、高

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

い結合密度(>95%)により優れた熱安定性を示しますが、酸素空位構造($W_{18}O_{49}$ など)は、結合密度の低下(<90%)により分解または酸化されやすくなります。相転移は熱振動によって駆動され、八面体再配列は結晶転移(例:330°C 単斜晶系-直交)をもたらしますが、化学組成は変化しません。ナノ構造の表面効果により、格子安定性が低下し(相転移温度の低下>50°C)、コンパウンド(WO_3 /グラフェンなど)による熱安定性を 20%向上させる必要があります。

5.10.2 タングステンの熱膨張特性

黄色の三酸化タングステンの熱膨張特性は、温度上昇による体積または長さの変化を反映する熱膨張係数(CTE、単位: K^{-1})によって特徴付けられます。この性能は、結晶構造、W-O 結合の結合特性、形態、および外部条件に密接に関連しており、高温セラミックス(耐熱性>>1000°C)、エレクトロクロミックデバイス(1000 サイクル)、センサー(50 時間>安定性)、精密光学系(変形<0.1%)の分野での黄色三酸化タングステンの適用に直接影響します。熱膨張特性の違いは、結晶形状、細孔構造、欠陥状態の対称性によるもので、その高い温度安定性(変形低減>20%)とアプリケーション性能は、正確な測定とメカニズム解析によって最適化できます。

異なる結晶形態のタングステンの熱膨張係数は有意な差を示した。単斜晶系結晶形(空間群 $P2_1/n$)の線形 CTE は、20~300°C で $8 \sim 12 \times 10^{-6} K^{-1}$ であり、 WO_6 八面体の傾きによる異方性膨張は、a 軸で約 $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、b 軸で $9 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、c 軸で $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ です。この異方性により、精密デバイスでは指向性熱応力(応力<50MPa)を考慮する必要があります。直交結晶形($Pnma$)は、330~740°C で $7 \sim 10 \times 10^{-6} K^{-1}$ の CTE を持ち、740~1473°C で $6 \sim 9 \times 10^{-6} K^{-1}$ の正方晶形($P4/nmm$)を持ち、対称性が高く、より均一な膨張とわずかに大きい c 軸膨張(約 $10 \times 10^{-6} K^{-1}$)であるため、高温安定アプリケーション(例: $10^{-6} K^{-1}$)に適しています。電極材料、1000 サイクル>s)。

六方晶形($P6/mmm$)は、CTE が $10 \sim 14 \times 10^{-6} K^{-1}$ と高く、細孔構造の密度が低下し、熱振動効果が増幅されますが、高温(>600°C)では細孔崩壊を起こしやすく、その適用は限られています。酸素空孔構造($W_{18}O_{49}$ など)の CTE は $15 \times 10^{-6} K^{-1}$ に達する可能性があり、欠陥は W-O 結合の密度を低下させ、格子の剛性を弱め、大幅な膨張につながるため、高熱応力(応力>100MPa)のシーンを回避する必要があります。

圧縮強度に対する結晶形態の影響は、構造特性によるものです。単斜晶系の対称性が低いと異方性膨張が生じ、W-O 結合の剛性が高い(結合エネルギー600~700 kJ/mol)ため、膨張振幅(< $12 \times 10^{-6} K^{-1}$)が制限されます。直交および正方晶形の対称性が高いため、熱振動エネルギーが分散し、CTE が低く($6 \sim 10 \times 10^{-6} K^{-1}$)、均一に膨張するため、精密な高温デバイスに適しています(変形<0.1%)。六角形の細孔構造は格子密度を減少させ(約 $6.5 \sim 7 g/cm^3$)、熱振動により膨張係数が増加します(> $10 \times 10^{-6} K^{-1}$)が、高温での細孔崩壊は構造破壊を引き起こす可能性があります。酸素空位構造(紫色の酸化タングステンなど)は、欠陥、大幅な熱膨張($15 \times 10^{-6} K^{-1}$)により W-O 結合密度が低下し(<90%)、高温用途では厳密に制御された条件(温度<500°C)が必要です。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

圧縮強度に対する外部条件の影響は無視できません。温度範囲は重要であり、相転移点の近く(例えば、直交する単斜晶→直交する→クワッド)330°Cの単斜晶系) CTE が急激になる(>20%増減する)ことがあります、結晶転移により体積変化(約 0.5~1%)が発生する可能性があります。形態は圧縮強度に大きく影響し、ナノ構造(ナノ粒子、粒子サイズ 20~200nm など)の CTE は、表面効果と高い表面エネルギー(>10%)により、バルク体の CTE よりも 10~15%高くなっています(例:ナノ WO₃CTE は 13~16×10⁻⁶K⁻¹に達することがあります)。不純物やドーピング(例:Na⁺ 0.1~1 at%のドーピング)は、W-O 結合の強度を変化させることで膨潤挙動に影響を与えます(結合エネルギーを>5%削減)ため、不純物含有量(<50ppm)を制御する必要があります。これらの条件を最適化することで、熱膨張性能を効果的に調整できます(CTE>10%)。

熱膨張係数は、さまざまな方法で測定されます。高温 X 線回折(XRD、分解能±0.01°)は、格子パラメータを温度 K⁻¹の関数として測定することにより、CTE($\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T)$)を±0.1 × 10⁻⁶の精度で計算し、異方性膨張に適しています。熱機械分析(TMA)は、バルクフィルムと薄膜(厚さ>1 μm)のサンプル長の変化(±0.1 μm の精度)を直接測定します。膨張計は、ブロックの体積膨張(精度±0.01%)を記録し、大きなサンプル(>10mm)に適しています。試験は、制御された雰囲気(N₂または O₂、不純物<1 ppm)と温度(精度±1°C)で実施され、SEM(分解能<1 μm)と組み合わせてトポグラフィーの変化を分析し、データの信頼性(誤差<5%)を確保しました。

熱膨張のメカニズムは、W-O ボンドの熱振動と格子構造の変化に起因します。温度の上昇により、W-O 結合の長さがわずかに増加し(約 0.001–0.002 Å/100°C)、熱振動の増加により格子が膨張します。対称性の高い結晶形(直交、正方晶など)は、振動エネルギーを均一に分配することで CTE(<10 × 10⁻⁶ K⁻¹)を減少させ、細孔構造(六角形)と酸素空孔は振動効果を増幅して CTE(>10 × 10⁻⁶ K⁻¹)を増加させます。相転移(例えば、単斜晶系→直交)は、体積のわずかな増加(0.5~1%)を伴う八面体再配列を誘発し、一過性の異常(CTE の>20%の増加)をもたらす。ナノ構造の表面効果は、粒界振動を増加させることで CTE をわずかに増加させ(>10%)、コンパウンド(WO₃/SiO₂など)により熱膨張性能を最適化する必要があります(CTE>15%減少)。

5.11 黄色三酸化タングステンのガス感受性

タングステンイエロー(WO₃、イエロー三酸化タングステン)のガス感度は、特定のガス環境で電氣的または光学的特性の可逆的な変化を受ける能力を指し、ガスセンサーの分野で重要な材料となっています。ガス感度は、結晶構造、表面特性、比表面積、電子状態と密接に関連しており、環境モニタリング(NO₂検出限界<0.1ppm)、産業安全(H₂検出感度>100)、健康診断(NH₃検出限界<1ppm)における黄色三酸化タングステンの適用電位を決定します。n 型半導体として、黄色の三酸化タングステンは、表面ガス吸着による酸化性ガス(NO₂、O₃など)と還元ガス

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(H₂、CO など)に対して異なる応答特性を示します。

黄色の三酸化タングステンのガス検出特性は、結晶形態、形態、および欠陥状態によって異なります。単斜晶系結晶形(空間群 P2₁/n)は、表面に酸化性ガスを吸着した後、伝導性が著しく低下(>50%)するが、還元性ガス(H₂、CO など)に対する応答が弱い(感度<10)ため、酸化性ガス(NO₂、O₃など)に対して高い感度を示します。六方晶形(P6/mmm)は、その細孔構造と高い比表面積(10～30m²/g)により、様々なガス(NO₂、NH₃、H₂S など)に対して高い感度(S≈50～200)を示し、気孔はガス分子の拡散・吸着を促進します(吸着率>80%)。酸素空孔構造(W₁₈O₄₉など)は、欠陥状態や界面活性部位(>10¹⁷cm⁻³)が多いため、還元ガス(H₂、CO など)に対する応答が著しく増加し、感度は純粋な WO₃の 10～100 倍に達することができるため、低濃度ガス検出(<1ppm)に適しています。ナノ構造(ナノワイヤ、ナノシート、粒子サイズ 20～200nm など)は、超高比表面積(30～60m²/g)、短いキャリア輸送経路(<10nm)、短い応答時間(<10 秒)、および高感度(S>100)により、高性能センサーに優れています。

黄色の三酸化タングステンのガス感受性応答は、表面上のガスの吸着によって誘発される電気的变化に基づいています。酸化性ガス(NO₂など)が WO₃の表面に吸着し、自由電子を捕捉して NO₂⁻を生成すると、n 型半導体の伝導帯電子が枯渇し、導電率が低下します(>50%)。反応は、NO₂ + e⁻ → NO₂⁻です。還元性ガス(H₂など)は、表面に吸着した酸素種(O⁻または O²⁻)と反応して電子を格子に戻し、導電率を増加させます(>100%)。反応は、H₂ + O⁻ → H₂O + e⁻です。六角形の細孔構造(細孔サイズ>1 nm)により、より多くの吸着部位が提供され(>30%増加)、酸素空孔の欠陥状態(>10¹⁸cm⁻³)により、表面活性が向上し、ガス感度が大幅に向上します(感度>50%)。ナノ構造の短い拡散経路と表面欠陥は、ガス分子と電子との相互作用をさらに加速します(反応速度>20%増加します)。単斜晶系の比表面積が小さく(2～10 m²/g)、吸着部位が限られているため、還元ガス(S<20)に対する応答が制限されます。

ガス検出性能の主要なパラメータには、感度、応答時間、および動作温度が含まれます。感度(S)は、酸化性ガスの R_a/R₀(空気中の抵抗/目標ガス中の抵抗)、または還元ガスの R₀/R_aと定義されます。単斜晶系結晶形態の NO₂に対する感度は 5～20 であり、六角形の結晶形態とナノ構造は 50～200 に達することができ、優れたガス選択性を示します。応答時間に関しては、単斜晶系の結晶形は、イオンと電子の拡散が遅いため 10 ～ 60 秒です(拡散係数 <10⁻¹³ cm²/s)。ナノ構造と酸素空孔構造の応答時間は、経路が短く、表面活性が高い(拡散係数が>50%)ため、<10 秒です。動作温度は通常 200～400°C で、酸素空孔構造(W₁₈O₄₉など)は、低温(100～200°C)で

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

効率的に動作し、エネルギー消費(<1mW/cm²)を削減できます。これらのパラメータは、結晶形態と形態を最適化することでさらに改善できます(感度>30%)。

圧縮強度に対する外部条件の影響は重要です。温度が重要で、高温(200~400°C)はガスの吸着と反応速度(>50%)を高め、感度を高めますが、過度の温度(>500°C)は、表面の酸素吸着が減少するため、選択性(>20%)を低下させる可能性があります。水蒸気(湿度>50%)は吸着部位を争い、感度を低下させ(>30%)、低湿度環境での動作(<30%)、または表面改質(疎水性コーティングなど)による改善を行います。ドーピング(例えば、Au、Pt、0.1~1wt%)をドーピングすると、触媒効果により H₂および CO(感度>100%)が大幅に改善され、例えば、Pt ドープされた WO₃の H₂で H₂の検出限界を<0.1ppm にすることができます。これらの条件を最適化することで、ガス検出性能を大幅に向上させることができます(応答時間>20%)。

ガス感度は、主に電気的および光学的テストによって測定されます。導電率試験は、吸着前後のガスの抵抗変化を記録するために 4 プローブ法(精度±0.1μS/cm)を使用し、感度を計算します($S = R_a/R_0$ または R_0/R_a 誤差<5%)。動的応答テストは、応答と回復時間(精度±0.1 秒)を監視し、ガス濃度(<ppm 偏差)と温度(±1°C)を制御します。光学式ガスセンサーには、光学特性の変化(NO₂吸着後 650nm の吸収ピークの増強など)を解析するための UV-Vis 分光法(波長精度±1nm)が適しています。試験は、安定した雰囲気(N₂または空気、不純物<1 ppm)と湿度(<30%)で実施され、SEM(分解能<1 μm)と XPS(エネルギー分解能<0.1 eV)を組み合わせることで表面のトポグラフィと化学状態を分析し、データの信頼性(誤差<5%)を確保しました。

タングステンのガス感度は、ガスセンサーに広く使用されています。NO₂に対する感度が高い($S \approx 10-20$ 、検出限界 10ppm)ため、単斜晶系 WO₃は空気質センサーなどの環境モニタリングに使用されます(NO₂除去率>90%)。六方晶質ナノワイヤは、比表面積が広く(>30m²/g)、産業排出ガスモニタリング(感度 100<<)>高速応答(10 秒)により、NH₃検出(検出限界 1ppm)に優れています。酸素空孔構造(W₁₈O₄₉など)は、H₂や CO に対して高感度($S > 100$)であるため、産業安全(応答時間<5 秒)のための可燃性ガス検出(H₂検出限界<0.1ppm)に適しています。

5.12 黄色-タングステン酸化還元反応

タングステンイエロー(WO₃、イエロー三酸化タングステン)は重要な遷移金属酸化物であり、その酸化還元反応特性はタングステン(+6、+5、+4、0)の多価性と結晶構造の多様性によるものです。これらの反応は、触媒作用(変換>90%)、エネルギー貯蔵(比静電容量>500 F/g)、ガスセンサー(感度>100)、湿式製錬(タングステン回収>95%)で幅広い用途があります。酸化還元反応は、結晶形態、形態、反応条件に応じて、WO₃を低原子価化合物(W₁₈O₄₉、WO₂、金属 W など)に還元するか、低原子価の酸化タングステンを WO₃に酸化します。以下は、黄色三酸化タングステンの酸化還元反応の段落レビューですが、反応の種類、メカニズム、結晶形態と形態の影響、条件付き効果、測定方法、および応用例をカバーし、平易ですが専門的な言葉で。

黄色三酸化タングステンの酸化還元反応には、主に酸化反応(WO₃が還元される)と還元反応(低

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

原子価のタングステンが酸化される)が含まれ、これらはガス、液体、または電気化学環境で発生する可能性があります。気相還元では、 WO_3 は還元雰囲気(H_2 、 CO など)で酸素を失い、原子価化合物を形成します。例えば、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ で WO_3 を H_2 中で WO_2 に変換(変換率 $>90\%$)すると、 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ でさらに金属 W を生成することができます。液相還元では、強力な還元剤(NaBH_4 など)が WO_3 を $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ に変換し、 0.1 M NaBH_4 溶液中で室温で攪拌すると、収率は $>85\%$ です。エレクトロケミカルリダクションは、エレクトロクロミックデバイスで一般的に使用され、電子とイオン(H^+ など)に印加電場を注入して M_xWO_3 (H_xWO_3 など、透過率を $<20\%$)を形成します。逆に、低原子価タングステン($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)は、酸化性雰囲気(O_2 、 $300\sim 500^\circ\text{C}$ など)または酸化剤(H_2O_2 、 $50\sim 100^\circ\text{C}$ など)で 95% 以上の転化率で WO_3 に酸化されます。

反応メカニズムは、タングステンの酸化状態の変化と格子酸素の増減に基づいています。還元反応では、還元剤(H_2 など)が WO_3 の表面に吸着し、格子状酸素と反応して H_2O を形成し、酸素空孔($>10^{18}\text{cm}^{-3}$)が残り、これが W^{5+} ($\text{W}_{18}\text{O}_{42}$ など)または W^{4+} (WO_2 など)に還元されます。電気化学的還元では、電子と M^+ (H^+ など)が結晶格子に注入されて色中心($600\sim 800\text{ nm}$ の吸収)を形成し、色が変化します。酸化反応では、 O_2 が酸素空孔を満たし、 W^{5+} または W^{4+} が W^{6+} に酸化され、 WO_3 構造が回復します。 W-O 結合の高い結合エネルギー($600\sim 700\text{ kJ/mol}$)により、高温または強力な試薬で反応を駆動でき、酸素空孔により活性化エネルギーが減少($>30\%$)し、反応が加速されます。六方晶形の細孔構造(細孔径 $>1\text{ nm}$)はガス/イオンの拡散を促進し(速度増加 $>50\%$)、欠陥状態は電子移動を促進します($>50\%$ 増加)。

結晶の形態と形態は、反応速度と生成物に大きく影響します。単斜晶系結晶形($\text{P2}_1/\text{n}$)は、そのコンパクトな構造(密度 $\approx 7.16\text{ g/cm}^3$)により拡散を制限し、反応速度が遅くなります(たとえば、 WO_2 は 500°C H_2 で生成され、転化率は $<80\%$)。六方晶形($\text{P6}/\text{mmm}$)(比表面積 $10\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$)の細孔構造は、 400°C H_2 で $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (変換 $>90\%$)の形成などの反応をわずか $1\sim 5$ 秒で加速します。酸素空孔構造($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)は、不良状態($>10^{18}\text{cm}^{-3}$)による活性化エネルギーを減らし、反応が速くなります(たとえば、 300°C の空气中で WO_3 に酸化され、効率は $>95\%$)。ナノ構造(粒子径 $20\sim 200\text{ nm}$)は、比表面積($30\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$)と表面欠陥($>10^{17}\text{cm}^{-3}$)により、反応速度が2倍以上になります。たとえば、電気化学的色の变化時間は $1\text{ 秒}<$ 。

反作用条件は、圧縮強度の影響の鍵となります。温度上昇は反応を加速します: WO_2 は気相還元によって $400\sim 600^\circ\text{C}$ で生成され、金属 W は $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ で生成されます。酸化は $300\sim$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

500°C で最も効果的です。最大効率(90%>収率)を得るには、液体を 50~100°C にする必要があります。還元性雰囲気(H₂など)は WO₃還元を促進し、酸化性雰囲気(O₂など)は酸化を促進し、不活性雰囲気(N₂など)は反応を遅くします(速度低下>50%)。高濃度の試薬(例:1 M NaBH₄または 30% H₂O₂)または電位が 1~3 V の場合、反応速度は増加します(> 100%)が、電位が高すぎる(>3 V)と構造が損傷する可能性があります(安定性>10%)。ナノ構造の反応速度は速く(100%増加)、Pt または Au のドーピング(0.1~1 wt%)は触媒効果(> 30%)を通じて効率を高めます。

酸化還元反応の特性評価には、データの精度を確保するためにさまざまな方法が使用されています(誤差<5%)。化学分析は、秤量(精度 0.01mg)±変換を計算し、ICP-MS(精度 0.1ppm)±タングステン酸化状態を決定することによって実行しました。W⁶⁺/W⁵⁺比の解析には XPS(エネルギー分解能<0.1 eV)を使用し、色中心吸収の検出には UV-Vis 分光法(波長精度±1 nm)を使用しました。XRD(分解能±0.01°)と SEM(分解能<1μm)を用いて、結晶形態と形態変化を解析しました。電気化学測定には、CV(精度±0.1 mV)および EIS(分解能 0.1 Ω) 、in-situ 高温 XRD、および赤外分光法(分解能± 1 cm⁻¹)が含まれ、反応プロセスをリアルタイムで監視します。この試験では、温度(±1°C)、雰囲気(不純物<1ppm)、湿度(<30%)を制御する必要があります。

黄色三酸化タングステンの酸化還元反応は、多くの分野で重要な用途があります。触媒作用では、W₁₈O₄₉は、W⁶⁺↔W⁵⁺サイクルを通じて CO 酸化(変換率>90%)を触媒し、排ガス浄化(市場規模>10 万ドル/年)を行います。電気化学反応により M_xWO₃が生成され、スマートウィンドウ(透過率>70%変化)やスーパーキャパシタ(比容量>500 F/g、5000 サイクル>)で使用されます。このセンサは、NO₂ WO₃ と <0.1 ppm の検出限界により、導電率 (感度 >100) を低減します。湿式製錬では、WO₃は WO₄²⁻に酸化され、タングステン回収率は>95%です。光触媒は酸化還元により活性サイトを生成し、水素製造効率は>1mmol/h · g です。

黄色の三酸化タングステンの酸化還元反応は、その化学活性の中核であり、六方晶の結晶形態とナノ構造は、細孔チャネルと高い比表面積(>30m²/g)により反応を加速(>100%増加)し、活性化エネルギーは酸素空孔によって減少します(>30%減少)。温度(300~600°C)、雰囲気(H₂/O₂)、

電圧(1~3 V)、ドーピング(Pt、Au)は、主要な調節要因です。将来的には、複合材料(WO₃/グラフェンなど、最大>最大 50%の効率向上)、低温反応(<100°C)、および in-situ 特性評価(時間分解能<1 ms)をさらに最適化して、触媒、エネルギー貯蔵、およびセンサーへの応用を促進することができます。

5.13 黄色三酸化タングステンの酸塩基反応

両性酸化物として、黄色三酸化タングステンは酸性環境とアルカリ性環境で異なる化学的挙動を示し、その酸塩基反応特性は結晶構造、表面特性および反応条件と密接に関連しています。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

この両性の特性により、タングステン抽出、触媒調製、および材料安定性研究の分野で重要な用途となっています。 WO_3 は酸性環境でゆっくりと反応し、通常は不溶性のタングステン酸を生成しますが、アルカリ性環境では容易に溶解して可溶性タングステン酸を形成します。酸塩基反応機構、結晶形の影響、条件付き効果を解析することで、それらの化学的性質や産業応用の最適化を図ることができます。

タングステンは酸性環境での反応性が低く、強い化学的安定性を示します。弱酸(CH_3COOH 、 $\text{pH}\approx 2.5$ など)では、 WO_3 は W-O 結合(結合エネルギー $600\sim 700\text{ kJ/mol}$)による弱酸による H^+ 攻撃に対する高い耐性があるため、ほとんど反応性はありません(溶解度 $<0.01\text{ g/L}$)。強酸(HCl 、 H_2SO_4 、 6 M など)では、 WO_3 はゆっくりと反応して不溶性タングステン酸(H_2WO_4)を形成します。反応は $\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4$ であり、 H_2WO_4 は溶解度が低く($0.1\sim 0.5\text{ g/L}$)、沈殿物としてしばしば存在していました。例えば、 WO_3 は 6 M HCl 中で 80°C で数時間加熱され、少量の W_2WO_4 沈殿物に溶解します(溶解度 $<5\%$)。反応機構は、 H^+ が WO_3 表面の W-O 結合を攻撃し、八面体構造を破壊して H_2WO_4 を形成するというものですが、単斜晶系の密な格子(密度 $\approx 7.16\text{ g/cm}^3$)により、 H^+ のさらなる浸透が制限され、反応速度が遅くなります(速度 $<0.1\text{ mg/min}$)。この特性により、 WO_3 は酸性環境での安定性試験において価値があります(耐食性 $>80\%$)。

黄色の三酸化タングステンは、アルカリ性環境での反応性が高く、強アルカリ(NaOH 、 KOH など)と反応して可溶性タングステン酸を形成することが容易であり、反応は迅速かつ徹底的です。反応は、 $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ で可溶性 WO_4^{2-} イオンを生成しました(溶解度 $>100\text{ g/L}$)。例えば、 $10\%\text{ NaOH}$ 溶液(約 2.5 M)で数時間煮沸した WO_3 は、完全に溶解し(溶解度 $>95\%$)、透明な Na_2WO_4 溶液が得られます。反応機構は、 OH^- が W-O 結合を切断し、 WO_6 八面体を解離させて WO_4^{2-} を形成することを含み、反応速度はアルカリ濃度と温度とともに大幅に増加します(速度増加 $>50\%$)。高濃度の塩基($>5\text{ M}$)および高温($>100^\circ\text{C}$)では、反応は数分(溶解時間 $<10\text{ 分}$)で完了します。この特性は、タングステンの湿式製錬抽出(回収 $>95\%$)および触媒前駆体調製に広く使用されています。

タングステンの結晶形態と形態は、圧縮強度に大きな影響を与えます。密集した三次元ネットワーク構造(多孔性 $<5\%$)により、単斜晶系結晶形($\text{P}2_1/\text{n}$)は、表面に露出する W-O 結合が少なく、酸塩基反応速度が遅くなります(溶解度の低下 $>30\%$)。六方晶形($\text{P}6/\text{mmm}$)の細孔構造(細孔サイズ $>1\text{ nm}$)は、表面露光面積(比表面積 $10\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$)を増加させ、アルカリ溶解度を有意に増加させ(溶解度 $>50\%$)、酸性環境での反応速度をわずかに増加させました($>20\%$)。酸素空孔構造($\text{W}_{18}\text{O}_{47}$ など)は、欠陥状態により格子安定性(結合密度 $<90\%$)を弱め、酸塩基反応速度をさらに加速($>40\%$)します。ナノ構造(ナノ粒子、ナノシート、粒子サイズ $20\sim 200\text{ nm}$ など)は、比表面積が高く($30\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$)、表面活性部位が多い($>10^{17}\text{ cm}^{-3}$)ため、酸塩基反応速度が有意に高くなります($>100^\circ\text{C}$)、例えば、 nanoWO_3 は 1 M NaOH に数分で完全に溶解できます(溶解時間 $<5\text{ 分}$)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

反作用条件は、圧縮強度の影響にとって非常に重要です。温度上昇により酸塩基反応が著しく促進され、酸性環境下での 80°C での溶解速度は 25°C での溶解速度よりも>50%高かった。アルカリ性環境では、100°C での反応速度は 60°C での反応速度の 2~3 倍(100>速度増加)です。

酸または塩基の濃度は圧縮強度に大きく影響し、高濃度の酸(例:6 M HCl)または塩基(例:5 M NaOH)は、 H^+ または OH^- の化学ポテンシャルを増加させることにより、溶解度(>80%)と反応速度(>100%)を増加させます。また、攪拌速度(>200rpm)と粒径(<200nm)により、物質移動が促進され、反応がさらに加速されました(>30%)。これらの条件を最適化することで、反応の効率を大幅に向上させることができます(溶解度>95%)。

酸塩基反応特性の測定は、主に化学的および物理的分析によって行われます。溶解速度(mg/min)は、酸性/アルカリ溶液中の WO_3 サンプルの質量損失を ± 0.01 mg の精度で秤量することによって計算しました。紫外可視分光法(UV-Vis、波長精度 ± 1 nm)は、溶液中の WO_4^{2-} の特性吸収ピーク(例:250 nm)をモニターし、タングステン酸濃度(誤差<1%)を定量化します。X 線回折(XRD、分解能 $\pm 0.01^\circ$)と走査型電子顕微鏡(SEM、分解能<1 μ m)を用いて、反応前後の結晶形態や形態の変化を解析し、反応メカニズムを明らかにしました。この試験は、データの信頼性(誤差<5%)を確保するために、制御された温度($\pm 1^\circ C$)と濃度(± 0.1 M)で実施されました。

WO_3 の酸塩基反応機構は、W-O 結合の化学的安定性と H^+ または OH^- との相互作用に基づいています。酸性環境では、 H^+ は表面の W-O 結合を攻撃し、 WO_6 八面体を徐々に解離させて不溶性の H_2WO_4 を形成し、反応は結晶格子のコンパクトさ(拡散速度<10 $^{-14}$ cm ^{2} /s)によって制限されます。アルカリ性環境では、 OH^- は求核攻撃によって W-O 結合を急速に切断し、四面体の WO_4^{2-} を形成し、反応速度は OH^- 濃度と温度(活性化エネルギー $\sim 50 \sim 70$ kJ/mol)によって制御されます。ナノ構造と高い比表面積は、反応部位(10 ^{17} cm $^{-3}$)を増やすことにより、反応の活性化エネルギー(>>20%)を大幅に減少させ、溶解プロセスを加速します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO_3) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO_3 is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen ($>650^\circ\text{C}$) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO_3 content (wt%)	≥ 99.95
Impurities (wt% , max.)	$\text{Fe} \leq 0.0010$, $\text{Mo} \leq 0.0020$, $\text{Si} \leq 0.0010$, $\text{Al} \leq 0.0005$, $\text{Ca} \leq 0.0010$, $\text{Mg} \leq 0.0005$, $\text{K} \leq 0.0010$, $\text{Na} \leq 0.0010$, $\text{S} \leq 0.0005$, $\text{P} \leq 0.0005$
Particle size	1-10 (μm , FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm^3)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO_3 content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第 6 章 黄色三酸化タングステンの調製方法

一般に黄色三酸化タングステンとして知られている黄色三酸化タングステン(WO_3)は、その優れた物理的および化学的特性により、触媒作用、オプトエレクトロニクス、センシングおよびエネルギー貯蔵の分野で大きな注目を集めている淡黄色の結晶粉末の形の無機化合物です。タングステン系無水物として、 WO_3 の調製方法は、その結晶形態、粒子サイズ、性能に直接影響し、その後、その適用効果を決定します。従来の調製方法は、成熟したプロセスと安定した動作を特徴とし、産業および科学研究で広く使用されています。この章では、黄色三酸化タングステンの 2 つの伝統的な調製方法、高温固体反応法とゾルゲル法について深く議論し、それらの化学原理、プロセスフロー、主要なパラメータ制御、長所と短所、およびアプリケーションシナリオを詳細に分析し、専門的なデータと最新の研究の進捗状況を組み合わせて、読者に包括的な技術参照を提供します。

6.1 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法

黄色三酸化タングステンの従来の調製方法は、化学反応と物理的変換に依存して、制御された条件下でタングステンベースの原材料を高純度の WO_3 に変換します。これらの方法は、実験室での試験から工業的な大量生産まで、さまざまなシナリオに適した安定したプロセスシステムを形成するために何十年にもわたって最適化されてきました。従来の方法の代表として、高温固相反応法とゾルゲル法は、それぞれ高い収率とナノスケールの精度で知られており、さまざまなアプリケーションの性能要件を満たします。以下では、これらの各方法の含意と実践を分析します。

6.1.1 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - 高温固相反応法

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

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

高温固相反応法は、シンプルな装置、直感的なプロセス、および高収率の利点により、工業生産の主流技術となっている黄色三酸化タングステンの調製のための古典的な方法です。その核心は、高温焼成により固体原料の化学反応を誘発し、高純度の粉末やバルク材料の製造に適した結晶性 WO_3 を直接生成することです。

高温固相反応法は、通常、タングステン酸(H_2WO_4)またはパラタングステン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 、APT と略される)を出発物質として使用し、酸素または空気雰囲気中で熱処理されます。化学反応は主に酸化または分解プロセスを含み、例えば、タングステン酸を $500\sim 800^\circ\text{C}$ で WO_3 および水蒸気に分解するなど、次の式で式で $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; 一方、パラタングステン酸アンモニウムは、 $400\sim 700^\circ\text{C}$ で分解して、次の式で WO_3 、 $\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ を形成します。これらの反応は高温で迅速に完了し、揮発性成分が除去され、タングステンが酸素と結合して安定した三酸化タングステン結晶を形成します。 WO_3 の結晶形は温度と密接に関連しており、例えば、単斜晶系の結晶形は 600°C で形成され、 700°C を超えると直交または正方晶の結晶形に変化する可能性があり、結晶形の遷移は光学および電気的特性に大きな影響を与えます。

このプロセスは、原材料の調製から始まり、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の純度は、Fe、Ca、Si、および製品の品質に影響を与える他の不純物などの不純物を避けるために、99.9%以上である必要があります。原料を $1\sim 10\mu\text{m}$ に粉碎し、ふるい分けることで粒子を均一にすることで反応効率を向上させます。その後、原料を高温炉(マッフル炉や回転管状炉など)に投入し、目標とする粒径や結晶形に応じて $500\sim 800^\circ\text{C}$ で $2\sim 6$ 時間焼成します。例えば、 550°C では $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の微粒子が生成され、触媒に適しています。 750°C では $1\sim 10\mu\text{m}$ の大きな粒子が生成され、セラミックスやターゲットに適しています。焼成後、結晶応力による割れを避けるために、製品をゆっくりと室温まで冷却します。冷却後、 WO_3 をさらに粉碎し、ふるい分け、粒度分布を調整し、最終的に X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、誘導結合プラズマ(ICP)分析により結晶形、形態、純度を確認できます。

重要なパラメータの制御は、プロセスの成功に不可欠です。焼成温度は、粒径と結晶形に直接影響するコファクターであり、 $\pm 10^\circ\text{C}$ の範囲で正確に制御する必要があります。大気は、 WO_2 や $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ などの低原子価酸化物の形成を防ぐために、酸素分圧が 0.2 気圧を超える酸素が豊富である必要があります。保持時間は通常 $2\sim 4$ 時間で、長さが長すぎると、粒子の過成長($>10\mu\text{m}$)が発生し、比表面積が減少する可能性があります。短すぎると反応が不完全になり、原料が分解されません。原材料の粒子サイズと均一性も厳密に管理する必要があります。粒子サイズの偏差は、一貫した反応速度を確保するために $\pm 20\%$ 以内に制御する必要があります。さらに、急速冷却によって引き起こされる結晶欠陥を避けるために、冷却速度は $5^\circ\text{C} / \text{min}$ 未満で

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

ある必要があります。

高温固相反応法の利点は大きく、プロセスが簡単で、設備コストが低く、年間生産量が数千トンの大規模生産に適しています。この製品は、高純度(最大 99.99%)と制御可能な結晶形を備えており、触媒、タングステン粉末、エレクトロクロミック材料のニーズを満たすことができます。タングステン酸とパラタングステン酸アンモニウムは、タングステン鉱石製錬の一般的な中間体であり、サプライチェーンは安定しています。しかし、この方法には、エネルギー消費量が多い(WO_3 1 トンあたり約 2000kWh)ことや運用コストが高いなどの制限もあります。粒径は正確に制御するのが難しく、凝集しやすいため、比表面積が減少します(通常は $<10\text{m}^2/\text{g}$)。原材料の品質に対する高い要件、および過剰な不純物は、光学的または電気的性能を大幅に低下させる可能性があります。この方法は、SCR 脱窒触媒(比表面積が $5\sim15\text{m}^2/\text{g}$ 必要)やスマートガラスフィルム(単斜晶系結晶形)の製造に広く使用されていますが、ナノスケールの WO_3 の調製には限界があり、高性能光触媒材料や電池材料のニーズを満たすことは困難です。

6.1.2 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - ゴルゲル法

ゴルゲル法は、溶液中での分子反応によってナノスケールの黄色三酸化タングステンを調製する湿式化学技術であり、粒子サイズが小さく、均一性が高く、形態が制御可能であることが知られています。この方法は、温和な条件下で WO_3 を生成するため、高性能なオプトエレクトロニクスおよびエネルギー貯蔵材料の開発に特に適しており、プロセスが複雑であるにもかかわらず、実験室やハイエンドのアプリケーションに最適です。

ゴルゲル法の原理は、溶液中のタングステン前駆体の加水分解と重縮合に基づいています。タングステン酸ナトリウム(Na_2WO_4)または塩化タングステン(WCl_6)は通常、前駆体として使用され、水またはエタノール溶媒中で反応します。例えば、塩化タングステンは加水分解されてタングステン酸中間体を形成します： $\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_3 + 6\text{HCl}$ 、その後重縮合して WO_3 ネットワークを形成します： $n\text{H}_2\text{WO}_3 \rightarrow (\text{WO}_3)_n + n\text{H}_2\text{O}$ 。pH、温度、添加剤を制御することにより、反応は安定したゾルを形成し、それをゲル化し、最後に低温で乾燥して焼成して nanoWO_3 を得ます。結果として得られる WO_3 の形態(球状、棒状、フレーク状など)と粒子サイズ($10\sim100\text{nm}$)は、プロセスパラメータによって正確に制御できますが、結晶形態は焼成温度に依存します(例： 350°C のアモルファスまたは単斜晶系の結晶形態、 500°C の斜方晶系の結晶形態など)。

このプロセスはゾル調製から始まり、前駆体を脱イオン水またはエタノールに $0.1\sim0.5\text{mol/L}$ の濃度で溶解し、塩酸またはアンモニアを添加して pH を $2\sim4$ に調整し、数時間攪拌して透明なゾルを形成します。次に、ゾル重縮合を誘導して、 $40\sim80^\circ\text{C}$ に加熱するか、ポリエチレングリコールなどのゲル化剤を添加することにより、通常は $6\sim48$ 時間のゲル化時間で 3 次

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

元ゲルネットワークを形成します。その後、ゲルを 20～50℃ で 12～48 時間熟成させることで、骨格構造を強化し、乾燥時の崩壊を防ぎます。乾燥段階では、大気圧乾燥(80～120℃、12～24 時間)または超臨界乾燥($\text{CO}_2 > 7.4\text{MPa}$)を使用することができ、後者の方がナノポア構造をよりよく保存することができます。ドライゲルを 300～500℃ で 1～3 時間焼成し、残留有機物と水分を除去し、結晶性 WO_3 を形成します。粉碎およびスクリーニング後、最終製品の粒子サイズ(10～100 nm)、比表面積(20～100 m^2/g)、および結晶形態を、透過型電子顕微鏡(TEM)、BET 比表面積分析、および XRD によって特徴付けました。

主要なパラメータの制御は、 WO_3 のパフォーマンスを直接決定します。pH 値は 2～4 に維持する必要があります、高すぎるとタングステン酸の沈殿を引き起こし、低すぎると重縮合が阻害され、ゲルの品質に影響を与えます。エタノールは表面張力が低く(水は 72 mN/m)、10～50 nm の粒子を形成しますが、水溶液は 50～100 nm の粒子を形成する傾向があります。焼成温度は結晶形と粒子サイズの決定要因であり、300～400℃ で高い比表面積(50～100 m^2/g)が生成され、500℃(>100nm)を超える結晶粒成長により比表面積が 20 m^2/g 未満に減少します。エージングはゲル構造を安定させるのに少なくとも 24 時間かかりますが、長すぎる(>72 時間)とコストが増加します。ゲル化剤(ポリエチレングリコール、分子量 2000～6000 など)は、気孔率(30～60%)と粒子分散を最適化するために、0.5～2 wt% に制御する必要があります。

ゾルゲル法の利点は、比表面積が小さく(20～100 m^2/g)、粒子径が小さく(10～100 nm)、粒子の均一性と形態を制御できる WO_3 ナノ粒子を調製できることであり、光触媒(劣化効率>90%)やガスセンサー(NO_2 検出限界<1ppm)の高性能要件を満たしています。反応条件は穏やかで、焼成温度は 600℃ 未満で、エネルギー消費量は高温固相法の 30～50% にすぎません。テンプレート(CTAB など)やコンディショニング溶媒を導入することで、ロッド状(アスペクト比 5:1)またはシート状(厚さ 20 nm)の WO_3 調製をカスタマイズすることができます。ただし、この方法の欠点は、多数のプロセスステップ(通常は 5～7 ステップ)や長いサイクルタイム(2～5 日)など、迅速な大量生産には適していないため、無視できません。プリカーサーの純度と pH 制御の要件は非常に高く(pH 偏差<0.2)、操作は複雑です。溶剤やゲル化剤のコストが高い(WO_3 消耗品 1kg あたり約 50 ドルから 100 ドル)ため、産業用途は限られています。この方法は、有

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

機化合物(メチルオレンジ、量子収率>0.1 など)、リチウム電池アノード(比容量 693mAh/g)、エレクトロクロミックデバイス(応答時間<5 秒)の光触媒分解に優れていますが、コストと効率のさらなる最適化が必要です。

6.1.3 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - 水熱法

水熱法は、高温高压の水溶液環境下で黄色の三酸化タングステンを調製する湿式化学法であり、高結晶化度とナノスケールの粒子を持つ WO_3 を生成する能力で知られています。この方法は、温和な条件下で結晶成長を達成し、高性能オプトエレクトロニクス材料の調製に広く使用されています。

水熱法の主原理は、密閉されたオートクレーブ内の水溶液にタングステン前駆体を溶解して再結晶することにより、 WO_3 ナノ結晶を生成することです。タングステン酸ナトリウム (Na_2WO_4) は通常、130~250°C および 0.3~4MPa で反応する前駆体として $2\text{H}_2\text{O}$ または塩化タングステン (WCl_6) として使用されます。例えば、タングステン酸ナトリウムは酸と反応してタングステン酸中間体を形成する: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$ は、その後、水熱環境で $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ に再結晶する。高温高压は核形成と結晶成長を促進し、その結果、通常 20~200 nm のサイズの単斜晶系または直交する WO_3 の形態と、反応条件に応じてナノ粒子、ロッド、またはフレークの形態が得られます。

このプロセスは、前駆体溶液の調製から始まり、タングステン酸ナトリウムを脱イオン水(濃度 0.05~0.2mol/L)に溶解し、塩酸を添加して pH を 1~3 に調整し、均一に攪拌し、充填度を 60~80% に制御した PTFE ライニングオートクレーブに移します。オートクレーブを密封してオーブンに入れ、150~200°C で 6~24 時間反応させて WO_3 沈殿物を生成します。反応の最後に室温まで冷却し、生成物を遠心分離し、脱イオン水とエタノールで数回洗浄して残留イオンと有機物を除去します。洗浄後、ペレットを 80~100°C で 12 時間乾燥させ、 WO_3 粉末を得ました。必要に応じて、300~400°C で 1~2 時間焼成して結晶化度を高めます。最終製品は、透過型電子顕微鏡(TEM)、X 線回折(XRD)、および BET 比表面積分析によって特徴付けられ、粒子サイズ、結晶形、および比表面積(通常は 20~80m²/g)を確認しました。

主要なパラメータの制御は、 WO_3 (ウォリウム)のパフォーマンスにとって重要です。反応温度は結晶形や粒径に影響し、150°C では 20~50nm の単斜晶系 WO_3 が生成され、200°C 以上では

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

100~200nm の斜方晶体が形成されることがあります。pH 値は 1~3 に制御する必要があり、高すぎるとタングステン酸の沈殿を引き起こし、低すぎると結晶成長が阻害されます。反応時間は粒径に影響し、6 時間で小さな粒子(<50nm)になり、24 時間で大きな粒子(>100nm)になります。前駆体濃度は中程度で、高すぎる(>0.3 mol/L)と容易に凝集し、低すぎる(<0.02 mol/L)と収率が不十分(<80%)になります。界面活性剤(CTAB など、0.1~0.5 wt%)を添加すると、ロッド WO₃(アスペクト比 3:1~10:1)を誘導するなどの形態が変化します。オートクレーブの充填度と圧力(0.5~3 MPa)は、機器の過圧や不完全な反応を避けるためにバランスをとる必要があります。

水熱法の利点は、高温焼成(<500°C)なしで高結晶化のナノ WO₃を直接生成でき、結晶粒の成長や硬い凝集を回避し、比表面積が 80m²/g に達する可能性があることです。粒径が小さく、分布が均一(偏差<15%)、形態制御が可能のため、光触媒(ローダミン B の劣化効率 85%)やガスセンシングセンサー(H₂S の検出限界<0.5ppm)に適しています。穏やかな反応条件、低エネルギー消費(WO₃キログラムあたり約 200~300kWh)、環境に優しく、廃液の処分が容易です。ただし、その欠点には、高電圧耐性機器(約 5,000~10,000 ドル/ユニットの費用)、長い生産サイクルタイム(1~2 日)、および迅速な大量生産には適していないことが含まれます。バッチの歩留まりはオートクレーブの容量(通常は<1 L)によって制限され、工業的なスケールアップには機器とコストの課題があります。この方法は、ナノ WO₃光触媒や電池負極材料(サイクル容量 >600mAh/g)の調製に優れた性能を発揮しますが、スケールアップの可能性を高めるためには、装置設計を最適化する必要があります。

6.1.4 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - タングステン酸アンモニウム法

タングステン酸アンモニウム法は、タングステン濃縮物またはタングステン酸を多段階の反応により黄色の三酸化タングステンに変換するタングステン酸アンモニウム((NH₄)₂WO₄)の分解に基づく化学調製法です。この方法は、タングステン製錬業界で広く使用されており、高純度とプロセス安定性の両方を備えています。

タングステン酸アンモニウム法の原理は、タングステン濃縮物の化学変換とタングステン酸アンモニウムの熱分解を含む。このプロセスは通常、タングステン濃縮物(例えば、灰重石 CaWO₄)から始まり、水酸化ナトリウム(NaOH)によってアルカリ化されてタングステン酸ナトリウムを生成します: $\text{CaWO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Ca(OH)}_2$ 。タングステン酸ナトリウム溶液を塩酸で pH 7~8 まで中和し、次いで塩化アンモニウム(NH₄Cl)と反応させてタングステン酸アンモニウムを形成する: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$ 。タングステン酸アンモニウム

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

溶液は、タングステン酸沈殿物を生成するために塩酸によって酸性化されます: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 。最後に、タングステン酸は $500 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成することにより $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ に分解されます。全プロセスは、多段階の化学反応を通じてタングステンの精製と変換を実現し、生成物は単斜晶系または斜方晶形 WO_3 です。

このプロセスには、原材料の前処理と多段階反応が含まれます。まず、タングステン精鉱を 200 メッシュにボールミル加工し、 $4 \sim 6 \text{ mol/L}$ NaOH 溶液を添加し、 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ で 2~4 時間アルカリ化し、 Na_2WO_4 溶液を濾過した。溶液を 6 mol/L HCl で $\text{pH} 7.5$ まで中和し、化学量論的 NH_4Cl の 1.5~2 倍を加え、 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ で 1~2 時間攪拌して $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ を結晶化しました。タングステン酸アンモニウムを溶解し、 $8 \sim 10 \text{ mol/L}$ HCl で酸分解して $60 \sim 80^\circ\text{C}$ で H_2WO_4 沈殿物を生成し、ろ過し、 Cl^- がなくなるまで脱イオン水で洗浄しました。タングステン酸を $500 \sim 600^\circ\text{C}$ のマッフル炉で 2~3 時間焙煎し、 WO_3 粉末を生成します。生成物を冷却し、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ に粉碎し、XRD および ICP-MS により結晶形および純度(>99.9%)を検出し、適格性評価後に包装した。廃液を中和した後、アンモニアと塩化ナトリウムを回収します。

製品の品質を確保するためには、主要なパラメータを厳密に管理する必要があります。アルカリ加水分解時に NaOH の濃度が低すぎる(<3 mol/L)と、 CaWO_4 の溶解が不完全になり、高すぎる(>8 mol/L)とコストが増加します。酸分解の pH は 7.5 ± 0.5 まで正確である必要があり、偏差はタングステン酸アンモニウムの収量(<90%)の減少につながります。酸分解温度は $60 \sim 80^\circ\text{C}$ に制御され、高すぎると不溶性不純物が形成され、低すぎると反応が遅くなります。焙煎温度は WO_3 結晶形に影響し、 500°C では単斜晶系結晶形(比表面積 $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$)、 600°C 以上では斜方晶形(比表面積 < $10 \text{ m}^2/\text{g}$)を形成します。焙煎時間は 2~3 時間で、長すぎると穀物の凝集(> $10 \mu\text{m}$)につながる可能性があります。塩化アンモニウムは、タングステン酸ナトリウムの完全な変換を確実にするために、20~30%を超えて使用する必要があります。

タングステン酸アンモニウム法の利点は、プロセスが成熟していること、製品の純度が高い(>99.95%)こと、および収率が 95%以上に達することができ、これは複雑なタングステン鉱石から WO_3 を抽出するのに適していることです。原料の適応性は強く、灰重石、鉄マンガン重石、混合鉱石を処理でき、サプライチェーンは安定しています。設備はシンプルで(主にリアクターとロースター)、投資コストは安価です(容量 1 トンあたり約 100,000 米ドル)。ただし、その欠点には、多くのプロセスステップ(5~7 ステップ)、複雑な操作、および長い(3~5 日)が含まれます。酸やアルカリの使用量が多く(WO_3 1 トンあたり約 1.5 トンの HCl と 0.8 トンの

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

NaOH と)、廃液の処理が必要となり、環境保護のコストが増加します(約 200 米ドル/トン)。

焙煎エネルギー消費量(約 1500kWh/トン)と大きな粒径(1~10μm)により、ナノスケールの用途には適していません。この方法は、タングステン粉末や超硬合金原料の製造に広く使用されていますが、高性能ナノ材料の分野では他の技術と組み合わせて最適化する必要があります。

6.1.5 黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法 - タングステン酸塩の塩酸分解法

タングステン酸の塩酸分解法は、タングステン酸溶液を酸性化することにより、黄色三酸化タングステンを直接調製するための湿式化学法であり、そのシンプルさ、効率性、低コストでタングステン化学工業の地位を占めています。この方法は、タングステン酸ナトリウム溶液からの WO₃の抽出に特に適しています。

この方法の原理は、酸性条件下でタングステン酸ナトリウムを分解してタングステン酸を生成し、その後 WO₃に焙煎することに基づいています。このプロセスは、タングステン酸沈殿

物を生成するために塩酸を酸性化するために添加されたタングステン酸ナトリウム(Na₂WO₄・2H₂O)に基づいています: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$ 。タングステン酸を焙煎し、500~600°C で脱水して、WO₃を生成します: $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。反応は簡単で、副生成物は塩化ナトリウム溶液であり、取り扱いが容易です。ナトリウム不純物(<0.01%)を減らすために、タングステン酸ナトリウム溶液は、WO₃の純度を確保するために、イオン交換または溶媒抽出によって前処理されることがよくあります。得られた WO₃は、粒子径が 1~5 μm の単斜晶系です。

このプロセスは、タングステン濃縮物のアルカリ化または 0.5~2 mol/L の濃度で廃タングステン材料の回収によって得られるタングステン酸ナトリウム溶液の調製から始まります。溶液を 50~80°C で 6~10 mol/L HCl を添加し、攪拌して黄色の H₂WO₄沈殿物を生成することにより、pH 1~2 までゆっくりと酸性化しました。酸性化は、急激な降水や不均一な粒子を避けるために、30~60 分に制御する必要があります。ペレットを遠心分離またはろ過し、脱イオン水で 5~6 回洗浄して Cl⁻および Na⁺を含まないようにします(検出限界<10ppm)。洗浄後、H₂WO₄を 100°C で 6~12 時間乾燥させ、乾燥粉末を得ます。乾燥粉末を 500~600°C で 2~3 時間焙煎して WO₃を生成し、冷却して 1~5μm に粉砕します。この生成物は、XRD、SEM、および ICP-MS によって、結晶形、形態、および不純物含有量 (Na<50 ppm) を検出しました。廃

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

液を中和し、NaCl を回収または排出します。

主要なパラメータの制御は、 WO_3 の品質に直接影響します。酸性化 pH は 1～2 に保つ必要があります。高すぎる(>3)とタングステン酸の不完全な溶解を引き起こし、低すぎる(<0.5)と不安定な副産物(メタタングステン酸など)を形成します。酸性化温度は 50～80℃ に制御されており、低すぎると降水量が遅くなり、高すぎるとナトリウム不純物が発生します。反応が完全であることを保証するためには、6 mol/L を超える HCl 濃度が必要であり、20～30%を超えると収率(>90%)が向上する可能性があります。焙煎温度は結晶形と粒子サイズに影響を与え、500℃で単斜晶系形態の WO_3 (比表面積 10～15 m^2/g)が形成され、600℃以上で粒が成長(>5 μm)します。

不純物を減らすためには、洗浄回数と水質(導電率<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$)を厳密に管理する必要があります。長時間(>24 時間)乾燥させると、 H_2WO_4 が部分的に分解し、その後の焙煎に影響を与える可能性があります。

この方法の利点は、プロセスのシンプルさ、ステップ数が少ない(3～4 ステップ)、反応条件が穏やか(<600℃)、エネルギー消費量が少ない(約 1000kWh/トン)ことです。原材料のコストは低く、タングステン酸ナトリウムはタングステンスクラップから回収でき(トンあたり約 3,000 ドル)、歩留まりは高い(90～95%)。必要な設備は低く(主に攪拌ケトルとロースター)、中小規模の生産(年間 100～1000 トン)に適しています。しかし、その欠点には、粒子サイズが大きく(1～5 μm)、比表面積が小さい(<15 m^2/g)ため、ナノスケールのアプリケーションには適していません。酸性化プロセスでは、大量の廃棄物(WO_3 1 トンあたり約 10 m^3)が発生し、これを中和する必要があります(約 100 ドル/トンの費用がかかります)。ナトリウム不純物は制御が難しく、従来の酸性化方法のナトリウム含有量は 100～200ppm に達することが多く、追加の精製が必要です。この方法は、触媒担体およびタングステン粉末原料の製造に適していますが、オプトエレクトロニクス材料の分野での競争力は弱いです。

6.1.6 パラタングステン酸アンモニウムの熱分解、黄色三酸化タングステンの伝統的な調製方法

パラタングステン酸アンモニウム熱分解法は、パラタングステン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, APT と呼ばれる)の高温分解により黄色三酸化タングステンを直接調製するための伝統的な方法です。この方法は、タングステン製錬や粉末調製に広く使用されており、工業生産に適した高収率と高製品純度で知られています。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

パラタングステン酸アンモニウム熱分解法の原理は、高温での APT の分解反応に基づいています。空气中または酸素雰囲気中では、APT は熱分解され、アンモニアと水蒸気を放出し、最終的に WO_3 を生成します。反応式は、 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ です。反応は通常 $400\sim 700^\circ\text{C}$ で行われ、多段階の分解を伴います:まず、APT は $200\sim 300^\circ\text{C}$ でアンモニアと水の一部を失い、中間相を形成します(例: $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$)。その後、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ でアモルファス WO_3 に完全に分解します。最後に、 $500\sim 700^\circ\text{C}$ で単斜晶系または斜方晶系の WO_3 に結晶化します。結晶形と粒子径は温度、雰囲気、保持時間によって制御され、例えば、 600°C では単斜晶系結晶形(粒子サイズ $1\sim 5\mu\text{m}$)が形成され、 700°C 以上では斜方晶形(粒子サイズ $>5\mu\text{m}$)が形成されることがあります。

このプロセスは、原材料の準備から始まります。高純度 APT(>純度 99.9%)を選定し、粒径 $10\sim 50\mu\text{m}$ に粉砕し、均一性を確保するためのふるい分けを行うことで、分解効率を向上させます。粉砕した APT をセラミックるつぼまたはステンレス製トレイに装填し、マッフル炉または回転管状炉に置き、空気雰囲気中で $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{分}$ で $400\sim 600^\circ\text{C}$ に加熱し、 $2\sim 4$ 時間保温します。分解過程では、テールガス吸収装置(希酸溶液を含む)を通じてアンモニアと水蒸気を回収し、環境汚染を防ぎます。反応の最後に、 WO_3 生成物は自然に室温まで冷却され、急冷による結晶欠陥を回避します。冷却後、 WO_3 をさらに $1\sim 10\mu\text{m}$ に粉砕し、X 線回折、走査型電子顕微鏡、誘導結合プラズマ(ICP-MS)により、結晶形態、形態、不純物含有量(Fe 、 $\text{Ca}<50\text{ ppm}$)を検出することができます。認定された製品は密封および包装され、処理後に排気ガスが排出されます。

重要なパラメータを正確に制御することは、製品の品質にとって重要です。分解温度はコアであり、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ で触媒に適した微粒子($0.5\sim 2\mu\text{m}$ 、比表面積 $10\sim 20\text{m}^2/\text{g}$)が生成されます。

$600\sim 700^\circ\text{C}$ で大きな粒子($5\sim 10\mu\text{m}$ 、比表面積 $<10\text{m}^2/\text{g}$)が発生し、タングステン粉末原料に適しています。酸素の分圧は、低原子価酸化物(WO_2 や $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ など)の形成を防ぐために、 >0.2 気圧に維持する必要があります。保持時間は $2\sim 4$ 時間で制御されており、長すぎる(>6 時間)と穀物の凝集につながり、比表面積が減少します。短すぎる(1 時間<)と、未解決の APT が残る可能性があります(収量 $<90\%$)。APT の粒度均一性は $\pm 20\%$ に制御する必要があります、そうしないと分解速度が不均一になり、結晶形の一貫性に影響を与えます。 NH_3 排出濃度が環境保護基準を満たす $10\text{mg}/\text{m}^3<$ を確保するためには、排気ガス処理効率を $>95\%$ にする必要があります。

パラタングステン酸アンモニウム熱分解法の利点は、プロセスが簡単で、ステップが少なく(2

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

へ3ステップ)、および必要な設備が少ない(主にロースター、約 50,000 米ドル/トンの容量を投資)ことです。この製品は、高純度(>99.95%)、最大 98%の収率、および触媒サポート(10~20m²/g の比表面積要件)およびタングステン製品(純度>99.9%)のニーズを満たす制御可能な結晶形を備えています。タングステン産業チェーンの中間製品として、APT は原材料コストが低く(トンあたり約 4,000 米ドル)、安定した供給チェーンを持っています。しかし、焙煎エネルギー消費量が多い(1 トン当たり約 1200~1500kWh)ことや粒径が大きいこと(>1μm)などの欠点があり、ナノスケールの用途(比表面積<20m²/g)には不向きです。アンモニアの排出は厳密に処理する必要があり、環境保護のコスト(約 100 米ドル/トン)が増加します。粒子の均一性は原材料の粉碎に依存し、制御が困難です。この方法は、SCR 脱窒触媒およびタングステン粉末原料の製造に広く使用されていますが、光電子材料の分野では粒子サイズと形態をさらに最適化する必要があります。

6.2 黄色三酸化タングステンの新しい調製方法

ナノテクノロジーとグリーンケミストリーの発展に伴い、高性能、低エネルギー消費、環境への配慮を達成するために、黄色三酸化タングステンの新しい調製方法が登場しました。新興技術として、電気化学堆積は、その正確な制御と薄膜調製能力により、オプトエレクトロニクスおよびセンサーの分野で大きな可能性を示しています。

6.2.1 黄色三酸化タングステンの新しい調製方法 - 電気化学堆積

電気化学堆積法は、タングステン前駆体を導電性基板上に堆積させ、電場によって WO₃薄膜またはナノ構造を形成する方法です。この方法は、その簡単な操作、制御可能な形態、および低温調製により、高性能オプトエレクトロニクス材料の調製のための重要な技術となっています。

電気化学堆積の原理は、電極の表面上のタングステン酸イオンの還元または酸化に基づいています。タングステン酸ナトリウム(Na₂WO₄)またはペルオキシタングステン酸溶液は、通常、電解質として使用され、WO₄²⁻イオンは、直流またはパルス電界の作用下で WO₃を形成するために陰極または陽極の表面で反応します。例えば、陰極法では、WO₄²⁻は H⁺に結合し、WO₄²⁻ + 4H⁺ + 2e⁻ → WO₃ + 2H₂O を減少させます。反応は、室温から 60°C の酸性溶液(pH 1-3)中で行われ、50 nm から数ミクロンの厚さのアモルファスまたは結晶性 WO₃膜、および多孔質、ナノワイヤ、または粒状構造を含む形態を生成します。成膜後、WO₃を 200~400°C でアニールして結晶化度を高め、単斜晶系または斜方晶系の結晶形態を形成することができます。

このプロセスは、電解質の調製から始まります。場所 Na₂WO₄ · 2H₂O(濃度 0.01~0.1mol/L)を

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

脱イオン水に溶解し、HCl または H_2SO_4 を添加して pH を 1.5～2.5 に調整し、安定剤(H_2O_2 , 0.1～0.5vol%)を添加して溶液の分解を防止しました。導電性基板(例えば、ITO ガラス、FTO、またはステンレス鋼)を作用電極として使用し、表面をエタノールおよびアセトンで超音波洗浄(10～15 分)して有機物を除去する。電解槽内に対電極(Pt シートなど)と参照電極(Ag/AgCl など)を配置し、3 電極系を形成しています。成膜は、ポテンショスタット(-0.5～-1.0V 対 Ag/AgCl)またはガルバノスタティック(1～10mA/cm²)モードで 30 秒～30 分間、膜厚(50～2000nm)を制御しながら行われます。堆積後、 WO_3 フィルムを脱イオン水ですすぎ、80℃ で 1～2 時間乾燥させ、必要に応じて 300～400℃ の空気で 1～2 時間アニールして結晶化度を高めました。最終的なフィルムは、その形態、結晶形態、および光学特性(バンドギャップ 2.5～2.8 eV など)について、SEM、XRD、および紫外可視分光法(UV-Vis)によって特徴付けられました。

主要なパラメータのレギュレーションは、 WO_3 フィルムの性能を決定します。電解質の pH は 1.5～2.5 に維持する必要があるため、高すぎる(>3)と WO_4^{2-} が堆積せず、低すぎる(<1)と低原子価の酸化物(WO_2 など)が生成されます。堆積電位または電流密度はトポグラフィーに影響を及ぼし、-0.7 V が多孔質構造(細孔径 50～200 nm)を形成し、-1.0 V がナノワイヤ(直径 20～50 nm)を形成します。成膜時間によって膜厚が制御され、1 分で 100～200nm、20 分で 1～2μm の膜が得られます。電解液濃度は成膜速度に影響し、0.05mol/L が適切であり、高すぎる(>0.2 mol/L)と膜割れの原因となります。アニーリング温度は、基板の故障(例:ITO、450℃<耐熱性)を回避し、単斜晶系の結晶形態(0.38～0.39nm の平面間隔)の形成を確実にするために、400℃ 未満にする必要があります。フィルムの密着性を向上させるためには、基板の表面粗さ($R_a < 10 \text{ nm}$)を制御する必要があります(剥離強度>5MPa)。

電気化学蒸露の利点は、低温調製(<100℃)と非常に低いエネルギー消費(フィルム 1 平方メートルあたり約 0.1kWh)であり、フレキシブル基板や大規模なコーティング生産に適しています。膜の形態は制御可能であり、多孔質の WO_3 (比表面積 50～100m²/g)は、光触媒(メチルオレンジの分解効率>90%)およびエレクトロクロミック(着色効率>50cm²/C)で良好に機能します。プロセスは正確で、膜厚偏差は<5%であり、マイクロナノデバイス(たとえば、センサー、応答時間<1 秒)に適しています。ただし、その欠点には、堆積速度が遅い(約 10～50 nm/min)こと、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

および厚膜調製に適さない(>5 μ m)ことが含まれます。電解質は定期的に交換する必要があります、廃棄物処理コストは高額です(約 50 米ドル/m³)。装置には耐食電極(Pt は約 1000 米ドル/セット)が必要であり、初期投資が増加します。この手法は、スマートガラス(光透過率>70%)、光触媒コーティング、小型センサーなどの分野で大きな期待が寄せられていますが、コストダウンのためには成膜効率の最適化が必要です。

6.2.2 黄色三酸化タングステンの新しい調製方法 - 蒸着法

蒸着法は、ガス状の前駆体が基板上に反応または堆積して WO₃薄膜またはナノ構造を形成する高度な技術です。この方法は、高純度、制御可能な形態、およびプロセスの柔軟性で知られており、特に高性能薄膜デバイスの光電子および触媒材料の調製に広く使用されています。

蒸着の原理は、特定の条件下でのガス状タングステン前駆体の分解または反応により WO₃が形成されることに基づいています。プロセスの違いにより、化学気相成長法(CVD)と物理気相成長法(PVD)に分けることができます。CVD では、300~600°C で酸素または水蒸気と反応する前駆体として、六塩化タングステン(WCl₆)またはカルボニル(W(CO)₆)が一般的に使用されます。例: $WCl_6 + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 6HCl$ 。PVD(マグネトロンスパッタリングなど)は、タングステントargetに高エネルギー粒子を衝突させ、酸素雰囲気中で WO₃を沈着させます。 $W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$ という反応で反応します。蒸着プロセスは、真空中または低圧(10⁻³-10Pa)で行われ、厚さが 10 nm から数ミクロンの範囲で、緻密な膜、多孔質構造、またはナノ粒子などの形態の WO₃膜が生成されます。薄膜の形態(アモルファス、単斜晶系、または直交)は、堆積温度とその後のアニーリング、例えば 400°C のアニーリングにより、単斜晶系の WO₃(バンドギャップ 2.6 ~2.8 eV)が得られます。

プロセスフローでは、CVD を例に説明します。前駆体 WCl₆をエタノールに溶解するか、昇華(150~200°C)により気体状態に変換し、キャリアガス(Ar や N₂など)と 50~200sccm の流速で混合して反応チャンバーに導入します。基板(シリコンウェーハ、FTO ガラスなど)を事前に洗浄し(超音波とエタノール/アセトンで 10 分間)、300~500°C に加熱します。反応ガスとして酸素または水蒸気(流量 10~50 sccm)を使用し、キャビティ内圧力 1~10 Pa で 5~60 分間蒸着し、膜厚(50~1000 nm)を制御して反応させます。成膜後、膜を空气中で冷却し、オブションで 300~400°C で 1~2 時間アニールして結晶化度を高めます。PVD プロセスは似ていますが、タングステントarget(純度>99.99%)を酸素/Ar 混合雰囲気(O₂比 10~30%)に RF または DC スパッタリング(電力 50~200W)で堆積させます。本製品は、走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線回

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

折(XRD)、紫外可視分光法(UV-Vis)を用いて、形態(開口 50-200nm など)、結晶形態、光学特性(透過率 80%)を確認し>。

主要なパラメータの制御は、WO₃(以下)フィルムの品質に直接影響します。堆積温度によって形態と形態が決定され、300°C でアモルファスまたは多孔質の WO₃(比表面積 30~50m²/g)が形成され、500°C で緻密な単斜晶系結晶形(比表面積<10m²/g)が形成されます。前駆体の流速は 0.1~1 g/min に制御する必要がある、高すぎると粒子の凝集を引き起こし、低すぎると沈着速度が遅くなります(<5 nm/min)。キャビティ内の圧力は膜厚の均一性に影響し、5Pa が適切で、偏差は<10%です。酸素比は正確(10~20%)でなければならず、低価格の WO_{2-x}を生成するには低すぎ、成膜効率を低下させるには高すぎる(収率<80%)必要があります。接着性を高めるためには、基板の表面粗さ(Ra<5 nm)を制御する必要があります(剥離強度>10MPa)。アニーリング温度は、基板を保護するために 450°C 未満です(例:FTO、500°C の<耐熱性)一方で、0.37~0.39 nm(単斜晶系)の平面間隔を確保します。CVD の HCl 副産物は苛性吸収(NaOH 溶液、濃度 1mol/L)で処理され、PVD は真空ポンプの定期的なメンテナンスが必要です(費用は約 500 米ドル/回)。

蒸着法の利点は、光触媒(メチルオレンジの分解効率>90%)、エレクトロクロミック(着色効率>60cm²/C)、センサー(NO₂の検出限界<0.1ppm)の要件を満たす、高い膜厚精度(偏差<5nm)と多様な形態(多孔質、ナノワイヤ、緻密膜)を備えた高純度(>99.999%)WO₃膜を作製できることです。このプロセスは柔軟性があり、複雑な基板(曲面ガラスなど)に蒸着でき、大規模なコーティング(成膜面積>1m²)に適しています。CVD 装置は安価(約 100,000 ドル/セット)ですが、PVD はより高い純度と均一性を提供します。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い(CVD がフィルム 1 平方メートルあたり約 1kWh、PVD が約 2kWh)ことと、真空システムの複雑なメンテナンス(年間約 5,000 ドルの費用)が含まれます。前駆体(例:WCl₆、価格約 200 米ドル/kg)と排気ガス処理の費用の増加(約 50 米ドル/m²)。成膜速度は遅く(CVD 10~50 nm/min、PVD 1~10 nm/min)、厚膜調製(>5 μm)には適していません。この方法は、スマートガラス(光透過率変化>75%)や光触媒コーティングの分野で有望な未来を持っていますが、コストを削減するためには、前駆体の効率を最適化する必要があります。

6.2.3 黄色三酸化タングステンの新しい調製方法 - 生物学的テンプレート法

生物学的テンプレート法は、自然界の生物学的構造(植物、細菌、タンパク質など)をテンプレートとして WO₃ナノ構造の成長を導くグリーン調製技術です。この方法は、環境への配慮、ユニークな形態、低コストで知られており、ナノ材料設計に生物学的に触発されたイノベーションの道筋を提供します。

バイオテンプレート法の原理は、生体材料の多重レベルの細孔または表面化学に基づいており、タングステン前駆体の沈着と WO₃への変換を誘導します。一般的に使用されるテンプレートには、セルロース(濾紙、木材など)、タンパク質(細菌の外膜など)、または多糖類(キトサ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ンなど)が含まれます。セルロース鋳型を例にとると、鋳型にタングステン酸ナトリウム(Na_2WO_4)溶液を含浸させ、水素結合または静電作用により繊維表面に WO_4^{2-} を吸着させた後、熱処理($300\sim 500^\circ\text{C}$)により WO_3 に変換する: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。テンプレートは熱処理中に部分的または完全に燃焼し、ナノチューブ(直径 $50\sim 200\text{ nm}$)、多孔質ネットワーク(細孔サイズ $100\sim 500\text{ nm}$)、ナノシート(厚さ $10\sim 50\text{ nm}$)など、テンプレートの形態を再現する WO_3 が残ります。得られる WO_3 は、通常、比表面積が $50\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ の単斜眼系です。

このプロセスは、テンプレートの選択から始まります。セルロース濾紙(気孔率 $50\sim 70\%$)または細菌(例:大腸菌、細胞サイズ $1\sim 2\mu\text{m}$)を洗浄(脱イオン水、 $\text{pH } 7$)し、乾燥(60°C 、6 時間)しました。テンプレートを $0.05\sim 0.2\text{ mol/L}$ Na_2WO_4 溶液($\text{pH } 2\sim 4$ 、 HCl 調整済み)に浸漬し、 $25\sim 50^\circ\text{C}$ で $1\sim 12$ 時間吸着して、 WO_4^{2-} の分布が均一になるようにしました。含浸後、テンプレートを脱イオン水で軽く洗浄し、乾燥(80°C 、4 時間)した後、マッフル炉に入れ、 $300\sim 500^\circ\text{C}$ の空気中で $1\sim 3$ 時間熱処理します。熱処理では、テンプレートの崩壊やテンプレートの細孔または表面での WO_3 核形成を避けるために、ゆっくりとした温度上昇($2\sim 5^\circ\text{C}/\text{分}$)が必要です。冷却後、生成物は粉碎または超音波分散され、形態(例えば、多孔性 $40\sim 60\%$)、比表面積、および結晶形態(0.38 nm の平面間隔を持つ単斜晶系)は、透過型電子顕微鏡(TEM)、BET 比表面積分析、および XRD によって特徴付けられました。テンプレートの残留物を除去する必要がある場合は、希酸(0.1 mol/L HCl)で洗浄するか、長時間の熱処理を行うことができます。

主要なパラメータの最適化は、 WO_3 のトポグラフィーと性能にとって重要です。テンプレートの多孔性は WO_3 構造に影響を及ぼし、セルロース(空隙率 $>50\%$)は多孔質の WO_3 を形成し、バクテリア(多孔性 $<20\%$)はナノ粒子($20\sim 50\text{ nm}$)を形成します。 $0.1\sim 0.2\text{ mol/L}$ の前駆体濃度が必要であり、高すぎる($>0.5\text{ mol/L}$)と細孔の詰まりを引き起こし、低すぎる($<0.05\text{ mol/L}$)と収率が低下します($<70\%$)。含浸時間は $6\sim 12$ 時間で制御されており、短すぎる場合(<2 時間)は吸着が不十分であり、長すぎる場合(>24 時間)はコストが増加します。熱処理温度は多形とテンプレートの除去率を決定し、 400°C で単斜晶系形態 WO_3 (比表面積 $100\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$)が生成され、粒

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

子は 500°C 以上で成長します(>200nm、比表面積<50m²/g)pH 2~4 が必要です。高すぎる(>5)と WO₄²⁻吸着が阻害されます。また、低すぎる(<1)とテンプレート構造が破壊されます(セルロースの分解など)。型枠の完全燃焼を確保するために、熱処理雰囲気は酸素富化(O₂>20%)である必要があります。

生物学的テンプレート法の利点は、環境にやさしく、型枠のほとんどが再生可能な資源(木材、バクテリアなど)であり、コストが低いことです(WO₃キログラムあたり約 10~20 米ドル)。WO₃

は、独自の形態と多孔質構造(比表面積 50~150m²/g)を持ち、光触媒(ローダミン B の分解効率 >95%)や電池負極(比容量>700mAh/g)で優れた性能を発揮します。このプロセスは穏やかで(熱処理<500°C)、エネルギー消費は低くなっています(約 200kWh/kg WO₃)。テンプレートは幅広いソースから提供されており、ナノチューブ、シート、またはメッシュ WO₃を設計するためにカスタマイズできます。ただし、欠点には、複雑なテンプレートの調製が含まれます(たとえば、細菌培養の場合は 24~48 時間、約 50 ドル/L の費用がかかります)。タングステン前駆

体の一部がテンプレートで燃え尽きるため、収率は低くなります(60~80%)。形態の一貫性はテンプレートの品質(偏差>20%)に依存し、スケールアップ生産を標準化する必要があります(たとえば、セルロースの多孔性は±5%)。炭素不純物(<1 wt%)は、熱処理中に残存し、追加の精製が必要になる場合があります。この方法は、光触媒やエネルギー貯蔵材料の分野で大きな可能性を秘めていますが、経済性を向上させるためにはテンプレートの回収を最適化する必要があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第7章黄色三酸化タングステン製造装置

黄色三酸化タングステン(WO_3)は、[黄色三酸化タングステン](#)とも呼ばれ、重要な機能材料として、触媒作用、オプトエレクトロニクス、センシング、エネルギー貯蔵における幅広い用途で大きな注目を集めています。生産設備の選択と最適化は、製品の品質、プロセス効率、生産コストを直接決定します。この章では、高温固相反応法を核として、黄色三酸化タングステンの製造設備に焦点を当て、その主要機器の機能、構造、操作点、技術的特性を詳細に説明し、特に原材料加工段階でのクラッシャーとボールミルを分析し、工業生産と設備選択のための詳細な参考資料を提供します。

7.1 高温固相反応法による黄色三酸化タングステンの調製のための基幹装置

高温固相反応法は、タングステン酸(H_2WO_4)またはパラタングステン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 高温焙煎によるAPT)を使用し、他の固体原料を WO_3 に変換する黄色三酸化タングステンの調製のための伝統的な主流技術です。装置のためのプロセスの条件は3つのリンクに集中します:原料の前処理、反応制御および原料の処理装置の性能が直接その後の反応効率および製品品質に影響を与えるプロダクト後処理。コア機器には、原材料処理装置(クラッシャー、ボールミル)、高温反応装置(マッフル炉、回転炉など)、後処理装置(スクリーニング機、グラインダーなど)が含まれます。以下では、原材料加工装置におけるクラッシャーとボールミルの分析に焦点を当て、黄色の三酸化タングステンの製造におけるそれらの役割、技術パラメータ、および最適化戦略について説明します。

7.1.1 原材料取扱機器

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

高温固相反応によって黄色三酸化タングステンを調製するプロセスでは、原材料処理は、タングステン酸や APT などの原材料を反応に適した粒子サイズと均質状態に変換することを目指して、プロセスの出発点です。原料の粒径は通常、一貫した反応速度と WO_3 結晶の品質を確保するために $1\sim 10\mu\text{m}$ に制御されます。原材料の取り扱い装置には、主にクラッシャーとボールミルが含まれ、これらが連携してバルクまたは粗粒の原材料を徐々に精製し、不純物の制御と粒子分布の均一性を確保します。

7.1.1.1 クラッシャー

クラッシャーは、塊またはより大きな粒子(センチメートルレベル)からミリメートルレベルに初期原料(タングステン酸沈殿、APT 結晶化または回収されたタングステン材料など)を粉砕するために使用される黄色の三酸化タングステンの製造における原材料処理の最初のラインであり、その後のボールミルに適した供給粒子サイズを提供します。クラッシャーの選択は、原材料の前処理効率と下流プロセスの滑らかさに直接影響します。

黄色の三酸化タングステンの製造では、一般的に使用されるタイプのクラッシャーには、ジョークラッシャー、ハンマークラッシャー、ロールクラッシャーが含まれ、その中でジョークラッシャーは、そのシンプルな構造、便利なメンテナンス、強力な処理能力のために最も人気があります。ジョークラッシャーは、可動ジョーと固定ジョーの相対的な動きによって原材料を押し出し、一般的なモデル(PE-250×400 など)は、粒子サイズが $50\sim 200\text{mm}$ 、出力粒子サイズが $5\sim 20\text{mm}$ の原材料を処理できます。その動作原理は機械的な力の破碎に基づいており、モーターが偏心シャフトを駆動して可動ジョーを定期的に動かし、原材料は破碎チャンバー内で圧搾、分割、破壊されます。装置の主要コンポーネントには、ジョープレート(高マンガン鋼、硬度 HB 200~300)、フレーム(鋳鋼、圧縮強度 $>600\text{ MPa}$)、フライホイール(慣性のバランスを取り、振動を減らす)が含まれます。黄色の三酸化タングステン原料の特性に適応するために、耐摩耗性コーティング(例えば、炭化タングステンコーティング、硬度 HRC 60~70)がジョープレートの表面によく使用され、鉄不純物($\text{Fe}<50\text{ ppm}$)を減らし、 WO_3 純度($>99.9\%$)を確保します。

操作プロセスは、原材料の前処理から始まります。タングステン酸または APT 原料は、乾燥または結晶化プロセスから出力され、通常は $10\sim 100\text{ mm}$ のブロックサイズと $<5\%$ の含水率で結合を回避します。原料は、振動フィーダー(周波数 $10\sim 20\text{Hz}$)によって破碎机入口に均等に供給され、破碎机の速度($200\sim 400\text{rpm}$)は、原料の硬度(タングステン酸のモース硬度で約 3~4)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

に応じて、バッチあたり 5～10 分の破碎時間で調整されます。出力された粒子はベルトを介してスクリーン(5～10mm の細孔)に運ばれ、特大の粒子は二次処理のためにクラッシャーに戻されます。破碎された原料の粒度分布は $D_{50} = 5 \sim 15 \text{ mm}$ で制御され、均一性の偏差はボールミルの供給要件を満たすために $<20\%$ です。装置の操作には、粉塵を捕捉し(濃度 $<10 \text{ mg/m}^3$)、タングステン材料の損失($<0.5\%$)と環境汚染を防ぐ除塵システム(バグフィルターなど、効率 $>99\%$)を装備する必要があります。

主要なパラメータの最適化は、破碎効果にとって非常に重要です。供給粒子サイズは $150\text{mm}<$ する必要があり、大きすぎる($>200\text{mm}$)と、機器の過負荷やジョープレートの摩耗につながる可能性があります(寿命 <6 か月)。破碎ギャップは 3～10mm に調整され、出力粒子サイズがボールミリング($D_{90}<20 \text{ mm}$)に適していることを確認します。モーターの出力(15～30 kW)は容量(1～5 t/h)に合わせる必要があり、低すぎると効率が低下し($<80\%$)、エネルギー消費量の増加が大きすぎます(約 50 kWh/t)。送り速度は $0.5 \sim 2 \text{ t/h}$ に制御されているため、閉塞や導通に影響を与える可能性があります。ジョープレートの材料は、メンテナンスの頻度を減らすために、高い耐摩耗性(例:Mn13Cr2、摩耗率 $0.1\text{mm}/1000\text{h}$)<必要があります(3～6 か月ごとに交換)。黄色の三酸化タングステンの製造用にカスタマイズされ、クラッシャーの内壁をポリテトラフルオロエチレン(PTFE、摩擦係数 <0.1)で裏打ちして、金属汚染($\text{Fe}<20 \text{ ppm}$)をさらに低減することができます。

クラッシャーの利点は、1～10t/h の単一ユニット容量を持つ高い処理能力であり、大量生産(年間 $>1000 \text{ t WO}_3$)に適しています。構造がシンプルで、メンテナンスコストが低く(ユニットあたり年間約 1000 米ドル)、運用が安定しており、故障率は $<2\%$ です。設備投資は中程度(約 5,000～10,000 米ドル/セット)で、タングステン酸、APT、リサイクル材料などのさまざまな原材料に適しています。ただし、欠点には、出力粒子サイズが粗い($>1 \text{ mm}$)が含まれ、高温反応(1～ $10 \mu\text{m}$)のニーズを直接満たすことができず、ボールミルと一緒に使用する必要があります。破碎プロセス中に微量金属不純物(Fe 、 Cr 約 $10 \sim 50\text{ppm}$)が導入される可能性があり、磁気分離(磁場強度 $>1 \text{ T}$)または酸洗(0.1 mol/L HCl)によって除去する必要があります。特に高硬度の再研磨(モース >5)で作業する場合、高エネルギー消費($30 \sim 60 \text{ kWh/t}$)。ノイズ($80 \sim 100 \text{ dB}$)には遮音性が必要です($<60 \text{ dB}$ に低減)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.1.1.2 ボールミル

ボールミルは、さらに粉碎されたミリメートル粒子をミクロンスケール(1~10 μ m)に精製するために使用される黄色の三酸化タングステン生産の原料処理における 2 番目の主要な装置であり、高温固体の粒子サイズと均一性の要件を満たすために使用されます。ボールミルの性能は、WO₃結晶の形成速度と最終製品の比表面積に直接影響します。

ボールミルは、粉碎媒体(セラミックボールやスチールボールなど)を駆動して原材料と衝突させ、シリンダーを回転させることで精錬を実現します。黄色の三酸化タングステンの生産では、遊星ボールミルまたは水平ボールミルが一般的に使用され、遊星タイプは、その高効率と微細な粉碎能力により、実験室および中小規模の生産(<1 トン/バッチ)により適していますが、水平ボールミルは工業化に適しています(>5 トン/バッチ)。遊星ボールミル(タイプ QM-3SP4)の場合、動作原理はメインディスク上のミルポットの回転(300~600 rpm)とメインディスクの回

転(150~300 rpm)に基づいており、遠心力と摩擦力が発生し、原料はセラミックボール(ジルコニア、直径 5~10 mm、硬度 HRC 85~90)。プラントの主要部品には、粉碎タンク(ジルコニアまたはステンレス鋼、容量 0.5~5 L)、粉碎ボール(ボール比 10:1~20:1)、駆動モーター(1~5 kW)が含まれます。不純物による汚染を避けるために、ジルコニア材料(ZrO₂ 純度 99.5%)は、Fe や Al などの不純物が 10ppm<ことを保証するために、粉碎ジャーや粉碎ボールによく使用されます。

運転プロセスは、原材料の積み込みから始まります。粉碎されたタングステン酸または APT(D50=5~15 mm)は、スクリーフィーダー(速度 0.1~0.5 t/h)を介してミルに供給され、脱イオン水またはエタノールが湿式粉碎媒体(固液比 1:1~1:2)として添加され、凝集を減らし、粉碎効率を向上させます(収率>95%)。ボール充填速度は 30~50%、回転速度は 400~600rpm、粉碎時間は目標粒度(D50=1~10 μ m)により 4~12 時間で制御した。粉碎後、スラリーを真空ろ

過または遠心分離(3000~5000rpm)で分離し、固形物を 80~100°C で 6~12 時間乾燥させてミ

クロンサイズの粉末を得ます。乾燥粉末を超音波でふるいにかけ(10~20 μ m のふるい穴)、大きな粒子(<5%)を除去します。粉碎工程では、過熱や APT 分解(>150°C)を防ぐために、冷却システム(水冷、温度<50°C)を装備する必要があります。粒度分布(D90<15 μ m)と形態をレーザー粒度分布計と SEM で検出し、認定後に高温炉に送った。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

主要なパラメータの最適化により、研削結果が決まります。研削ボールの直径は 5~10mm である必要があります、大きすぎる(>15mm)と細分化が不十分(D50>10 μ m)、小さすぎる(<3mm)と効率が低下します(研削時間>24 時間)。ペレットと材料の比率は 10:1~15:1 で制御され、高すぎる(>20:1)と摩耗が増加し(ZrO₂<0.01wt%)、低すぎる(<5:1)と粉碎時間が増加します(>12 時間)。400~600rpm の回転速度が必要であり、高すぎる(>800rpm)と振動(振幅>2mm)と発熱が発生し、低すぎる(<300rpm)と研削効率が低下します(<70%)。エタノール(純度>99.5%)は凝集を減らすことができます(粒子分散>90%)が、コストは高くなります(約\$ 2 / L)。水車は安価ですが(<0.1 ドル/ L)、タングステン酸の溶解を避けるために pH6~8 を制御する必要があります。粉碎時間は目標粒子サイズに関連し、6 時間で D50=5 μ m、12 時間で D50=1 μ m に達しますが、長すぎる(> 24 時間)と不純物(Zr<20 ppm)が発生する可能性があります。粉碎ジャーの材料は、WO₃ の純度(>99.9%)を確保するために、高い耐摩耗性(ZrO₂摩耗率<0.005g/h)である必要があります。

ボールミルの利点は、原材料の効率的な精製、1~10 μ m の粒子サイズの正確な制御、高い均一性(D90/D10<3)、および高温反応要件(比表面積 10~20m²/g)です。この装置は柔軟性があり、高精度研削(0.1~100 kg/バッチ)の小ロットに適した遊星ボールミルと、大容量(1~10 t/バッチ)をサポートする水平ボールミルを備えています。安定した運用と簡単なメンテナンス(年間約 2000 米ドル/台の費用)。ただし、欠点には、エネルギー消費量が多い(100~200 kWh/t)ことや、湿式粉碎のための追加の乾燥ステップ(50 kWh/t)などがあります。摩耗により微量の不純物(約 5~20 ppm Zr、Fe)が発生する可能性があるため、磁気分離(磁場> 1.5 T)または酸洗い(0.05 mol/L HNO₃)で除去する必要があります。研削時間が長い(4~12 時間)ため、迅速な生産には適していません。ノイズ(70~90 dB)には音響エンクロージャーが必要です。

7.1.2 成形設備

黄色の三酸化タングステンの製造では、成形装置は、高温反応のための安定した物理的形態を提供し、特定の強度と形状を持つ緑色の体に精製粉末原料を処理する責任があります。高温固相反応法では、ガス(水蒸気、アンモニアなど)のスムーズな放出を確保し、焼成中のグリーンボディの亀裂を避けるために、原料体に適切な密度(2~4 g /cm³)と多孔性(20~40%)が必要です。成形装置には、錠剤プレス、造粒機、押出機が含まれ、その中で錠剤プレスは、フレーク

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

や小さなブロックの調製に特に適した、操作の容易さ、高い成形精度、強力な適応性により、黄色の三酸化タングステンの製造に一般的に使用される成形装置となっています。

7.1.2.1 タブレットプレス

錠剤プレスは、タングステン酸(H_2WO_4)またはパラタングステン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 、APT)粉末を通常のブランクに形成するために使用される機械的または油圧によって粉末原料をフレークまたはブロックにプレスする一種の装置であり、黄色の三酸化タングステンの製造において、固相反応のための高温炉へのロードに便利です。打錠機の性能は、グリーンボディの密度、強度、反応効率に直接影響し、高温固相反応法には欠かせない装置です。

錠剤プレスの動作原理は、高圧下での粉末の塑性変形と粒子の再構成に基づいています。黄色の三酸化タングステンの製造では、単一のプレスがよく使用され、単一のプレスは実験室および小ロット生産(<100 kg/バッチ)に適しており、輪転プレスは工業化(>1 t/バッチ)に適しています。シングルプレス(TDP-5 など)の場合、構造はホッパー、ダイ(パンチとキャビティ、高強度鋼製、HRC 55-60)、圧力システム(油圧または機械式、圧力 10-100 MPa)、駆動モーター(出力 1-5kW)で構成されています。粉末はホッパーを介して金型キャビティに入り、パンチは圧力(20~50 MPa)を加えて粉末を本体に圧縮し、本体の厚さ(2~10 mm)と直径(5~50 mm)は金型のサイズによって決まります。成形後、緑色のボディはプッシャー装置を介して排出され、収集システムに入ります。不純物による汚染を避けるために、金型の表面はしばしばクロムメッキ(Cr コーティング、厚さ 10~20 μm 、硬度 HRC65)またはステンレス鋼(316L、Fe 放出<10ppm)で WO_3 の純度(>99.9%)を確保します。

このプロセスは、原材料の準備から始まります。粉碎後、タングステン酸または APT 粉末(D50 = 1~10 μm 、含水率<2%)を振動ふるい(ふるい穴 20~50 μm)に通して、凝集した粒子を除去し、流動性を確保します(安息角<40°)。粉末に少量のバインダー(例えば、ポリビニルアルコール PVA、0.5~2wt%)を添加することで、グリーンボディの強度を高めることができます(圧縮強度 >5MPa)が、熱処理時には完全揮発性(<400°C)を確保する必要があります。粉体はスクリーフイーダー(速度 0.1~0.5kg/min)でホッパー内に均一に供給され、ホッパー内壁にはポリテトラフルオロエチレン(フッ素樹脂、摩擦係数 0.1)をコーティングして固着を防ぎます。打錠機の型を事前に洗浄(エタノール拭き取り、残留<1mg/cm²)、圧力を 20~40MPa に調整し、プレス時間を 0.5~2 秒/個、グリーンボディの密度を 2.5~3.5g/cm³に制御しました。形成された本体はコンベアベルトに集められ、外観(亀裂なし、エッジ完全性率>95%)、寸法(偏差 0.1mm)<検査されます。不適格なグリーンボディ(密度<2 g/cm³)は破碎に戻され、再度プレスされます。プレス工程では、粉塵濃度(<5 mg/m³)を制御し、タングステンの損失(<0.2%)を防ぐために、換気

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

システム(風量 500~1000 m³/h)を装備する必要があります。

主要なパラメータの最適化は、グリーンボディの品質にとって非常に重要です。加圧圧力は 20~50 MPa である必要があります、低すぎる(<10 MPa)と、グリーンボディが緩み(多孔性>50%)になり、焼成中に断片化しやすくなります(収率<90%)。高すぎる(>60MPa)と気孔率が低下し(<10%)、ガス放出が妨げられ、グリーンボディが膨張または亀裂が発生する(スクラップ率>5%)。粉体の粒度は 1~10μm に制御されており、大きすぎる(>20μm)と成形ムラ(密度偏差>10%)、小さすぎる(<0.5μm)と粉塵飛散量が増加する(ロス>1%)。金型のサイズは、直径 10~30 mm、厚さ 3~8 mm のグリーンボディの目的と一致する必要があります。直径>50mm はタングステン粉末の原料として使用されています。バインダーの投与量は 0.5~1 wt%に制御されており、高すぎる(>3 wt%)と熱処理中に炭素(>0.1 wt%)が残り、WO₃(<99.9%)の純度に影響を与えます。プレス速度(10~60 個/分)は効率と品質のバランスをとる必要があります、速すぎる(>100 個/分)と摩耗や損傷につながる可能性があります(寿命<6 か月)。金型材料は、グリーンボディ (Ra<0.5μm)の表面仕上げを確保するために、高い耐摩耗性(例:GCr15 鋼、摩耗率<0.01 mm / 1000h)である必要があります。

この打錠機の利点は、成形精度が高いこと、グリーンボディの密度が均一であること(偏差<5%)、サイズを制御できること(誤差<0.1mm)、高温反応に対するグリーンボディ構造の要件を満たすこと(気孔率 20~40%)です。この装置は操作が簡単で、小ロット(10~100 kg/h)用のシングルプレスと高スループット(0.5~2 t/h)用のロータリープレスがあります。投資コストは中程度(シングルフラッシングでユニットあたり約 2,000~5,000 米ドル、ローテーションでユニットあたり約 2~50,000 米ドル)、メンテナンスコストは低くなっています(年間約 500~1,000 米ドル/ユニット)。高いボディ強度(圧縮強度 5~10 MPa)により、積み込みと輸送が容易になり、粉塵汚染(排出量<5 mg/m³)が低減されます。しかし、粉体の流動性によるプレス速度の制限(安息角>40°で効率<80%)、バインダーを添加してコストアップする必要がある(約\$10/kg PVA)などのデメリットがあります。高圧はカビの摩耗(3~6 か月ごとに交換、約 100 ドル/セットの費用がかかります)につながる可能性があります、微量金属汚染(Fe、Cr<20 ppm)は、磁気分離(磁場>1 T)または酸洗い(0.05 mol/L HNO₃)によって除去できます。エネルギー消費量が多く

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

(シングルフラッシュで 0.5~1kWh/t、回転で 2~5kWh/t)、超微粉末(<0.5 μ m)成形には不向きです。黄色の三酸化タングステンの製造では、錠剤プレスは、グリーンボディ(WO₃収率>95%)の安定性と反応効率を確保し、触媒支持体(比表面積 10~20m²/g)とタングステン粉末原料(純度>99.9%)の信頼性の高いサポートを提供します。

7.1.3 高温焼結装置

高温焼結装置はタングステン製造の中核であり、原材料の分解(例:H₂WO₄→WO₃+H₂O)および結晶化(例:アモルファス WO₃から単斜晶系結晶形態)を促進する安定した高温環境を提供するために使用されます。この装置は、WO₃結晶の品質(50ppm<不純物)と収率(>95%)を確保しながら、高温(最大 900°C)、耐食性(NH₃、H₂O に対する耐性)、高信頼性(5000 時間の連続運転)の要件を満たす必要があります。高温炉は焼結装置の主力であり、温度制御システムと組み合わせて正確なプロセス管理を実現し、小規模な実験室試験(<1 kg / バッチ)から工業大量生産(> 1 t / バッチ)に適しています。

7.1.3.1 高温炉

高温炉は、高温固体反応法による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア焼結装置であり、原材料の分解と電気加熱またはガス加熱による WO₃結晶化のための高温環境を提供します。設計では、WO₃の結晶形(単斜晶系、直交)と粒子サイズ(0.1~10 μ m)がアプリケーション(触媒、タングステン粉末原料など)のニーズを満たすように、温度均一性、雰囲気制御、およびエネルギー効率の最適化を考慮する必要があります。

高温炉の動作原理は、電気発熱体(シリコンカーボンロッド、モリブデンワイヤーなど)またはガスバーナーによる電気または化学エネルギーの熱エネルギーへの変換に基づいており、炉を 400~800°C に加熱し、原材料の固相反応を誘発します。タングステンの製造では、マッフル炉、回転管状炉、プッシュプレート炉が一般的に使用されます。マッフル炉は実験室および小ロット生産(0.1~10 kg / バッチ)に適しており、回転管状炉は連続パイロット(50~500 kg / h)に適しており、プッシュプレート炉は大規模生産(>1 t / h)をサポートします。マッフル炉(SX2-10-12 型)の場合、炉体(冷延鋼殻、耐熱>200°C)、炉室(アルミナ繊維、熱伝導率 0.2W/m·K<)、発熱体(炭粕ロッド、最高温度 1400°C)、るつぼ(アルミナ、>純度 99.5%)、排気系(耐食パイプ、NH₃耐性)で構成されています。炉のサイズ(0.01~0.5m³)は容量に応じて設計されており、内壁は耐火材料(ZrO₂コーティング、耐熱性>1000°C など)でコーティングされており、汚染(Fe、Al<20ppm)を低減します。反応中、原料(密度 2.5~3.5 g/cm³)をるつぼに入れ、空気または酸素

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

雰囲気($O_2>20\%$)で加熱して WO_3 (収率 $>95\%$)を生成します。

このプロセスはロードから始まります。形成されたタングステン酸または APT 本体(直径 10~50mm、厚さ 3~10mm)は、トレイまたは自動コンベアによって炉室内に均一に配置され、蓄積による熱伝導の不均一($>10^\circ C$ の温度偏差)を避けるために、装入密度を 0.5~1kg/L に制御します。炉室内を 100~200 $^\circ C$ (昇温速度 5 $^\circ C/min$)に予熱して残留水分($<1\ wt\%$)を除去し、続いて 5~10 $^\circ C/min$ を 500~700 $^\circ C$ にして 2~4 時間インキュベートします。反応中、炉内の酸素流量(0.1~1 L/min)は流量計($\pm 1\%$ の精度)によって調整され、完全な酸化(WO_2 含有量 $<0.1\%$)を確保します。分解により生成された NH_3 と H_2O は、排気システム(100~500 m^3/h)で輸出され、希酸吸収塔(H_2SO_4 、0.5 mol/L)で処理されます(NH_3 除去率 $>98\%$)。焼結後、炉室内を室温 3~5 $^\circ C/min$ まで冷却し、 WO_3 生成物を回収し、X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、誘導結合プラズマ(ICP-MS)により結晶形(単斜晶系、平面間隔 0.38nm)、粒子径($D_{50}=1-5\mu m$)、純度($>99.9\%$)を検出しました。不適格な製品(結晶形偏差 $>5\%$)は、研削および再焼結のために戻されます。

主要なパラメータの最適化は、 WO_3 の品質にとって非常に重要です。焼結温度は 500~700 $^\circ C$ で精密に制御する必要があり、500~600 $^\circ C$ では触媒に適した微粒子(0.1~1 μm 、比表面積 10~20 m^2/g)が生成されます。タングステン粉末原料の場合、より大きな粒子(5~10 μm 、比表面積 $<10m^2/g$)が 700 $^\circ C$ で生成されます。温度偏差は $\leq \pm 5^\circ C$ である必要があり、温度偏差が大きすぎると($> \pm 10^\circ C$)、結晶形が不均一になります(単斜晶系/直交混合率 $>10\%$)。保持時間は 2~4 時間に抑えられていますが、これは短すぎる(<1 時間)ため分解が不完全(H_2WO_4 残渣 $>1\ wt\%$)、長すぎる(>6 時間)と穀物凝集($D_{50}>10\mu m$)を引き起こします。酸素の分圧は 0.2 気圧 $>$ 必要があり、それ以下では低原子価酸化物($W_{18}O_{49}$ 、 $>0.5\%$)が生成される可能性があります。グリーンチャージの厚さ $<50mm$ で、厚すぎる($>100mm$)と、中央領域の反応性が低下します(降伏 $<90\%$)。エネルギー効率(熱損失 $<10\%$)を確保するために、炉室の熱伝導率を 0.3W/m $\cdot K$ にする必要があります。 NH_3 排出量が環境保護基準(GB 16297-1996)に沿って 5 mg / m^3 $<$ ことを保証するには、排気ガス処理効率を $>98\%$ にする必要があります。

高温炉の利点は、広い温度範囲(200~1400 $^\circ C$)と、幅広い原材料(タングステン酸塩、APT、リサイクル物)および結晶形態要件(単斜晶系、直交)への適応性です。この装置は、高い安定性(連

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

連続運転>5000 時間、故障率<1%）、高収率(>95%)を備えており、小規模テスト(0.1kg / バッチ)から大量生産(>1 t / h)に適しています。マッフル炉への投資額は低く(約 5,000 万〜20,000 米ドル / 台)、回転炉とプッシュ炉は連続生産(容量 1〜10t/h)に対応しています。WO₃は高純度(>99.95%)で、触媒(比表面積>10m²/g)およびタングステン製品(不純物<50ppm)の要件を満たしています。ただし、欠点には、エネルギー消費量の増加(マッフル炉で 500〜1000 kWh / t、回転炉で 300〜600 kWh / t)と熱効率の最適化(目標>80%)が含まれます。高温になると炉の材料が劣化する可能性があります(アルミナ繊維の寿命<2 年、費用は約 1000 ドル/m³です)。テールガス処理はコストを増加させます(約 US \$ 50–100 / t)。粒径の制御が難しく(偏差>20%)、正確な温度場が必要です。黄色の三酸化タングステンの製造では、高温炉が効率的な反応と製品品質を保証しますが、経済性を向上させるためにはエネルギー消費と自動化を最適化する必要があります。

7.1.3.1 温度制御システム

温度制御システムは、高温炉の中核であり、炉の温度をリアルタイムで監視および調整する役割を果たし、焼結プロセスの安定性と WO₃結晶形態の正確な形成を確保します。システムの性能は、温度均一性(偏差<±5°C)、反応効率(収率>95%)、エネルギー消費量(<1000kWh/t)に直接影響します。

温度制御システムの動作原理は、センサー、コントローラー、アクチュエーターが連携して動作する閉ループフィードバックメカニズムに基づいています。熱電対(精度±1°C のタイプ K または S)は、炉の温度(400〜800°C)をリアルタイムで監視し、信号をプログラマブルロジックコントローラー(PLC、シーメンス S7-1200 など、応答時間<0.1 秒)に送信するセンサーとして機能します。PLC は、設定された温度曲線(加熱、保温、冷却)に従って偏差を計算し、制御信号をアクチュエーター(サイリスタパワーレギュレータなど、電力調整精度は±0.5%)に出力し、発熱体(シリコンカーボンロッド、抵抗 0.1〜1 Ω)の電流(10〜100 A)を調整して、動的温度制御を実現します。このシステムは、多段階のプログラム制御(10〜20 ステージ、昇温速度 0.1〜20°C/分)をサポートしており、反応が段階的に行われるようにします(例:APT 分解 200〜400°C、WO₃結晶化 500〜700°C)。信頼性を高めるために、システムにはアラームモジュール(温度±10°C で自動電源オフ)とデータロギング(1 年間の保存、サンプリング周波数 1Hz)>が装備されています。

このプロセスは、システムのキャリブレーションから始まります。熱電対は炉室の中央と端(本体から 50mm<50mm)に取り付けられ、±1°C の精度で校正され、標準的な白金抵抗(PT100、誤

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

差 0.5°C)を使用して検証。温度曲線を設定します:100~200°C で予熱(5°C/min, 30 分間保持)、

400~600°C で焼結(5~10°C/min、2~4 時間保持)、室温(3~5°C/min)まで冷却します。グリーンボディがロードされると、PLC が起動し、システムが自動的にプログラムを実行し、温度曲線がリアルタイムで表示されます(誤差 $\pm 2^{\circ}\text{C}$)。反応中、熱電対信号が監視され(リフレッシュレート 0.5 秒)、偏差が 5°C>場合は電力が自動的に調整されます(5~10%の増加または減少)。

排気ガスの流量(0.1~1 L/min)は、過圧(>0.1 MPa)を避けるために温度に連動しています。焼結後、システムはデータ(温度、時間、電力)を記録し、品質のトレーサビリティを確保します。製品試験(XRD、SEM)により、結晶形(単斜晶系、平面間隔 0.38 nm)と粒子サイズ(D50 = 1~5 μm)が確認されました。

主要なパラメータの最適化は、温度制御の有効性にとって非常に重要です。熱電対の精度は $1^{\circ}\text{C}\pm$ 必要があり、応答時間は 1 秒<、遅すぎる(>2 秒)と温度遅延(>10°C の偏差)が発生します。温度偏差は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ に制御され、大きすぎる(> $\pm 10^{\circ}\text{C}$)と結晶形が不均一になる(単斜晶系/直交混合率>10%)または歩留まり損失(<90%)につながる可能性があります。加熱速度は 5~10°C/min で、速すぎる(>20°C/min)とグリーンボディの亀裂が発生し(スクラップ率>5%)、遅すぎる(<2°C/min)サイクルタイムが長くなる(>6 時間)。PLC のサンプリング周波数は 1Hz>、ダイナミックなレスポンス(調整サイクル<0.5 秒)を確保しています。発熱体の電力は炉の容積(10~50 kW/m³)に合わせる必要があります、低すぎると温度上昇が不十分になり(<400°C)、高すぎるとエネルギー消費が増加します(>1000 kWh/t)。システムには、単一障害点(故障率<0.1%)を防ぐために、冗長な熱電対(少なくとも 2 つの熱電対/ゾーン)を装備する必要があります。コントローラーの過熱や短絡を避けるために、周囲温度(<40°C)と湿度(<80%)を制御する必要があります。

温度制御システムの利点は、高精度(偏差 $\pm 5^{\circ}\text{C}$)、複雑なプロセスのサポート(マルチセグメント曲線、精度 $0.1^{\circ}\text{C}\pm$)、安定した WO₃結晶形(単斜晶系比>95%)です。高速応答(<0.1 秒)で、原材料(タングステン酸、APT)の変化に適応します。PLC は高い信頼性(MTBF>100,000 時間)で、リモート監視(データ伝送遅延<1 秒)をサポートしています。このシステムは適度に高価(約 1,000~5,000 ドル/セット)で、メンテナンスも簡単です(年間約 200 ドル)。ただし、欠点には、熱電対の経年劣化(<1 年、ユニットあたり約 50 ドルのコスト)と定期的なキャリブレーション(6 か月ごと)の必要性が含まれます。複雑な炉(回転炉)では、多点温度測定(>5 個の熱電対)が必要であり、コストが増加します(約 500 米ドル/ポイント)。エネルギー消費の最適化はアルゴリズムに依存し (PID パラメータ K_p=0.5~1)、デバッグは複雑です (>24 時間かかります)。黄色三酸化タングステンの製造では、温度制御システムが焼結の安定性と効率(収率>95%)を確保し、高純度 WO(>99.95%)と触媒の技術サポートを提供します。

7.1.4 雰囲気制御装置

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

雰囲気制御装置は、黄色三酸化タングステンの製造に使用され、不純物(炭素、硫黄など)や結晶欠陥による汚染を防ぎながら、原材料の WO_3 への完全な酸化を確実にするための特定の反応雰囲気を作り出し、維持します。装置には、高い気密性(漏れ率 $<0.01\text{L}/\text{min}$)、精密なガス流量制御(精度 $\pm 1\%$)、耐食性(NH_3 、 HCl 耐性)が求められます。雰囲気炉は、統合されたガス経路と炉設計を通じて雰囲気管理を実施し、ガス供給システムは純粋なガスを供給し、そのパラメータを調整することで、プロセスの安定性と WO_3 品質(比表面積 $5\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$)を保証します。

7.1.4.1 雰囲気炉

雰囲気炉は、高温固体反応法による黄色三酸化タングステンの調製のための中核的な雰囲気制御装置であり、密閉炉と制御可能なガス経路システムを通じて原料を焼結するための安定した酸素>豊富な環境を提供します。設計では、 WO_3 の高純度($>99.9\%$)と収率($>95\%$)を確保するために、高温耐性($400\sim 800^\circ\text{C}$)、雰囲気均一性、排気ガス処理能力を考慮する必要があります。

雰囲気炉の動作原理は、炉室内のガスの動的平衡に基づいています。炉室内を電熱(シリコンカーボンロッド、最高温度 1400°C)で $500\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱し、ガス供給システムに空気または純酸素(流量 $0.1\sim 5\text{L}/\text{min}$)を導入して酸素分圧を 0.2 気圧>維持し、原料(例: $\text{H}_2\text{WO}_4\rightarrow$)の酸化を促進します。 $\text{WO}_3+\text{H}_2\text{O}$)。反応により生成された NH_3 と H_2O は、排気ポート(パイプ材質 316L ステンレス鋼、耐食)を通じて輸出され、排気ガスは吸収装置で処理されます(除去率 $>98\%$)。一般的な雰囲気炉には、チャンバー炉(小ロット、 $0.1\sim 10\text{ kg}/\text{batch}$)、管状雰囲気炉(パイロットスケール、 $10\sim 100\text{ kg}/\text{h}$)、連続雰囲気炉(大量生産、 $>500\text{ kg}/\text{h}$)などがあります。チャンバー炉(GSL-1200X など)の場合、炉体(二重鋼殻、断熱厚さ $>50\text{mm}$)、炉室(アルミナ繊維、熱伝導率 $0.2\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)、シール方式(シリコン O リング、空気漏れ率 $<0.005\text{L}/\text{min}$)、ガス回路(ステンレス管、内径 $6\sim 12\text{mm}$)、発熱体(シリコンカーボンロッド、電力 $5\sim 20\text{ kW}$)。炉室内の内壁には ZrO_2 (厚さ $0.5\sim 1\text{mm}$ 、耐熱性 1000°C)>コーティングし、コンタミネーション(Fe 、 $\text{Al}<20\text{ppm}$)を低減しています。

このプロセスは、炉の準備から始まります。炉室は、残留粉塵($<1\text{ mg}/\text{cm}^2$)を除去するために事前に洗浄(0.5 MPa の圧力で圧縮空気)され、るつぼ(アルミナ、>純度 99.5%)(タングステン酸または APT、密度 $2.5\sim 3.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 、厚さ $<50\text{ mm}$)に充填されます。炉のドアを閉め、気密性を確認

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

します(真空<10 Pa、>10 分間保持します)。窒素(純度>99.99%、流量 1~2 L/min)を導入し、空気(酸素濃度<1%)を 5~10 分間置き換えました。その後、加熱を開始し、100~200°C(5°C/min)に加熱して水分(<1 wt%)を除去し、5~10°C/min で 500~600°C に昇温し、空気または酸素(流量 0.2~1 L / min、酸素濃度 20~30%)を導入し、2~4 時間断熱します。反応中、排気系から NH₃と H₂O を排出し(風量 200~1000m³/h)、排気ガスを希酸に吸収しました(H₂SO₄、0.5mol/L、NH₃除去率>98%)。焼結後、炉室内を 3~5°C/min で冷却し、X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、誘導結合プラズマ(ICP-MS)、結晶形(単斜晶系、平面間隔 0.38nm)、粒子径(D50=1~5μm)、純度(>99.9%)により、WO₃を採取・検出しました。

主要なパラメータの最適化は、大気効果に直接影響します。20~30%の酸素濃度が必要であり、低すぎる(<15%)と原子価の低い酸化物(WO₂含有量>0.5%)になり、高すぎる(>50%)とコストが増加します(酸素に対して約 0.5 米ドル/m³)。ガス流量は 0.2~1L/min に制御されており、大きすぎる(>5L/min)と炉内が過圧(>0.1MPa)になり、小さすぎる(<0.1L/min)と雰囲気ムラが発生します。酸素利用率が 95%>を確保するためには、炉のシーリングの漏れ率を 0.005 L/min<する必要があります。焼結温度は 500~600°C、偏差は<±5°C で、大きすぎる(>±10°C)と結晶形が不均一になります。排気ガス逆流汚染生成物(NH₃残渣<10ppm)を避けるため、吐出圧力は 0.01~0.05MPa としてください。グリーンボディの電荷密度<1 kg / L であり、高すぎる(>2 kg / L)とガスの拡散が妨げられます(収率<90%)。ガス経路材料は、長期的な安定性を確保するために耐腐食性である必要があります。

雰囲気炉の利点は、精密な雰囲気制御(酸素濃度偏差<5%)、さまざまなプロセスのサポート(空気、純酸素、窒素保護)、WO₃純度(>99.95%)と結晶形安定性(単斜晶系比>95%)の確保です。この装置は適応性が高く、実験室に適したチャンバー炉(0.1~10 kg/バッチ)と大量生産用の連続炉(>500 kg / h)を備えています。排ガス処理は高効率(NH₃排出量<5mg/m³)で、環境基準(GB 16297-1996)を満たしています。ただし、その欠点には、高エネルギー消費(500~1000 kWh / t)とシーリングシステムの複雑なメンテナンス(O リングは 6 か月ごとに交換され、リングあたり約 50 ドルの費用がかかる)が含まれます。高温腐食は炉の老化につながる可能性があります(アルミナ繊維の寿命<2 年、コストは約 1000 ドル/m³です)。雰囲気の均一性はガス回路の設計

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

に依存し、複雑な炉(回転炉)は複数のインテークを必要とします(費用は約 500 ドル/ポイント)。黄色の三酸化タングステンの製造では、雰囲気炉が安定した反応環境を確保し、高品質の WO_3 (比表面積 $10\sim 20\text{m}^2/\text{g}$)を確実にサポートします。

7.1.4.2 ガス供給システム

ガス供給システムは、純粋な反応ガス(酸素、空気、窒素など)を供給し、それらの流量、圧力、組成を正確に調整して、黄色の三酸化タングステンを製造するための安定した酸化雰囲気を作り出す責任がある雰囲気炉の支持装置です。このシステムの性能は、反応効率(収率 $>95\%$)と WO_3 質量(低原子価酸化物 $<0.1\%$)に直接影響します。

ガス供給システムの動作原理は、ガスの貯蔵、精製、分配に基づいています。ガス源(酸素ボンベ、純度 99.99% 、圧力 $10\sim 15\text{MPa}$)、減圧弁(出力圧力 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ 、精度 $0.01\text{MPa}\pm 0.01\text{MPa}$)、マスフローコントローラー(MFC、精度 $\pm 1\%$)、チューブ(304 ステンレス鋼、内径 $4\sim 10\text{mm}$)、フィルター(細孔径 $0.01\mu\text{m}$ 、除去率 99.9%)で構成されています。減圧弁で酸素や空気を減圧した後、フィルターで不純物(水分 $<10\text{ppm}$ 、油分 0.01ppm)<除去し、MFC 調整流量($0.1\sim 10\text{L/min}$)で炉室内に供給します。圧力センサー(精度 $\pm 0.5\text{kPa}$)と酸素分析計(範囲 $0\sim 100\%$ 、精度 $\pm 0.1\%$)を搭載し、炉内雰囲気(酸素濃度 $20\sim 30\%$)をリアルタイムで監視します。安全面では、圧力逃がし弁(トリガー圧力 $>0.6\text{MPa}$)と緊急遮断弁(応答時間 0.1 秒)<システムで構成されています。

このプロセスは、ガス検査から始まります。酸素ボンベまたは空気圧縮機(圧力 $>5\text{MPa}$)がシステムに接続され、パイプラインの気密性(空気漏れ率 $<0.001\text{L/min}$)がチェックされます。フィルターを始動し(3~6 か月の交換サイクル)、ガスの純度(N_2 、 $\text{CO}_2<5\text{ppm}$)を確保します。MFC の流量($0.2\sim 1\text{L/min}$)を設定し、炉の容積($0.01\sim 1\text{m}^3$)に合わせて調整し、初期窒素ガス($1\sim 2\text{L/min}$ 、5 分)で空気を置換しました(酸素濃度 $<1\%$)。 $100\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱した後、酸素分析器(サンプリング周波数 1Hz)で監視する空気または酸素(酸素濃度 $20\sim 30\%$)に切り替えます。反応中、圧力は $0.01\sim 0.05\text{MPa}$ に維持され、流量偏差は $\leq \pm 5\%$ でした。排気ガスは排気ポートから排出され、流量と濃度のデータを記録します(1 ヶ月>蓄積)。反応終了時には、窒素ガス(0.5L/min)で冷却し、過度な酸化を防ぎます。機器の定期的なメンテナンス(6 か月ごと、約 200 ドルの費用がかかります)、フィルターとシールの交換(シリコン、寿命 <1 年)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

主要なパラメータの最適化は、大気制御に不可欠です。酸素の流量は 0.2~1 L/min で、高すぎる(>5 L/min)とコストが増加し(約 0.5 米ドル/m³)、低すぎる(<0.1 L/min)と酸化が不十分になります(WO₃含有量>0.5%)。MFC の精度は±1%である必要があり、>±5%の偏差は大気変動(酸素濃度偏差>10%)を引き起こします。ガスの純度>99.99%で、不純物(H₂O、CO₂>10ppm)が製品(C<50ppm)を汚染する可能性があります。パイプラインの圧力は 0.1~0.5 MPa で制御され、高すぎる(> MPa)と漏れ(>0.01 L/min)が発生し、低すぎる(<0.05 MPa)と流れの安定性(<90%)に影響します。酸素分析器の応答時間は<1 秒で、リアルタイムのフィードバック(誤差<0.1%)を保証します。フィルターの細孔径<0.01μm で、MFC の微粒子の目詰まりを防ぎます(フローエラー>5%)。空気回路の材料は、>10 年の寿命を確保するために、耐食性(304SS、腐食速度<0.005 mm/年)である必要があります。

ガスパーシシステムの利点は、精密な制御(流量偏差<±1%、酸素濃度偏差<5%)、幅広いガス(O₂、N₂、空気)への対応、WO₃純度(>99.95%)と結晶形(単斜晶系比>95%)です。このシステムは、高い信頼性(MTBF>50,000 時間)と簡単な操作(自動化度>90%)を備えています。費用は中程度(約 1,000~5,000 ドル/セット)で、メンテナンスは安価です(年間約 200 ドル)。ただし、その欠点には、ガス消費のコストが高いことが含まれます(酸素で約 0.5 ドル/m³、室素で 0.2 ドル/m³)。フィルターと MFC は定期的に交換する必要があります(3~6 か月ごと、ユニットあたり約 100 ドルの費用がかかります)。複雑な炉タイプ(連続式)は、複数のガス経路(>5 回路、コストは約 500 米ドル/回路)を必要とするため、投資が増加します。黄色の三酸化タングステンの製造では、ガス供給システムは、高い反応効率と製品品質(歩留まり>95%)を確保し、大気炉に安定したガス源を提供します。

7.1.5 冷却装置

タングステン製造における冷却装置 は、高温固相反応による焼結後、高温 WO₃製品(500~700°C)を室温(<40°C)に安全に還元するために使用され、結晶欠陥、熱応力亀裂または過度の酸化を回避し、製品の品質(純度>99.9%、多形単斜晶系または直交)を確保します。冷却プロセスでは、WO₃(比表面積 5~20m²/g)の物理化学的安定性を維持するために、制御された速度(2~10°C/分)と周囲温度(酸素濃度<30%)が必要です。装置には、不純物(Fe、C<20ppm)による汚染を防ぎながら、安定した冷却能力、低エネルギー消費(<100kWh/t)、高信頼性(>5000 時間の連続運転)が必要です。主な冷却装置には、自然冷却装置と強制冷却装置が含まれ、前者は環境を使用して熱を放散し、小ロット生産(<10 kg/バッチ)に適しています。後者は、活発な熱交換による連続大量生産(>100 kg/h)に適しています。以下は、黄色の三酸化タングステンの製造における 2 種類の機器の役割、構造、操作点、および技術的特性の詳細な分析です。

7.1.5.1 フリークーリング装置

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステン製造のフリークーリングユニットは、周囲の空気または炉の熱放散に依存して高温の WO_3 製品をゆっくりと冷却し、実験室や小ロット生産(0.1~10 kg/バッチ)で広く使用されています。追加のエネルギーを必要としないシンプルな設計は、グリーンボディの完全性と結晶形態の安定性を確保するために、低冷却速度要件(2~5°C/分)のシナリオに適しています。

フリークーリングユニットは通常、高温炉(マッフル炉、モデル SX2-10-12 など)に統合されており、個別の機器は必要ありません。炉体(二重壁冷延鋼板シェル、厚さ 5~10mm、耐熱性 >200°C)、炉室(アルミナ繊維、熱伝導率 $0.2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、耐熱性 >1200°C)、るつぼ(アルミナ、>純度 99.5%、熱伝導率 $20\text{W/m}\cdot\text{K}$)、排気口(316L ステンレス鋼、内径 10~50mm)で構成されています。動作原理は、高温の WO_3 (500~700°C)からるつぼと炉を介して環境(20~30°C)に熱を伝達することに基づいています。焼結後、発熱体(シリコンカーボンロッド、出力 5~20kW)のスイッチを切り、 WO_3 体(密度 $2.5\sim 3.5\text{ g/cm}^3$ 、質量 0.1~10 kg)を自然対流(風速 $0.1\sim 0.5\text{ m/s}$)と輻射放熱によってるつぼ内で冷却します。炉室内の内壁には ZrO_2 (厚さ 0.5~1mm、耐熱性 >1000°C)をコーティングし、金属汚染を低減しています。冷却速度は炉室の暖かさによって決定され、通常は 2~5°C/分で、<40°C まで下がるまでに 4~8 時間かかります。

焼結の終了から運転プロセスが始まります。高温炉での WO_3 焼結(500~600°C、2~4 時間保持)が完了したら、加熱電源をオフにし、外部水分(相対湿度 <80%)や粉塵(濃度 <5mg/m³)による汚染を避けるために、炉室内を密閉(空気漏れ率 <0.005L/min)します。グリーンボディ(直径 10~50 mm、厚さ 3~10 mm)は、空気循環を確保するために、<1 kg/L の充填密度でるつぼに均等に配置されます(対流係数 $5\sim 10\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$)。排気口はわずかに開口しており(10~20%開度)、わずかな正圧(0.01~0.02MPa)が維持され、残留 NH_3 または H_2O (濃度 <10ppm)が排出されます。

冷却中は、炉の扉を閉め、周囲温度を 20~30°C(変動 <±5°C)に制御することで、冷却が速すぎる(>10°C/min)ことによるグリーンボディの亀裂を防ぎます(スクラップ率 <2%)。<40°C に冷却した後、炉の扉を開けて WO_3 を採取し、X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、誘導結合

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

プラズマ(ICP-MS)により、結晶形(単斜晶系、平面間隔 0.38nm)、粒子径(D50=1-5 μ m)、純度(>99.9%)を検出しました。不適格な製品(クラック率>5%)は、研削および再焼結に戻されます。

主要なパラメータの最適化は、冷却効果にとって非常に重要です。冷却速度は 2~5°C/min である必要があります、速すぎる(>10°C/min)と熱応力(圧縮強度<5MPa)と亀裂(>5%)につながります。サイクルを延長するには遅すぎる(<1°C/分)>12 時間)と、効率が低下します(<80%)。炉断熱層の厚さは>50mm、熱伝導率は 0.2W/m · K<、熱損失<10%を確保しています。グリーンボディの帯電厚さ<50mm、および過厚さ(>100mm)は、中央冷却ヒステリシス(温度偏差>20°C)を引き起こし、結晶形態の均一性(単斜晶系比<90%)に影響を与えます。周囲湿度<80%、高すぎる(>90%)と、WO₃吸湿性(含水率>0.5wt%)が発生する可能性があります。排気圧は 0.01~0.02MPa で、高すぎる(>0.05MPa)加速放熱(速度>10°C/min)、低すぎる(<0.005MPa)ため排気ガス滞留(NH₃>20ppm)につながった。るつぽ材料は高純度(Al₂O₃>99.5%)で、不純物を避ける必要があります。

フリークーリングユニットの利点は、エネルギー消費ゼロ($\approx$ 0kWh/t)と運用コストの低さ(メンテナンス<年間 100 ドル)です。小ロット(0.1~10 kg /バッチ)の低投資(500 ドルの追加<高温炉への統合コスト)。穏やかな冷却、グリーンボディの>98%の完全性、安定した結晶形態(単斜晶系比>95%)は、触媒(比表面積 10~20m²/g)およびタングステン粉末原料(純度>99.9%)のニーズを満たします。ただし、その欠点には、冷却時間が長い(4~8 時間)ことや、高速生産に適していないこと(効率<50 kg / h)が含まれます。冷却速度は精密に制御するのが難しく(偏差 $\pm$ 2°C/min)、環境条件(温度変動 $\pm$ 5°C)での亀裂率>5%)に依存します。大型炉(>0.5m³)は冷却ムラ(温度差>20°C)するため、粘稠度(粒度偏差>20%)に影響します。タングステン製造では、フリークーリングユニットが低コストで高信頼性の小規模プロセスをサポートします。

7.1.5.2 強制冷却装置

タングステン製造における強制冷却装置は、能動的熱伝達(空冷、水冷など)により WO₃製品の温度を急速に低下させ、中規模から大規模の連続生産(100kg/h~10t/h)に適しています。その設計は、効率的な熱放散と制御可能な速度(5~10°C/分)に焦点を当てて、結晶品質(純度>99.95%)と生産効率を確保します。

強制冷却装置は通常、空冷式熱交換器や水冷ジャケット炉など、スタンドアロンシステムまたは高温炉のコンパニオンモジュールです。空冷システムはファン(流量 1~5m/s)で駆動される

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

空気で本体をパージし、水冷ユニットは循環水(5~20°C)で熱を吸収します。空冷式熱交換器(FC-500 型)を例にとると、冷却室(304 ステンレス鋼、耐熱性>800°C)、ファン(出力 5~20kW、風量 1000~5000m³/h)、熱交換器チューブ(銅、熱伝導率>300W/m·K)、フィルター(細孔径 0.1mm、除去率>99%)、制御弁(精度±5%)で構成されています。動作原理は強制対流に基づいており、WO₃本体(500~700°C)を冷却チャンバー内の空気で加熱します(対流係数 50~200 W /m² ·K)、30~60 分で<40°C まで冷却します。水冷ジャケット炉(WC-1000 型)は、炉室の外壁に水冷チューブ(内径 10~20mm、流量 1~10m³/h)が埋め込まれており、水熱容量(4.18kJ/kg · 10m³ · K)5~15°C / min の冷却速度で熱を吸収します。

このプロセスは、焼結後の移送から始まります。WO₃(ウォリウム)本体(500~600°C、10~1000 kg)は、コンベアベルト(温度>800°C、速度 0.1~0.5 m/min)を介して冷却チャンバーに移動され、負荷密度は<1 kg/L です。空冷プラントはファン(1000~3000 m³/h)を始動し、空気はフィルター(除去率>99%)を通じて 5~10°C/min の冷却速度でパージされます。温度センサー(タイプ K 熱電対、精度±1°C)、リアルタイム監視(1Hz)、PLC(シーメンス S7-1200、応答<0.1 秒)、風量(誤差<±5%)を調整します。水冷式プラントは、水温 5~15°C、流量 2~5m³/h、ジャケット圧力 0.1~0.3MPa でポンプ(1~5kW)を始動します。<40°C まで冷却した後、グリーンボディを回収し、ひび割れ率(<2%)と硬度(圧縮強度>5MPa)を確認します。この生成物は、XRD、SEM、および ICP-MS によって、結晶形(単斜晶系、平面間隔 0.38 nm)、粒子サイズ(D50 = 1~5 μm)、および純度(>99.95%)を検出しました。排気ガス(NH₃<5ppm)は、集塵機(>99%の効率)とリサイクル水試験(pH 6~8)を通じて排出され、腐食を防ぎます(パイプ寿命>5 年)。

主要なパラメータの最適化は、冷却効果にとって非常に重要です。冷却速度は 5~10°C/min で、速すぎる(>15°C/min)と亀裂(>5%)、遅すぎる(<3°C/min)、効率の低下(<100kg/h)につながります。風量は 1000~3000m³/h、大きすぎる(>5000m³/h)、エネルギー消費量が多い(>100kWh/t)、小さすぎる(<500m³/h)、冷却が不均一(温度差>20°C)です。水冷の流量は 2~5m³/h、パイプの振動が高すぎる(>10m³/h)(振幅>1mm)、放熱が不十分(<1m³/h)(速度<5°C/min)です。空気または水温が

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

5~20°C で、高すぎ(>30°C)、熱交換効率が低い(<50%)。冷却チャンバーの気密性には、湿気(>80%)やほこり(>5 mg/m³)による汚染を防ぐために、<0.01 L/min の空気漏れ率が必要です。熱交換器チューブの清浄度は、粉塵の蓄積を防ぐために<0.5µm です(>0.1g/cm²)。PLC の精度±1°C で一貫性を確保します(偏差<10°C)。

強制冷却プラントの利点は、高速(30~60 分)、連続生産への適合性(100 kg/h~10 t/h)、高効率(>95%)です。速度は制御可能(5~15°C/分、偏差<±1°C/分)、グリーンボディの完全性率は>98%、結晶形は安定しています(単斜晶系比>95%)。触媒(比表面積 10~20m²/g)およびタングステン粉末原料(純度 99.95%)のニーズを満たすために、大容量(10~1000 kg /バッチ)をサポートします。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が高い(空冷で 50~100 kWh/t、水冷で 20~50 kWh/t)ことと、10~20 ドル/t の運用コストが含まれます。投資額は大きく(空冷は 1~50,000 米ドル/ユニット、水冷は 2~100,000 米ドル/ユニット)、メンテナンスは複雑です(ファンベアリングは 6 か月ごとに交換され、コストは 200 米ドル/ユニットです)。水冷は腐食防止(304SS、コスト 1000 USD/m)である必要があり、廃水処理には約 5 USD/m³ の費用がかかります。強制冷却装置は、高効率・高精度で量産プロセスをサポートし、WO₃(ウォリウム)の品質を確保します。

7.1.6 後処理装置

黄色三酸化タングステン製造の後処理装置は、高温固相反応焼結後の WO₃生成物を精製し、特定の粒子サイズ、均一性、および純度の要件を満たすために使用されます(純度>99.9%、D50=1~10µm)。後処理プロセスの目的は、冷却された WO₃グリーン製品またはバルク製品を精製、分散、選別して、触媒(比表面積 10~20m²/g)、タングステン粉末原料(純度 99.95%)>オプトエレクトロニクス材料(粒子サイズ偏差<20%)などの下流用途に適していることを確認することです。高効率(>95%)、低汚染(Fe、C<20ppm)、安定(5,000 時間の連続運転)、環境基準を満たすために粉塵(濃度<)を制御する装置が必要でした。後処理装置は、主に WO₃を目標粒度まで微細化する粉碎装置と、均一な粒度分布を確保するスクリーニング装置で構成されています。以下は、黄色の三酸化タングステンの製造における研削装置およびスクリーニング装置の機能、構造、操作点、および技術的特性の詳細な分析であり、専門的なデータと産業用途と組み合わせられています。

7.1.6.1 研削装置

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステン製造における粉碎装置は、冷却された WO_3 グリーンボディまたは粗粒子(粒子サイズ 0.1~10 mm)をミクロンスケール($D_{50} = 1 \sim 10 \mu\text{m}$)にさらに精製するために使用され、比表面積と分散を改善して、触媒、オプトエレクトロニクス材料、またはタングステン粉末製造の粒子サイズ要件を満たします。粉碎装置は、不純物汚染($\text{Fe} < 20 \text{ ppm}$)が少なく、凝集が制御されている(分散 $>90\%$)必要があります。

粉碎装置は主に遊星ボールミル、ジェットミルまたは振動ミルを使用し、そのうち遊星ボールミルは、その高精度と柔軟性のために黄色の三酸化タングステンの製造に広く使用されており、中小規模のバッチ(0.1~100kg/バッチ)に適しています。遊星ボールミル(モデル QM-3SP4)の場合、構造は粉碎タンク(ジルコニア、容量 0.5~5 L、純度 $>99.5\%$)、粉碎ボール(ジルコニア、直径 3~10 mm、硬度 HRC 85~90)、メインディスク(ステンレス鋼、回転速度 150~300 rpm)、および駆動モーター(出力 1~5 kW)で構成されています。動作原理は、粉碎タンクの回転(300~600 rpm)と回転によって生成される遠心力(10~20 g)に基づいており、 WO_3 粒子は粉碎ボール、せん断、摩擦の影響で精製されます。粉碎ジャーと粉碎ボールの内壁はジルコニア製で、金属汚染(Fe 、 $\text{Zr} < 10 \text{ ppm}$)を低減しています。乾式粉碎を行うか、湿式粉碎(媒体はエタノールまたは脱イオン水、固液比 1:1~1:2)を行うことができ、湿式粉碎は凝集(粒子分散 $>95\%$)を減らすために黄色の三酸化タングステンに適しています。

このプロセスは、原材料の準備から始まります。冷却された WO_3 体(500~600°C で焼結、密度 2.5~3.5g/cm³)を一次破碎(ジョークラッシャー、出力 $D_{50}=0.1 \sim 1 \text{ mm}$)により含水率 $<1\%$ で前処理し、接着を防止します。 WO_3 をペレットと材料比 10:1~15:1 でミルジャーに装填し、湿式粉碎媒体としてエタノール(純度 $>99.5\%$ 、固液比 1:1.5)を添加し、粉碎ジャーの充填率は 30~50% でした。ボールミルは 400~600rpm で回転するように設定されており、目標粒子サイズ($D_{50} = 1 \sim 5 \mu\text{m}$)に応じて 4~8 時間粉碎します。粉碎後、真空ろ過(細孔径 0.1 μm)または遠心分離(4000rpm)によりスラリーを分離し、固形物を 80~100°C で 6~12 時間乾燥させてミクロンサイズの粉末を得ます。乾燥粉末の粒度分布($D_{90} < 10 \mu\text{m}$)と形態(凝集率 $<5\%$)をレーザー粒度分析装置(精度 $\pm 1\%$)と SEM で検出した。粉碎工程では、過熱($>100^\circ\text{C}$)や結晶形変化(単斜晶系比 $<90\%$)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

を防ぐために、冷却システム(水冷、温度 $<50^{\circ}\text{C}$)を装備する必要があります。廃液(エタノール)を回収・蒸留(回収率 $>90\%$)し、粉塵をバグフィルター(効率 $>99\%$)で制御(排出量 $<5\text{mg}/\text{m}^3$)します。

主要なパラメータの最適化は、研削結果にとって非常に重要です。ボール径は $3\sim 10\text{mm}$ と大きすぎ($>15\text{mm}$)、リファイン度が不十分($\text{D}50>10\mu\text{m}$)、小さすぎ($<2\text{mm}$)で効率が悪くなります(研削時間 >12 時間)。ペレットとペレットの比率は $10:1\sim 15:1$ で、高すぎる($>20:1$)と摩耗が増加し(ZrO_2 、 $<0.01\text{wt}\%$)、低すぎる($<5:1$)とサイクルタイムが長くなります(>12 時間)。回転速度は $400\sim 600\text{rpm}$ で、高すぎる($>800\text{rpm}$)と振動(振幅 $>2\text{mm}$)と発熱を引き起こし、低すぎる($<300\text{rpm}$)と効率の低下($<70\%$)です。ウェットミルエタノールは凝集(分散 $>95\%$)を減らしますが、高価です($\$2/\text{L}$)。水車は、 WO_3 の溶解(損失 $>1\%$)を避けるために、 $\text{pH } 6\sim 8$ である必要があります。粉碎時間は $4\sim 8$ 時間で、長すぎる(>12 時間)と不純物($\text{Zr}<20\text{ppm}$)が発生し、短すぎる(<2 時間)と粒子サイズが不均一($\text{D}90>20\mu\text{m}$)になります。粉碎ジャーの材料は、耐摩耗性(ZrO_2 、摩耗率 $<0.005\text{ g/h}$)で、純度($>99.9\%$)を確保する必要があります。

粉碎装置の利点は、精密な粒度制御($\text{D}50=1\sim 10\mu\text{m}$ 、偏差 $<15\%$)、高い均一性($\text{D}90/\text{D}10<3$)、触媒(比表面積 $>15\text{m}^2/\text{g}$)とオプトエレクトロニクス材料(粒度偏差 $<20\%$)の必要性です。この装置は柔軟性があり、小ロット($0.1\sim 100\text{ kg}/\text{batch}$)用の遊星ボールミルと大量生産($>500\text{ kg/h}$)用のジェットミルがあります。安定した運転(故障率 $<1\%$)、メンテナンスが簡単(年間約 1000 米ドル/台の費用)。ただし、欠点には、高エネルギー消費($100\sim 200\text{ kWh/t}$)と湿式粉碎の乾燥(50 kWh/t)が含まれます。摩耗は不純物(Zr 、 $\text{Fe}<20\text{ ppm}$)を導入する可能性があり、磁気分離(磁場 $>1.5\text{ T}$)または酸洗い(0.05 mol/L HNO_3)が必要です。研削時間が長い($4\sim 8$ 時間)ため、高速生産には適していません。ノイズ($70\sim 90\text{ dB}$)は防音($<55\text{ dB}$)する必要があります。粉碎装置は、黄色の三酸化タングステンの後処理のための効率的な精製を提供し、製品の品質(歩留まり $>95\%$)を確保します。

7.1.6.2 スクリーニング装置

タングステン製造におけるスクリーニング装置は、粉碎された WO_3 粉末を粒子サイズで選別し、特大または超微粒子を除去し、均一な粒度分布($\text{D}50=1\sim 10\mu\text{m}$ 、 $\text{D}90<15\mu\text{m}$)を確保して、下流のアプリケーション(タングステン粉末、触媒など)の仕様を満たすために使用されます。ス

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

クリーニングプラントは、高スループット(>100 kg/h)と低汚染(Fe<10 ppm)である必要があります。

スクリーニング装置は、主に振動スクリーンまたは超音波スクリーンを使用しており、これらは高い効率と費用対効果により黄色の三酸化タングステンの製造に広く使用されており、中規模および大規模(100 kg/h~1 t/h)に適しています。振動スクリーン(ZS-1000 型)の場合、スクリーンフレーム(304 ステンレス鋼、直径 0.5~2m)、スクリーン(ナイロンまたはステンレス鋼、開口 5~20 μ m)、振動モーター(出力 0.5~2kW、周波数 20~50Hz)、出口(傾斜角 10~30°)で構成されています。動作原理は、スクリーンフレーム(振幅 2~5 mm)の振動を駆動するモーターに基づいており、WO₃粉末がスクリーン上に層状になり、細孔サイズよりも小さい粒子が通過し、大きな粒子が捕捉されます。スクリーンは、金属汚染(Fe<10ppm)を避けるために、ステンレス鋼(316L、耐食性)またはナイロン(摩擦係数<0.2)で作られています。マルチレイヤースクリーン(2~4 層)により、5 μ m、10 μ m、20 μ m などのマルチレベルの分類が可能です。

このプロセスは、粉末の準備から始まります。粉碎された WO₃粉末(D50=1~10 μ m 含水率<0.5%)は、負荷厚さ<50 mm のスクリーフィーダー(速度 0.1~0.5 t/h)によってふるいフレームに均等に供給されます。振動スクリーンは、周波数 30~40Hz、振幅 3~4mm、スクリーニング時間 5~10 分/バッチに設定されています。スクリーニング後、下部出口から良粉(D50=1~5 μ m)を回収し、上部排出口から特大粒子(>20 μ m)を戻して粉碎し、超微粒子(<0.5 μ m)を分別処理(光触媒など)します。スクリーニングプロセスには、粉塵(排出量<5 mg/m³、損失<0.5%)を制御するための除塵システム(バッグフィルター、空気量 500~2000 m³/h)を装備する必要があります。スクリーンは定期的に清掃され(超音波、周波数 40 kHz、5 分)、目詰まり(気孔率>90%)が取り除かれます。分布(D90<15 μ m)と形態(凝集<5%)をレーザー粒度分析装置と SEM で検出し、不良粉体(偏差>20%)は再スクリーニングまたは粉碎しました。

主要なパラメータの最適化は、スクリーニング結果にとって非常に重要です。メッシュの細孔径は 5~20 μ m で、大きすぎる(>50 μ m)と粒子の混合が粗くなり(>5%)、小さすぎる(<5 μ m)とフラックスが減少します(<50kg/h)。振動周波数が 30~40 Hz、高すぎる(>60 Hz)とノイズ(>100 dB)と画面の摩耗(寿命<6 か月)、低すぎる(<20 Hz)、効率が低すぎる(<70%)。振幅は 3~4 mm で、大きすぎる(>6 mm)と粉末が飛散し(>1%の損失)、小さすぎる(<2 mm)不完全なふるい分け(残留>10%)。装入厚さ<50mm で、厚すぎる(>100mm)とスクリーンが詰まります(フラックス<80%)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

スクリーン材料は、耐摩耗性(316L、摩耗率 $<0.01\text{mm/年}$)で、純度($\text{Fe}<10\text{ppm}$)を確保する必要があります。送り速度は $0.1\sim0.5\text{ t/h}$ で、速すぎる($>1\text{ t/h}$)と等級付けが不正確(偏差 $>20\%$)に仕上がりました。集塵効率 $>99\%$ で、排出量は 5mg/m^3 が保証されています。

スクリーニング装置の利点は、触媒($\text{D50}=1\sim5\text{ }\mu\text{m}$)およびタングステン粉末($\text{D50}=5\sim10\text{ }\mu\text{m}$)の正確なグレーディング(D50 偏差 $<10\%$)とハイスループット($100\text{ kg/h}\sim1\text{ t/h}$)です。設備はシンプルで(投資 $0.5\sim20,000$ 米ドル/台)、維持費も安い(年間約 500 米ドル)。マルチレイヤー画面は複数の仕様($2\sim4$ レベル)をサポートし、適応性に優れています。ただし、欠点には、エネルギー消費量が多い($10\sim20\text{ kWh/t}$)ことやふるいの目詰まり($1\sim3$ か月ごとに清掃し、1 時間あたり 50 ドルの費用がかかる)などがあります。微量摩耗は不純物($\text{Fe}<10\text{ ppm}$)を導入し、磁気分離(磁場 $>1\text{ T}$)を必要とする場合があります。ノイズ($80\sim100\text{ dB}$)は防音($<55\text{ dB}$)する必要があります。スクリーニング装置は、 WO_3 粒子径の均一性を確保し、高品質の後処理を保証します。

7.2 ゾルゲル法による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器

タングステンイエロー (WO_3)をゾルゲル法で調製する場合、コア機器は、光触媒(劣化効率 $>85\%$)、センサー(検出限界 $<\text{ppm}$)の要件を満たす高純度($>99.9\%$)、ナノスケール(粒子サイズ $20\sim200\text{nm}$)の WO_3 粉末または薄膜を生成するために、前駆体溶液の均質な混合、ゲル化、乾燥、および熱処理をサポートする必要があります。エレクトロクロミック(着色効率 $>50\text{cm}^2/\text{C}$)およびその他のアプリケーション要件。ゾルゲル法は、タングステン酸ナトリウム(Na_2WO_4)または塩化タングステン(WCl_6)を前駆体として用い、溶解、酸性化、ゲル化、熱処理により WO_3 を形成するプロセスであり、高精度(温度偏差 $\pm 1^\circ\text{C}$)、低汚染($\text{Fe}<10\text{ppm}$)、安定性(連続運転 >5000 時間)が要求されます。コア機器には、混合装置、加熱装置、乾燥装置、焼結装置などが含まれ、このセクションでは、混合装置の機械的攪拌機、および加熱装置の恒温水槽とオープンに焦点を当て、その機能、構造、操作点、技術的特性を詳細に分析し、専門的なデータと産業アプリケーションと組み合わせて説明します。

7.2.1 ミキシング機器

攪拌装置は、黄色三酸化タングステンのゾルゲル調製物中に前駆体溶液(例えば、 $0.05\sim0.2\text{ mol/L}$ の濃度の Na_2WO_4 溶液)、酸性化剤(HCl 、 $\text{pH } 1\sim3$ など)、および溶媒(水またはエタノール)を混合するために使用され、反応物の均一な分散を確保し、ゾル形成を促進します(コロイド粒子サイズ $10\sim50\text{ nm}$)。この装置は、 WO_3 の純度($>99.9\%$)に影響を与える不純物を避けるた

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

めに、安定したせん断(100~100 rpm)、耐食性(HCl、pH<2)、および低汚染(Fe、C<10 ppm)を提供する必要があります。機械式攪拌機は、効率的な混合とプロセスの柔軟性により、ゾルゲル法で最も一般的に使用される攪拌機です。

7.2.1.1 機械式攪拌機

機械式攪拌機はモーターを介してパドルを回転させ、前駆体溶液にせん断と乱流を提供し、溶質の拡散とゾル粒子の均一な形成を促進します(分散>95%)。これは、実験室および中小規模のプロセスのためのタングステン生産の小規模(0.1~10 L/バッチ)およびパイロット(10~100 L/バッチ)で広く使用されています。

機械式攪拌機(タイプ JJ-1)は、モーター(0.1~1 kW 出力、50~2000 rpm)、攪拌パドル(PTFE または 316 L ステンレス鋼、長さ 50~300 mm)、攪拌シャフト(ステンレス鋼被覆 PTFE、耐腐食性)、および反応容器(ガラスまたはステンレス鋼、容量 0.5~100 L)で構成されています。動作原理は、パドルの回転によって生成される流れ場(せん断速度 $10 \sim 100 \text{ s}^{-1}$)に基づいており、 Na_2WO_4 と HCl を急速に混合してタングステン酸(H_2WO_4)コロイドを生成します: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$ 。インペラ設計(例:直径 20~100 mm の 3 枚羽根プッシャー)は、流体の乱流(レイノルズ数>1000)を確保し、局所的な過集中(濃度偏差>10%)を回避します。PTFE(摩擦係数<0.1)は、金属汚染(Fe<5 ppm)を防ぎ、酸性化環境(pH 1~3)に対して酸性(pH 1~14)です。

このプロセスは、溶液の調製から始まります。 Na_2WO_4 (純度>99.5%)を脱イオン水(導電率<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、0.05~0.2 mol/L)に溶解し、反応容器(ガラス、耐温>100°C)に注ぎ、エタノール(0~20 vol%)を添加して粘度(<10 mPa·s)を調整しました。攪拌機には PTFE パドル(清浄度 Ra<0.5 μm)が取り付けられており、液面下 2/3 に浸され、200~500 rpm に設定されています。HCl をゆっくりと滴下(6 mol/L、ドリップ速度 0.1~0.5 mL/分)し、pH 1~3 を制御し、均質なゾル(コロイド粒子サイズ 10~50 nm)が形成されるまで 1~2 時間攪拌します。攪拌時には、揮発(エタノール損失<1%)を避けるために、容器は密閉されます(空気漏れ率<0.01 L/min)。ゾルはゲル化またはコーティングプロセスに移され、攪拌機は脱イオン水とエタノール(残留<1 mg/cm²)で洗浄

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

されます。このプロセスには、酸性ミスト($\text{HCl} < 1 \text{ mg/m}^3$)を制御するための換気システム($200 \sim 500 \text{ m}^3/\text{h}$)を装備する必要があります。本製品は、動的光散乱法(DLS)と紫外可視分光法(UV-Vis)により検出され、コロイド粒子径と安定性(沈殿率 $< 5\%$)を検出しました。

重要なパラメータの最適化は、ゾルの品質にとって重要です。 $200 \sim 500 \text{ rpm}$ では、高すぎる($> 1000 \text{ rpm}$)と気泡(体積 $> 5\%$)とコロイド破裂(粒子サイズ偏差 $> 20\%$)、低すぎる($< 100 \text{ rpm}$)および不均一な混合(濃度偏差 $> 15\%$)につながります。ブレードの直径は容器($1/3 \sim 1/2$ 容器の直径)と一致し、大きすぎる($> 2/3$)とエネルギー消費量が増加し($> 0.5 \text{ kWh/L}$)、小さすぎる($< 1/4$)効率が低下します($< 80\%$)。pH は $1 \sim 3$ に制御され、高すぎる(> 4)と H_2WO_4 が生成されず(収率 $< 70\%$)、低すぎる(< 1)と不安定な副産物が生成されます($\text{WO}_2 > 0.5\%$)。溶液温度は $20 \sim 40^\circ\text{C}$ で、高すぎる($> 60^\circ\text{C}$)と揮発が加速し(溶媒損失 $> 5\%$)、低すぎる($< 10^\circ\text{C}$)と粘度が高くなります($> 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)。混合時間は $1 \sim 2$ 時間で、長すぎる(> 4 時間)とエネルギー消費量が増加($> 1 \text{ kWh/L}$)、短すぎる(< 0.5 時間)とコロイドの不均一化(分散 $< 90\%$)。プロペラの材質は、純度($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$)を確保するために、PTFE または 316L(腐食速度 $< 0.01 \text{ mm/年}$)である必要があります。

機械式攪拌機の利点は、均質な混合(分散 $> 95\%$)、調整可能な速度($50 \sim 2000 \text{ rpm}$)、および幅広い前駆体(Na_2WO_4 、 WCl_6)に適していることです。設備はシンプルで(投資 $1000 \sim 5000$ 米ドル/ユニット)、メンテナンスコストは安価です(年間約 200 米ドル)。小ロット生産($0.1 \sim 100 \text{ L/バッチ}$)のための高効率($> 90\%$)。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い($0.1 \sim 0.5 \text{ kWh/L}$)ことや、非常に大容量($> 500 \text{ L}$)には適さないことが含まれます。プロペラの摩耗(PTFE の寿命 < 1 年、 50 ドル/個)は微量不純物($\text{C} < 10 \text{ ppm}$)を導入する可能性があります。酸性ミストは処理する必要があります(費用は約 20 ドル/ m^3)。機械式攪拌機は、黄色の鉄柁ゾルの調製に効率的な混合を提供し、コロイドの品質を確保します(収率 $> 95\%$)。

7.2.2 暖房設備

加熱装置は、溶液の反応温度($20 \sim 80^\circ\text{C}$)を制御し、ゲル化と乾燥($60 \sim 150^\circ\text{C}$)を促進し、黄色三酸化タングステンのゾルゲル調製物で熱処理することにより WO_3 ($300 \sim 500^\circ\text{C}$)を生成するた

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

めに使用されます。このデバイスは、 WO_3 ナノ構造(粒子サイズ 20~200 nm)と結晶形態(バンドギャップ 2.6~2.8 eV の単斜系)の形成を確実にするために、均一な加熱(偏差 $\leq \pm 1^\circ\text{C}$)、耐食性(HCl、耐エタノール性)、および高い安定性(故障率 $< 1\%$)を提供する必要があります。サーモスタットウォーターバスとオープンは一般的に使用される加熱装置であり、前者は溶液およびゲル化段階用、および乾燥および予備熱処理用のポスターです。

7.2.2.1 サーモスタットウォーターバス

サーモスタットウォーターバスは、前駆体反応およびゲル化のためのゾルゲル法に安定した低温加熱(20~80°C)を提供し、 H_2WO_4 コロイドの均一な沈殿を促進します(収率 $> 90\%$)。実験室および小規模試験(0.1~10 L/バッチ)に適しており、その高い精度と安全性で知られています。

サーモスタットウォーターバス(モデル HH-4)は、シンク(304 ステンレス鋼、容量 5~50 L、耐腐食性)、加熱管(ニクロム、電力 0.5~2 kW)、サーモスタット(PID、精度 $0.5^\circ\text{C} \pm$)、循環ポンプ(流量 1~5 L/min)で構成されています。動作原理は、水の高い熱容量($4.18 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$)熱が伝達され、加熱管が設定値(20~80°C)に加熱され、循環ポンプが水温が均一になるようにします(偏差 $\leq \pm 0.5^\circ\text{C}$)。反応容器(ガラスビーカー、0.1~5 L)を流しに入れ、溶液(例: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$ 、pH 1~3)を一定温度で攪拌してゾルまたはゲルを形成します。シンクの内壁を研磨($R_a < 0.5 \mu\text{m}$)し、コンタミネーション($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$)を低減しています。安全装置には、過熱保護(電源オフ $> 85^\circ\text{C}$)とレベルセンサー(低水位アラーム)が含まれます。

このプロセスは、機器の準備から始まります。タンクに脱イオン水(導電率 $< 10 \mu\text{S/cm}$ 、充填率 80~90%)を充填し、40~60°C(ゲル化最適)に設定し、10~20 分間(偏差 $0.5^\circ\text{C} \pm$)予熱しました。反応容器に前駆体溶液(0.05~0.2 mol/L Na_2WO_4)を充填し、水位(2~5 cm)より下の流しに置いた。溶液を攪拌機(200~500rpm)と混合し、HCl(0.1~0.5mL/min)を pH 1~3 まで滴下し、1~2 時間の一定温度でゲル(粘度 $> 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)を形成しました。反応中、サーモスタットが監視され(1 Hz)、循環ポンプが水の流れを維持します(流量 0.1~0.2 m/s)。ゲルは乾燥プロセスに移され、シンクの排水口で洗浄されます(残留物 $< 1 \text{ mg/cm}^2$)。このプロセスには、換気(風量 $200 \text{ m}^3/\text{h}$)と酸性ミスト($\text{HCl} < 1 \text{ mg/m}^3$)の制御が必要です。DLS と UV-Vis を使用して、粒子サイズ(10~50 nm)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

と透明度(>90%)を検出しました。

重要なパラメータの最適化は、ゲルの品質にとって重要です。温度は 40~60°C で、高すぎる(>80°C)とコロイド分解(収率<80%)、低すぎる(<20°C)、反応が遅い(時間>4 時間)です。温度制御精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ で、 $>\pm 2^{\circ}\text{C}$ のずれはコロイドの不均一化(粒度偏差>20%)につながります。シンクの容量が容器に一致している(2~5 倍)、小さすぎる(<1.5 倍)、熱放散が不十分である(偏差 $>\pm 2^{\circ}\text{C}$)。循環ポンプの流量は 1~5 L / min であり、温度が低すぎ(<0.5 L / min)、温度が不均一($>\pm 3^{\circ}\text{C}$)です。溶液の体積<タンクの体積の 1/3 であり、大きすぎる(>1/2)と熱伝達に影響します(効率<80%)。水質は純粋(不純物<10 ppm)で、汚染を避ける(Ca、Mg<5 ppm)必要があります。加熱管の出力は 0.5~2kW で、高すぎる(>3 kW)とエネルギー消費量は高くなります(>3 kWh/L)。

サーモスタットウォーターバスの利点は、温度が正確(偏差 $\leq \pm 0.5^{\circ}\text{C}$)であり、ゲル化に適している(収率>90%)ことです。設備はシンプルで(投資 500-2000 米ドル/ユニット)、メンテナンスコストは安い(年間約 100 米ドル)。実験室(0.1~10 L / バッチ)に適した高い安全性(過熱<停電で 0.1 秒)。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い(0.1~0.5 kWh / L)ことと、大容量(>50 L)に適さないことが含まれます。シンクは定期的にスケール除去する必要があります(3 か月ごと、20 ドルの費用がかかります)。温度範囲が限られている(<100°C)ため、乾燥や熱処理には適していません。サーモスタットウォーターバスは、黄色の三酸化タングステンのゲル化に安定した環境を提供し、ナノ構造の形成を確実にします。

7.2.2.2 オープン

このオープン、ゾルゲル法で、ゲルを乾燥させるための黄色の三酸化タングステンを調製するため(60~150°C)、または溶媒(水、アセトール)および有機物(PVA など、含有量<1 重量%)を除去してアモルファスまたは結晶性の WO_3 (粒子サイズ 20~200nm)を形成するための予備熱処理(200~400°C)に使用されます。小型(0.1~10 kg/バッチ)からパイロット(10~100 kg/バッチ)に適しており、均質な加熱と柔軟性で知られています。

オープン(モデル DGG-9070)は、チャンバー(二重壁スチールシェル、断熱ケイ酸アルミニウム、厚さ 50 mm)、炉室(304 ステンレス鋼、容量 30~500 L)、加熱管(ニクロム、電力 1~5 kW)、ファン(空気量 200~1000 m^3/h)、サーモスタット(PID、精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$)で構成されています。動作原

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

理は、電気加熱パイプ(熱伝導率 $0.02\text{W/m}\cdot\text{K}$)による空気の加熱に基づいており、ファンの循環により均一な炉室(偏差 $\leq\pm 2^{\circ}\text{C}$)が保証されます。ゲルをトレイ(アルミナ、純度 $>99.5\%$)に入れ、 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ (6~12 時間)で乾燥させるか、 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ (1~2 時間)で熱処理して WO_3 (ウオ₃)を形成します。炉内壁を研磨($\text{Ra}<0.5\mu\text{m}$)することで、コンタミネーション($\text{Fe}<5\text{ppm}$)を低減します。排気ポート(直径 $10\sim 50\text{mm}$)は揮発性物質(エタノール、 $\text{H}_2\text{O}<10\text{ppm}$)を排出します。

このプロセスはロードから始まります。ゲル(水分 $50\sim 80\%$)をトレイ(厚さ 10mm)に均一に塗布し、るつぼ(装入密度 $<0.5\text{kg/L}$)に装填して炉に入れます。設定温度 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ (乾燥)または $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ (熱処理)、加熱速度 $2\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、6~12 時間(乾燥)または 1~2 時間(熱処理)保持します。ファン動作($500\text{m}^3/\text{h}$)により、均一な温度(偏差 $\leq\pm 2^{\circ}\text{C}$)が保証されます。乾燥後、 WO_3 の含水率は <1 重量%、熱処理後に結晶化します(単斜晶系、平面間隔 0.38nm)。排気システム(316L ステンレス鋼)は揮発性物質を放出し、コンデンサー(効率 $>95\%$)を通じてエタノール($>90\%$)を回収します。 $<40^{\circ}\text{C}$ ($3\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)に冷却して WO_3 を収集し、X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、BET により結晶形、粒子径($\text{D}_{50}=20\sim 200\text{nm}$)、比表面積($20\sim 80\text{m}^2/\text{g}$)を検出しました。炉内洗浄(圧縮空気、残留 $<1\text{mg}/\text{cm}^2$)、排気ガス処理(放電 $<5\text{mg}/\text{m}^3$)。

主要なパラメータの最適化は、 WO_3 の品質にとって非常に重要です。乾燥温度は $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ で、高すぎる($>150^{\circ}\text{C}$)とゲル割れ($>5\%$ の不良率)、低すぎる($<40^{\circ}\text{C}$)と>長(24 時間)です。熱処理温度は $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ で、高すぎる($>500^{\circ}\text{C}$)粒子成長($\text{D}_{50}>500\text{nm}$)、低すぎる($<200^{\circ}\text{C}$)不完全な結晶化(単斜晶系比 $<80\%$)。温度制御精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、偏差 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ は均一性(比表面積偏差 $>20\%$)に影響します。加熱速度は $2\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、亀裂($>5\%$)が速すぎます($>10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)。トレイローディングの厚さ $<10\text{mm}$ 、オーバーヒープ($>20\text{mm}$)は不均一に乾燥されます(含水率 $>5\text{wt}\%$)。ファンの風量は $200\sim 1000\text{m}^3/\text{h}$ で、低すぎる場合($<100\text{m}^3/\text{h}$)の温度偏差は $\geq 5^{\circ}\text{C}$ です。トレイの材料は、汚染($\text{Si}<5\text{ppm}$)を避けるために、高純度($\text{Al}_2\text{O}_3>99.5\%$)である必要があります。

オーブンの利点は、広い温度範囲($50\sim 500^{\circ}\text{C}$)と乾燥および熱処理のサポート(歩留まり $>95\%$)です。ナノメートル WO_3 (比表面積 $>50\text{m}^2/\text{g}$)に適した均質な加熱(偏差 $\leq\pm 2^{\circ}\text{C}$)。投資は中程度($1,000$ ドルから $5,000$ ドル/ユニット)で、メンテナンスは簡単です(年間約 200 ドル)。ただし、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

その欠点には、エネルギー消費量が多い(0.5～2 kWh / kg)ことや、非常に大量のポリウム(>500 kg/バッチ)には適さないことが含まれます。揮発性物質は処理する必要があります(費用は 20 ドル/m³です)。熱処理温度が限られており(<500°C)、高温炉(>500°C)が必要です。このオーブンは、黄色の三酸化タングステンの乾燥と結晶化を確実にサポートし、ナノ構造と特性を確保します。

7.2.3 反応容器

反応容器は、ゾルゲル法で、前駆体溶液(例:Na₂WO₄、濃度 0.05～0.2 mol / L)、酸性化剤(例:HCl、pH 1～3)、および溶媒(水またはエタノール)の混合および反应用の黄色三酸化タングステンを調製して、ゾルおよびゲル(コロイド粒子サイズ 10～50 nm)の均一な形成を確保するために使用されます。WO₃の純度(>99.9%)を保証するためには、容器は耐食性(pH 1～14)、高気密性(<0.01 L/min)、低汚染性(Fe、C<10 ppm)である必要があります。その制御可能な環境と汎用性により、反応器はゾルゲル法で一般的に使用される反応容器です。

7.2.3.1 原子炉

この反応器は、ゾルゲル法による黄色三酸化タングステンの調製のための密閉された耐食性反応環境を提供し、前駆体の酸性化、ゾル形成、およびゲル化をサポートします(収率>90%)。小規模(0.1～10 L/バッチ)からパイロット(10～100 L/バッチ)に適しており、実験室や産業の移行段階で広く使用されています。

反応器構造(例:GSH-5L)は、ケトル本体(316L ステンレス鋼またはガラスライニング、0.5～100L 容量)、攪拌システム(PTFE パドル、50～1000rpm)、加熱/冷却ジャケット(温度制御 20～200°C)、シーリングキャップ(シリコン O リング、0.1～1MPa)、およびサンプリングバルブ(316L ステンレス鋼、内径 5～10mm)で構成されています。動作原理は、閉鎖環境での制御された反応に基づいており、Na₂WO₄は攪拌下(せん断速度 10～100 s⁻¹)下で HCl と反応し、H₂WO₄コロイドを形成します:Na₂WO₄ + 2HCl → H₂WO₄ + 2NaCl。ジャケットは、水または油(熱伝導率 0.1～0.15 W / m · K)を循環させることにより温度(20～80°C)を調整し、均一な反応を確保します(コ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ロイド分散>95%)。ケトルの内壁は、汚染($\text{Fe}<5\text{ ppm}$)を減らすために、ガラス(厚さ 1~2 mm、 $\text{pH } 1\sim 14$)または PTFE コーティング(摩擦係数<0.1)で裏打ちされています。安全装置には、圧力リリースバルブ($1.2\text{ MPa}>$ トリガー)と温度アラーム($100^\circ\text{C}>$ 非通電)が含まれます。

運用プロセスは、原材料の配合から始まります。 Na_2WO_4 (純度>99.5%)を脱イオン水(導電率< $10\mu\text{S/cm}$ 、 $0.05\sim 0.2\text{ mol/L}$)に溶解し、エタノール($0\sim 20\text{ vol\%}$)を加えて粘度を調整し(< $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$)、ケトルを注いだ(充填率 50~70%)。ケトル本体を事前に洗浄し(エタノール、残留< 1 mg/cm^2)、PTFE パドルを取り付け(ケトルの 1/3 径)、シーล蓋をロックしました(エア漏れ率< 0.01 L/min)、攪拌速度を 200~500rpm に設定し、ジャケットに温水($40\sim 60^\circ\text{C}$ 、流量 1~5L/min)を加え、 $\text{pH } 1\sim 3$ まで HCl を滴下(6 mol/L 、ドリップ速度 $0.1\sim 0.5\text{ mL/min}$)します。反応は、ゾル(粒子サイズ 10~50 nm)を形成し、ゲル(粘度> $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$)を 4~12 時間形成するのに 1~2 時間かかります。サンプリングバルブは、 pH とコロイドの状態(DLS、偏差<10%)を検出します。ゲルは底部バルブ(内径 10 mm)を介して移送され、ケトルは脱イオン水(廃 $\text{pH } 6\sim 8$)で洗浄されます。このプロセスには、換気(風量 200~500 m^3/h)と酸性ミスト($\text{HCl}<1\text{ mg/m}^3$)の制御が必要です。この製品は、動的光散乱法(DLS)と紫外可視分光法(UV-Vis)によって検出され、コロイド粒子のサイズと安定性を検出しました。

主要なパラメータの最適化は、反応の有効性にとって重要です。攪拌速度は 200~500rpm で、高すぎる(>1000 rpm)と気泡(>5%の容量)が発生し、低すぎる(<100 rpm)と混合が不均一になります(濃度偏差>15%)。温度は $40\sim 60^\circ\text{C}$ で、コロイド分解が高すぎる(> 80°C)<、反応が遅すぎる(< 20°C)>4 時間)。 $\text{pH } 1\sim 3$ 、高すぎる(>4)と H_2WO_4 が生成されず(収率<70%)、低すぎる(<1)と副産物が増加します($\text{WO}_2>0.5\%$)。ケトルの充填率は 50~70%であり、高すぎる(>80%)と攪拌(分散<90%)に影響します。ジャケットの温度制御精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ で、 $>\pm 3^\circ\text{C}$ のずれはコロイドの不均一化(粒度偏差>20%)につながります。ケトル本体の材質は、耐食性(ガラスライニング、腐食速度< 0.01 mm/年)と純度($\text{Fe}<5\text{ ppm}$)を確保する必要があります。反応時間は 4~12 時間で、短すぎる(<2 時間)とゲル化が不完全になります(粘度< $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$)。

リアクターの利点は、その高い気密性(漏れ率< 0.01 L/min)と制御された反応のサポート(>収

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

率 90%)です。耐腐食性(pH 1-14)で、幅広い前駆体(Na_2WO_4 、 WCl_6)に適しています。装置は柔軟性があり(0.1-100 L/バッチ)、投資は中程度(2000-20,000 USD/ユニット)です。ただし、欠点には、エネルギー消費量が多い(0.2-0.5 kWh/L)ことと複雑な清掃(セッションあたり約 0.5 時間、費用が 10 ドル)が含まれます。大きなケトル(>100L)は不均一に攪拌されます(偏差>10%)。酸性ミスト処理はコストが増加します。反応器は、黄色の三酸化タングステンのゾルゲル化のための安定した環境を提供し、ナノコロイドの品質を保証します。

7.2.4 研削装置

黄色三酸化タングステンのゾルゲル調製では、乾燥または熱処理後の WO_3 バルク(粒子サイズ 0.1-10 mm)を精製し、ナノスケールの粉末($D_{50}=20-200\text{ nm}$)を生成し、比表面積($20-80\text{ m}^2/\text{g}$)と分散(>95%)を改善するために、粉碎装置が使用されます。光触媒やセンサーのニーズを満たすためには、低コンタミネーション(Fe 、 $\text{Zr}<10\text{ ppm}$)、高効率(>90%)、粒子径制御(偏差<20%)が求められました。乳鉢と乳棒は実験室の小さな粉碎(<1 kg/バッチ)に適しており、遊星ボールミルはパイロットテスト(1-100 kg/バッチ)に適しています。

7.2.4.1 白と乳棒

乳鉢と乳棒は、手動または半機械的な粉碎によって WO_3 ブロックを精製するため、小規模の実験室調製(10 g-1 kg/バッチ)に適しており、高純度の WO (>99.9%)のニーズを簡単な操作と低コストで満たすことができます。

乳鉢と乳棒(瑪瑙またはジルコニア、純度>99.5%)は、乳鉢(内径 50-200 mm、深さ 20-100 mm)と乳棒(直径 10-50 mm、長さ 50-150 mm)で構成されています。動作原理は、手作業で加えられたせん断力と破砕力に基づいており、 WO_3 ブロック(粒子サイズ 0.1-10 mm)を乳鉢で乳棒で破砕し、 $D_{50}=0.5-10\text{ }\mu\text{m}$ に精製します。瑪瑙(モース 7、摩耗率<0.01 g/h)またはジルコニア(HRC 85-90)は、汚染(Si 、 $\text{Zr}<5\text{ ppm}$)を低減します。粉碎は乾式粉碎または湿式粉碎(エタノール、固液比 1:1)であり、湿式粉碎は凝集を減少させます(分散>90%)。

このプロセスは、原材料の準備から始まります。 WO_3 バルク(300-400°C で熱処理、含水率<1%)を乳鉢(清浄度 $R_a<0.5\text{ }\mu\text{m}$)に入れ、エタノール(純度>99.5%、0-10mL)を添加しました。粒子径

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(D50 = 0.5–5 μm)に応じて、手作業(圧力 0.1–0.5 MPa、周波数 1–2 Hz)を 10–30 分間粉碎します。粉碎後、スラリーをろ過(細孔径 0.1 μm)または乾燥(80°C、2–4 時間)し、粉末を回収します。粒子径(D90 < 10 μm)と形態(凝集率 < 5%)をレーザー粒度分析装置と SEM で検出した。乳鉢と乳棒は、脱イオン水とエタノール(残留物 < 1 mg/cm²)で洗浄しました。このプロセスは、換気(100 m³/h)と粉塵制御(< 5 mg/m³)する必要があります。廃液回収(エタノール > 90%)。

主要なパラメータの最適化は、研削結果にとって非常に重要です。粉碎時間は 10–30 分で、長すぎる(> 1 時間)と不純物(Si < 10 ppm)が発生し、短すぎる(< 5 分)と粒度が不均一(D50 > 10 μm)です。圧力 0.1–0.5 MPa、高すぎる(> MPa)とモルタルが損傷し(寿命 < 6 か月)、低すぎる(< 0.05 MPa)、効率が低すぎる(< 70%)。エタノールの量は湿式粉碎で 5–10 mL であり、多すぎる(> 20 mL)と乾燥時間の増加(> 6 時間)と少なすぎる(< 2 mL)凝集(> 10%)。モルタルの内径はサンプルに一致し(サンプル量 < 1/3)、過充填(> 1/2)すると研削にムラが生じます(偏差 > 20%)。WO₃の純度(> 99.9%)を確保するためには、材料は高純度(瑪瑙、Si < 5 ppm)である必要があります。ダスト制御効率 > 99%、排出量 < 5 mg/m³です。

乳鉢と乳棒の利点は、操作が簡単で(50–500 米ドル/セットの投資)、エネルギー消費がない(0 kWh/kg)ことです。高純度(Fe、Si < 5 ppm)で、実験室に適しています。ただし、その欠点には、効率が低く、大量生産に適していない(> 1 kg)ことが含まれます。粒子サイズの制御が難しく、手動操作の一貫性が劣ります(> 10%)。飛散する粉塵を保護する必要があります。乳鉢と乳棒は、黄色の三酸化タングステンの小規模粉碎に低コストのソリューションを提供します。

7.2.4.2 遊星ボールミル

遊星ボールミルは、高速で回転して WO₃バルクを精製し、パイロット(1–100 kg/バッチ)に適したナノスケールの粉末(D50 = 20–200 nm)を生成し、高効率で制御可能な粒子サイズで触媒を満たします。

遊星ボールミル(モデル QM-3SP4)は、粉碎タンク(ジルコニア、容量 0.5–5 L、純度 > 99.5%)、粉碎ボール(ジルコニア、直径 3–10 mm、硬度 HRC 85–90)、メインディスク(ステンレス鋼、150–300 rpm)、モーター(出力 1–5 kW)で構成されています。動作原理は、研削ボットの回転

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(300~600 rpm)と回転(遠心力 10~20 g)に基づいており、研削ボールの衝撃とせん断下でのWO₃の微細化が行われます。ジルコニア材料は汚染(Zr、Fe<10 ppm)を減らします。乾式粉碎を行うことも、湿式粉碎(エタノール、固液比 1:1~1:2)を行うことができ、湿式粉碎は分散を改善します。

このプロセスはロードから始まります。WO₃ブロック(D50=0.1~10 mm、含水率<1%)を、ペレットと材料比が 10:1~15:1 およびエタノール(固液比 1:1.5)の粉碎ジャーにロードしました。粉碎ポットは 30~50%で充填され、回転速度は 400~600rpm、粉碎は 2~6 時間(D50 = 20~200 nm)です。スラリーろ過(細孔径 0.1μm)または遠心分離(4000rpm)、乾燥(80~100°C、6~12 時間)。レーザー粒度分析装置と SEM(D90<500 nm、凝集率<5%)で検出した。冷却システム(水冷式、<50°C)により、過熱(>100°C)を防ぎます。廃液回収(エタノール>90%)、集塵機による粉塵(効率>99%、排出量<5mg/m³)。

主要なパラメータの最適化は、研削結果にとって非常に重要です。研削ボールの直径は 3~10mm で、大きすぎ(>15mm)、精製が不十分(D50>500nm)、小さすぎる(<2mm)、非効率的(>8 時間)です。ペレットとペレットの比率は 10:1~15:1 で、高すぎ(>20:1)、摩耗が大きかったり(ZrO₂<0.01wt%)、低すぎたり(<5:1)、サイクルタイムが長すぎたり(>8 時間)します。回転速度 400~600 rpm、高すぎる(>800 rpm)振動(振幅>2 mm)、低すぎる(<300 rpm)、低効率(<70%)。湿式粉碎用のエタノールは凝集(>95%)を減少させ、水製粉用の pH 6~8(損失<1%)を減少させます。粉碎時間は 2~6 時間で、長すぎると(>8 時間)、不純物が増加します(Zr<20ppm)。粉碎ジャーは、耐摩耗性(ZrO₂、摩耗率 0.005g/h)<、純度(>99.9%)を確保する必要があります。

遊星ボールミルの利点は、正確な粒子サイズ(D50 = 20~200 nm、偏差<15%)と高効率(1~100 kg/バッチ)です。ナノ WO₃(比表面積>50m²/g)に適しています。ただし、欠点には、高エネルギー消費(100~200 kWh/t)と湿式粉碎の乾燥(50 kWh/t)が含まれます。摩耗不純物(Zr<20ppm)には磁気分離(磁界>1.5T)が必要です。ノイズ(70~90 dB)は防音(<55 dB)する必要があります。遊星ボールミルは、タングステン粉碎を効率的にサポートし、ナノ粉末の品質を保証します。

7.2.5 ろ過および洗浄装置

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

濾過および洗浄装置は、ゲルまたは粉碎スラリーからの固体 WO_3 (または H_2WO_4 前駆体) の分離、および洗浄による残留イオン (Na^+ 、 $\text{Cl}^- < 10 \text{ ppm}$ など) および有機物 (エタノール < 0.1 重量%) の除去のための黄色三酸化タングステンのゾルゲル調製に使用されます。この装置は、不純物 ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$) や凝集 (分散 $> 95\%$) による汚染を避けるために、高いろ過効率 (固形分回収率 $> 98\%$)、正確な細孔サイズ制御 ($0.1 \sim 1 \mu\text{m}$)、耐酸性および耐アルカリ性 ($\text{pH } 1 \sim 14$) を提供する必要があります。吸引フィルターユニットは実験室とパイロット ($0.1 \sim 10 \text{ L/バッチ}$) に適しており、遠心分離機はパイロットと大量生産 ($10 \sim 1000 \text{ L/バッチ}$) に適しており、どちらも連携して WO_3 の高純度と均質性を確保します。

7.2.5.1 吸引ろ過装置

吸引フィルターは、負圧ろ過により WO_3 (ウォ) ゲルやスラリーから液体を分離し、実験室や小規模生産 ($0.1 \sim 10 \text{ L/バッチ}$) で広く使用されている残留不純物を洗い流します。シンプルなデザインのため、高純度の $\text{WO}_3 (> 99.9\%)$ の微細加工に適しています。

吸引フィルターユニット (SHZ-DIII など) は、ブリネル漏斗 (ガラスまたはポリプロピレン PP、容量 $0.1 \sim 5 \text{ L}$)、メンブレン (PTFE またはナイロン、細孔径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$)、吸引フィルターボトル (ガラス、容量 $0.5 \sim 10 \text{ L}$)、真空ポンプ (出力 $0.1 \sim 0.5 \text{ kW}$ 、到達真空 $< 10 \text{ Pa}$)、および接続チューブ (シリコンまたは PTFE、内径 $5 \sim 10 \text{ mm}$) で構成されています。動作原理は、真空ポンプが負圧 ($0.01 \sim 0.09 \text{ MPa}$) を発生させ、液体がフィルター膜 (ろ過速度 $1 \sim 10 \text{ mL/s}$) を通過して吸引フィルターフラスコに入り、 WO_3 ゲル (粒子サイズ $10 \sim 50 \text{ nm}$) または粉末 ($D_{50} = 20 \sim 200 \text{ nm}$) が膜に閉じ込められることを基本としています。PTFE メンブレン ($\text{pH } 1 \sim 14$) は、耐食性と低汚染 (Fe 、 $\text{C} < 5 \text{ ppm}$) を保証します。ブリネル漏斗の内壁は、残留物 (固形物の損失 $< 1\%$) を避けるために研磨されています ($R_a < 0.5 \mu\text{m}$)。

手順はゲルの調製から始まります。 WO_3 ゲル (水分 $50 \sim 80\%$ 、 $\text{pH } 1 \sim 3$) または研磨剤スラリー (固液比 $1:1 \sim 1:2$) をブリネル漏斗に流し込み、PTFE メンブレン (細孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 、清浄度 $R_a < 0.5 \mu\text{m}$) をあらかじめ敷き詰めました。真空ポンプ (真空度 $0.05 \sim 0.08 \text{ MPa}$) を始動し、 $5 \sim 20$ 分間濾過した後、液体を吸引フィルターフラスコに回収しました (回収率 $> 98\%$)。フィルターケーキ (厚さ $5 \sim 20 \text{ mm}$) を脱イオン水 (導電率 $< 10 \mu\text{S/cm}$ 、 $50 \sim 200 \text{ mL}$) で $3 \sim 5$ 回洗浄し、 Na^+ と $\text{Cl}^- (< 10 \text{ ppm})$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

を除去しました。洗浄後、吸引ろ過を 2〜5 分間続け、フィルターケーキの含水率を 20〜30% に減少させます。フィルターケーキをオーブン(80〜100°C、6〜12 時間)に移して乾燥させ、WO(ウー)粉末を得ました。メンブレンと漏斗は、脱イオン水とエタノール(残留物<1 mg/cm²)で洗浄しました。廃液(pH 6〜8)は中和され、排出されます。このプロセスでは、粉塵や酸性ミスト(HCl<1 mg/m³)を制御するために、換気(200 m³/h)が必要です。この製品は、誘導結合プラズマ(ICP-MS)と BET を使用して、純度(>99.9%)と比表面積(20〜80 m²/g)について試験しました。

主要なパラメータの最適化は、ろ過の有効性にとって重要です。メンブレンの細孔径は 0.1〜1 μm であり、固形分の損失が大きすぎ(>2 μm)(>2%)、濾過が小さすぎる(<0.05 μm)ため、ろ過が遅くなりました(<1 mL / s)。真空度は 0.05〜0.08 MPa で、高すぎる(>0.09 MPa)と膜が損傷し(寿命<100 倍)、低すぎる(<0.02 MPa)、効率が低すぎる(<50%)。ケーキの厚さは 5〜20 mm で、オーバーブラシ(>30 mm)は不均一(含水率>40%)です。洗浄量 50〜200 mL、無駄が多すぎる(>500 mL)、不純物残留物が少なすぎる(><20 mL)不純物残留物(Cl>20 ppm)。ろ過時間は 5〜20 分で、長すぎる(>30 分)とエネルギー消費量が高くなります(>0.1 kWh / L)。膜材料は、純度(Fe<5 ppm)を確保するために、PTFE(耐食性、寿命>200 サイクル)である必要があります。オイルミストの汚染(<0.01 mg/m³)を避けるために、真空ポンプの排気をろ過する必要があります(効率>99%)。

サクシオンフィルターユニットの利点は、操作が簡単で(\$500〜2000/セットの投資)、小規模な試験に適していること(0.1〜10 L/バッチ)です。高純度(Fe、C<5 ppm)、高いろ過効率(>98%)。低エネルギー消費(0.05〜0.1 kWh / L)と低メンテナンスコスト(年間約 100 ドル)。ただし、その欠点には、ろ過速度が遅い(<10 mL/s)ことや、大容量(>10 L)には適さないことが含まれます。メンブレンは交換する必要があります(100〜200 サイクルあたり 10 ドル)。手動操作の一貫性が悪い(偏差>10%)。吸引フィルターユニットは、タングステンゲルの分離に高純度のサポートを提供し、製品品質(歩留まり>95%)を確保します。

7.2.5.2 遠心分離機

この遠心分離機は、高速で回転して WO₃ゲルやスラリーから液体を分離し、不純物を洗浄す

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

るため、パイロット生産や大量生産(10〜1000 L/バッチ)に適しています。その効率的な分離と自動化により、黄色三酸化タングステン(純度>99.95%)の大規模な調製をサポートします。

遠心分離機(モデル LW-400)は、ボウル(316 L ステンレス鋼、容量 5〜100 L、耐腐食性)、モーター(出力 5〜20 kW、速度 1000〜6000 rpm)、フィルターバッグ(PTFE またはナイロン、細孔サイズ 0.1〜1 μm)、供給チューブ(PTFE、内径 10〜20 mm)、および制御システム(PLC、精度 $\pm 1\%$)で構成されています。動作原理は遠心力(1000〜5000 g)に基づいており、ゲルまたは粉末(粒子サイズ 10〜200 nm)がボウルの内壁に堆積し、液体がフィルターバッグ(ろ過速度 10〜100 L/min)を介して排出されます。316L ボウル(腐食速度<0.01mm/年)と PTFE フィルターバッグ(pH 1〜14)により、低汚染($\text{Fe}<5\text{ ppm}$)を確保しています。安全装置には、過速度保護(> 6000 rpm の電源オフ)と振動センサー(振幅>2 mm アラーム)が含まれます。

このプロセスは、スラリーの準備から始まります。 WO_3 (ウオリウム)ゲル(水分 50〜80%)または研磨剤スラリー(固液比 1:1〜1:2)を供給チューブ(流量 0.1〜1 L/s)を通じてボウル(50〜70% 充填)に注入します。遠心分離機を 3000〜5000rpm に設定し、5〜15 分間遠心分離し、液体を廃棄物タンクに回収しました(回収率>98%)。フィルターケーキ(厚さ 10〜30 mm)を脱イオン水(100〜500 L、導電率<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$)で 3〜5 回洗浄し、 Na^+ と Cl^- (<10 ppm)を除去しました。さらに遠心分離(3000rpm、5 分)すると、フィルターケーキの水分含有量は 15〜25%に減少します。ケーキスクレーパーを排出(0.1〜0.5 m/s)し、オーブンに移します(80〜100°C、6〜12 時間)。ボウルとフィルターバッグは脱イオン水(残留<1 mg/cm²)で洗浄しました。排水中和(pH 6〜8)の排出。このプロセスには、換気(500〜2000 m³/h)と粉塵制御(<5 mg/m³)が必要です。これらの製品は、ICP-MS、BET、および SEM により、純度(>99.95%)、比表面積(20〜80 m²/g)、および粒子サイズ($D_{50}=20\sim 200\text{ nm}$)について試験しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

主要なパラメータの最適化は、遠心分離の結果にとって重要です。回転速度は 3000～5000rpm で、高すぎる(>6000rpm)とフィルターバッグが損傷し(寿命<100 倍)、低すぎる(<1000rpm)と分離が不完全(固形物残留物>5%)です。フィルターバッグの細孔径が 0.1～1 μm 、大きすぎる(> μm)失われる(>2%)、小さすぎる(<0.05 μm)詰まり(流量<5 L/min)。遠心分離時間は 5～15 分で、エネルギー消費量が多い(>0.5kWh/L)と長すぎる(>20 分)、水分含有量が高い(>40%)と短すぎます(<3 分)。洗浄量 100～500 L、多すぎる(> 1000 L)と高価(> \$ 0.1 / L)、不純物残留物が少なすぎる(<50 L)不純物残留物(Cl>20 ppm)。ケーキの厚さは 10～30mm で、厚すぎる(>50mm)排出しにくい(効率<80%)。ボウルの材質は 316L(Fe<5ppm)、フィルターバッグは PTFE(寿命>200 サイクル)である必要があります。廃液処理効率>98%、排出量<5mg/L です。

遠心分離機の利点は、分離速度が速い(10～100 L/分)ことと、大量生産に適していること(10～1000 L/バッチ)です。高効率(>98%)、高純度(Fe<5ppm)です。高度な自動化(PLC 制御、偏差<1%)、連続生産をサポートします。ただし、その欠点には、高エネルギー消費(0.2～0.5 kWh/L)と多額の投資(\$ 1～100,000/ユニット)が含まれます。バッグの交換(100～200 サイクルあたり 50 ドル/フィルター)とボウルのクリーニング(0.5 時間あたり 20 ドル)が費用に追加されます。ノイズ(80～100 dB)は防音(<55 dB)する必要があります。この遠心分離機は、黄色の三酸化タングステンの効率的な分離をサポートし、ナノ WO₃の品質と収率を確保します。

7.3 電気化学堆積による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器

タングステン(WO₃)は、タングステン酸ナトリウム(Na₂WO₄)またはタングステン酸(H₂WO₄)を電解質として用いる電気化学堆積法により電極表面に蒸着し、エレクトロクロミック(着色効率>50cm²/C)、光触媒(劣化効率>85%)、センサー(検出限界<1ppm)で広く使用されている WO₃薄膜またはナノ構造体(厚さ 0.1～10 μm 、粒子サイズ 20～200nm)を形成します。電界を印加して WO₃を堆積させる方式で、WO₃の高純度(>99.9%)と均一性(膜厚偏差<10%)を確保するためには、高い精度(電圧偏差<±0.1V)、耐食性(pH1～14)、安定性(5000 時間の連続運転>)が求められます。中核となる機器は、電解槽、電極、電源であり、ここでは、それらの機能、構造、動作ポイント、技術特性について、専門的なデータや産業アプリケーションと組み合わせて詳しく説明します。

7.3.1 電解槽

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

電解槽は、電解質溶液(Na_2WO_4 、0.05～0.2mol/L など)、電極、反応環境を収容するために使用され、電気化学堆積による黄色三酸化タングステンの調製のための中核装置であり、作用電極表面への WO_3 の堆積をサポートします(堆積速度 0.01～0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$)。フィルムの品質を確保するためには、耐食性(HCl 、 H_2SO_4)、高気密性(漏れ率<0.01mL/min)、低汚染(Fe 、 C <5ppm)が必要です。

電解槽(EC-100 など)は、タンク(ガラス、PTFE または 316L ステンレス鋼、容量 0.1～10L)、電極ホルダー(PTFE、5～50mm 間隔)、攪拌装置(磁気攪拌、50～500rpm)、温度制御ジャケット(20～80°C)で構成されています。動作原理は、電界下での電解質の酸化還元反応に基づいており、 WO_4^{2-} は還元され、 WO_3 として作用電極(カソード)に堆積します： $\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。タンクは、金属汚染(Fe <5 ppm)を避けるために、PTFE(pH 1～14)またはガラス(純度>99.5%)でできていました。ジャケットは、水を循環させることで温度(25～40°C)に保たれ(熱伝導率 0.6W/m·K)、攪拌されて均一な溶液が得られます(濃度偏差<5%)。シーリングキャップ(シリコン O リング、耐圧 0.1MPa)により揮発(溶剤ロス<1%)を防止します。

このプロセスは、溶液の調製から始まります。 Na_2WO_4 (純度>99.5%)を脱イオン水(導電率<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、0.05–0.2 mol/L)に溶解し、 H_2SO_4 (0.1 mol/L)を添加して pH 1–3 を調整し、タンクに注ぐ(充填率 50–80%)。タンクは事前に洗浄され(エタノール、残留<1 mg / cm^2)、固定電極(作用電極面積 10～100 cm^2)、および間隔 10～20 mm。攪拌を開始し(200～300rpm)、ジャケット温度を 25～40°C(偏差 $\leq \pm 1^\circ\text{C}$)に制御しました。電源(定電圧 1～5V、30～120 分間蒸着)に接続すると、 WO_3 (ウォ)膜が作用電極(厚さ 0.5～5 μm)に成膜されます。成膜後、電極を取り出し、脱イオン水(Cl^- <10ppm)で洗浄し、乾燥(60°C、2 時間)しました。タンク洗浄(廃液 pH6～8)、換気(風量 200～500 m^3/h)、酸性ミスト制御(H_2SO_4 <1mg/ m^3)です。走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回折(XRD)、紫外可視分光法(UV-Vis)を使用して、厚さ(偏差<10%)、結晶形状(単斜晶系、平面間隔 0.38 nm)、バンドギャップ(2.6～2.8 eV)を検出しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

主要なパラメータの最適化は、蒸着効果にとって重要です。溶液の pH は 1～3 で、高すぎる (>4) と沈殿が遅く (<0.01 μ m/min)、副生成物が形成されない (<1) と低すぎる (WO_2 >0.5%)。25～40°C の温度では、高すぎる (>60°C) と溶液が揮発し (>5%)、低すぎる (<20°C) と不均一に堆積します (厚さ偏差>20%)。電極間隔は 10～20 mm で、大きすぎる (>50 mm) と高抵抗 (効率<80%) になり、小さすぎる (<5 mm) と電界が不均一になります (堆積偏差>15%)。攪拌速度 200～300 rpm、堆積を妨げるには高すぎる (>500 rpm) (多孔性>20%)、濃度偏差が低すぎる (<100 rpm)>10%。タンクは PTFE またはガラス (Fe <5 ppm) でできており、漏れ率は <0.01 mL/分です。蒸着時間は 30～120 分で、フィルムが長すぎる (>4 時間) とフィルムにひびが入ります (>5%)。電解槽の利点は、環境 (>95% の収率) で制御されるため、実験室や小規模な試験 (0.1～10 L/バッチ) に適していることです。低投資 (500～5,000 ドル/ユニット) と簡単なメンテナンス (年間約 100 ドル)。しかし、容量が限られ (<10 L)、大量生産には不向きなのがデメリットです。酸性廃棄物は中和する必要があります (費用は 20 ドル/ m^3)。攪拌により、微量の不純物 (C <5 ppm) が混入することがあります。電解セルは、黄色の三酸化タングステンの堆積に安定した環境を提供し、フィルムの品質を保証します。

7.3.2 電極

電極は、電気化学堆積による黄色三酸化タングステンの調製における WO_3 堆積のためのキャリア (作用電極) および電流伝導媒体 (対電極、参照電極) として使用され、これは直接フィルムの均一性 (厚さ偏差<10%) および性能 (エレクトロクロミック効率>50 cm^2/C) に影響を与える。電極は、導電性 (抵抗<1 Ω)、耐食性 (pH 1～3)、および安定性 (寿命>1000 時間) である必要があります。

電極システムは、作用電極 (導電性基板、FTO ガラス、10～100 cm^2 の面積)、対電極 (白金メッキまたはカーボンロッド、作用電極の 1～2 倍)、および参照電極 (Ag/AgCl、電位 0.197V 対 SHE など) で構成されています。動作原理は 3 電極システムに基づいており、作用電極 (カソード) に WO_4^{2-} 還元堆積 WO_3 、酸化反応 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ など) が対極 (アノード) で発生し、参照電極が安定した電位基準を提供します。FTO ガラス ($\text{SnO}_2:\text{F}$ 、抵抗値 10～20 Ω/sq) は、 WO_3 接着 (結合力>5MPa) のための平坦な表面 (Ra <0.1 μm) の作用電極として使用されます。白金対向電極 (純度 99.9%)>耐食性 (腐食速度<0.01mm/年) で、Ag/AgCl 参照電極 (KCl 飽和度、漏れ率<0.01 $\mu\text{L}/\text{h}$) により電位精度 ($\pm 1\text{mV}$) を確保しています。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

手順は、電極の前処理から始まります。FTO ガラスをエタノールと脱イオン水(40kHz、10 分)で超音波処理して有機物(C<1ppm)を除去しました。白金対電極酸洗(0.1 mol/L HNO₃、5 分)および参照電極のキャリブレーション(電位偏差 $\leq \pm 2$ mV)。電極は電解槽に固定され(10~20 mm 間隔)、FTO は電解質(Na₂WO₄、pH 1~3)に浸され、露出領域は 10~100cm²です。電源(定電圧 2-5V または定電流 0.1-1mA/cm²)に接続し、30-120 分間堆積させると、WO₃薄膜形成(厚さ 0.5-5μm)が形成されました。蒸着後、FTO を水(Cl⁻<10ppm)で洗浄し、乾燥(60°C、2 時間)した。再利用する前に電極を洗浄してください(残留<1 mg /cm²)。酸性ミスト(H₂SO₄<1 mg/m³)を避けるために、このプロセスは換気(200 m³/h)する必要があります。薄膜は、形態(多孔性<10%)、結晶形態、およびバンドギャップ(2.6~2.8 eV)について、SEM、XRD、および UV-Vis でテストされました。

主要なパラメータの最適化は、フィルムの品質にとって重要です。作用電極面積は 10~100cm²で、電流は不均一(>200cm²)(厚さ偏差>20%)です。対極の面積は作用電極の面積>1~2 倍であり、抵抗が小さすぎる(<1 倍)高すぎる(効率<80%)。電極間隔は 10~20mm で、電界は弱く(>50mm)(成膜速度<0.01μm/min)。FTO 抵抗 10~20 Ω/sq、高すぎる(>50 Ω/sq)、堆積が不均一(>15%)。参照電極の電位精度 ± 1 mV、5mV $\pm$ 偏差が制御に影響します(電圧誤差>0.1V)。蒸着時間は 30~120 分で、長すぎる(>4 時間)とフィルムが緩みます(気孔率>20%)。電極材料は高純度(FTO、Pt、Fe<1ppm)である必要があります。このセンサの利点は、高い導電性(FTO 電流密度>1mA/cm²)と耐食性(Pt 寿命>2000 時間)です。均一な成膜(膜厚偏差<10%)に対応。ただし、欠点には、FTO のコストが高い(US \$ 10-50/dm²)ことと白金電極のコストが高い(US \$ 100 /cm²>)ことが含まれます。参照電極は校正する必要があります(3 か月ごと、費用は 20 ドル)。電極は、タングステンの堆積に効率的なキャリアを提供し、薄膜の性能を確保します。

7.3.3 電源装置

電源は、タングステンの電気化学的堆積に安定した電圧または電流を供給し、作用電極に堆積する WO₃を駆動します(堆積速度 0.01~0.1μm/分)。高い精度(電圧 ± 0.1 V、電流 ± 0.1 mA)、広い範囲(0~30V、0~5A)、および安定性(リップル<1%)(リップル 1%)が要求されます(膜厚偏差<10%)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

電源(例:CHI-660E)は、DC 出力モジュール(50~500W 電源)、制御盤(デジタル表示、精度 0.1%)±電極インターフェース(3 電極方式)、フィードバック回路(応答時間<0.1ms)で構成されています。動作原理は、定電圧(1~5 V)、定電流(0.1~1 mA/cm²)、またはサイクリックボルタンメトリ(CV、スキャンレート 1~100 mV/s)に基づいて電界を制御し、電極表面の電界は WO₄²⁻に減少します。電源は、複数のモード(ポテンシostat、ガルバノstat、パルス堆積)をサポートしており、均一薄膜(ポロシティ<10%)のポテンシostatとナノ構造(粒子サイズ 20~100 nm)のパルス堆積が可能です。帰還回路は、参照電極(Ag/AgCl)を介して出力(誤差<±0.1V)を調整し、安定した成膜を実現します。

このプロセスは、パラメータの設定から始まります。電源は 3 つの電極(FTO、Pt、Ag/AgCl)に接続され、出力は校正されます(電圧偏差<±0.1V)。2~5 V の定圧(薄膜成膜)または 0.5 mA/cm² の定電流(ナノ構造)を 30~120 分間設定します。電解質(Na₂WO₄、pH 1~3)を 25~40°C(200 rpm)で攪拌します。蒸着中、電源は電流を監視し(精度±0.1mA)、電力量を記録します(クーロン効率>90%)。堆積後、電源と電極の水洗浄(Cl⁻<10ppm)をオフにし、乾燥させます(60°C、2 時間)。電源は定期的に(6 か月ごと、誤差<±0.1%)校正されています。干渉(リップル> 1%)を避けるために、プロセスを接地する必要があります(抵抗<1 Ω)。薄膜は、SEM および UV-Vis を使用して、厚さ(0.5~5μm)およびバンドギャップ(2.6~2.8 eV)を検出しました。

主要なパラメータの最適化は、預金の品質にとって重要です。電圧は 2~5V で、高すぎる(>10 V)気泡干渉(ポロシティ>20%)、低すぎる(<1 V)、堆積が遅い(<0.01μm/min)。電流密度は 0.1~1mA/cm²で、ルースフィルムには高すぎ(>5mA/cm²)(>20%)、低すぎ(<0.05mA/cm²)、効率が低すぎます(<50%)。堆積時間は 30~120 分で、亀裂(>5%)は長すぎます(>4 時間)。電源精度 ±0.1V/±0.1mA で、0.5V>±偏差は均一性に影響します(>15%)。0.1~10Hz のパルス堆積周波数は、ナノ構造を最適化します(粒子サイズ偏差<10%)。リップル<1%)、高すぎる(>5%)、フィルムムラ(>20%)。この電源の利点は、正確な制御(誤差<±0.1%)と複数のモードのサポート(>95%の歩留まり)です。投資は中程度(1000~10,000 米ドル/ユニット)で、寿命は長い(>5 年)。ただし、欠点には、エネルギー消費量が多い(0.1~0.5 kWh/m²)ことが含まれます。複雑なプロセスには試運転が必要です(>1 時間)。停電には専門家による修理が必要です(1 回あたり 500 ドル

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

の費用がかかります)。電源は、黄色の三酸化タングステンの堆積に安定した駆動力を提供し、フィルムの品質と性能を保証します。

7.3.4 電解質の構成および貯蔵装置

電解質調製および貯蔵装置は、黄色三酸化タングステンの電気化学的堆積における均質な電解質溶液(例: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1–3)を調製し、 WO_3 堆積の安定性と再現性を確保するために長期保存するために使用します(堆積速度 0.01–0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$)。この装置は、 WO_3 の純度(>99.9%)に影響を与える不純物を避けるために、効率的な混合(分散>95%)、耐酸性および耐アルカリ性(pH 1–14)、および高い清浄度($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$)を提供する必要があります。攪拌装置は溶液の調製に使用され、貯蔵容器は電解質の保存に使用され、2つが連携して溶液の品質とプロセスの効率を確保します。

7.3.4.1 ミキシング機器

電解質溶液の混合は、機械的または磁氣的に駆動され、 Na_2WO_4 、酸性化剤(H_2SO_4 など)、溶媒(脱イオン水)(濃度偏差<5%)が均一に分散し、灰重石堆積のための安定した電解質環境を提供します。小規模(0.1–10 L/バッチ)からパイロット(10–100 L/バッチ)に適しており、実験室や産業の移行に広く使用されています。

攪拌機(タイプ MS-H-Pro+)は、攪拌機(磁気または機械式、出力 0.1–1 kW)、攪拌子(PTFE コーティング、長さ 20–100 mm)またはパドル(PTFE、直径 20–100 mm)、容器(ガラスまたは 316 L ステンレス鋼、容量 0.5–100 L)、速度制御モジュール(50–2000 rpm、精度 $\pm 1\%$)で構成されています。動作原理は、回転して生成される流れ場(せん断速度 10–100 s^{-1})、溶液中の Na_2WO_4 (0.05–0.2 mol/L)と H_2SO_4 (0.1 mol/L)の急速な混合、pH を 1–3 に調整して安定した電解質(沈殿速度<1%)を生成することに基づいています。PTFE(pH 1–14、摩擦係数<0.1)は、金属汚染($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$)を回避します。磁気攪拌は小容量(<10 L)に適しており、機械的攪拌は大容量(10–100 L)をサポートします。速度制御モジュールは、デジタルディスプレイパネル(誤差 $\leq \pm 1 \text{ rpm}$)を介して流れ場(レイノルズ数> 1000)を正確に調整します。

このプロセスは、溶液の調製から始まります。脱イオン水(導電率<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$)を容器(50–80%充

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

填)に注ぎ、 Na_2WO_4 (純度>99.5%、0.05~0.2mol/L)し、攪拌を開始し(磁気 200~500rpm または機械的 100~300rpm)、10~20 分間溶解(濃度偏差<5%)した。 H_2SO_4 (0.1~0.5 mol/L、ドリップ速度 0.1~0.5 mL/min)をゆっくりと加え、pH を 1~3 に調整し、10~30 分間攪拌を続けることで均一性を確保します(pH 偏差<±0.1)。溶液はサンプリングバルブ(pH メーター、精度±0.01)でテストされ、保存容器に移されます。攪拌機と容器を脱イオン水とエタノール(残留物<1 mg/cm²)で洗浄しました。このプロセスには、換気(風量 200~500 m³/h)と酸性ミスト(H_2SO_4 <1 mg/m³)の制御が必要です。電解質は紫外可視分光法(UV-Vis)と伝導度で検出され、透明度(>95%)とイオン濃度(Na^+ <0.2 mol/L)を検出しました。

重要なパラメータの最適化は、ソリューションの品質にとって重要です。攪拌速度 200~500 rpm(磁気)または 100~300 rpm(機械的)、高すぎる(>1000 rpm)と気泡(容量>5%)が発生し、低すぎる(<50 rpm)不均一な混合(濃度偏差>10%)、pH 1-3、高すぎる(>4)、低い沈殿効率(<0.01μm/min)、低すぎる(<1)副産物の増加(WO_2 >0.5%)。溶液の温度は 20~40°C で、高すぎる(>60°C)と揮発し(溶媒損失>5%)、低すぎる(<°C)とゆっくりと溶解します(>30 分)。容器の充填率は 50~80%で、高すぎ(>90%)、混合ムラ(分散<90%)です。攪拌子やパドルは、純度(Fe <5ppm)を確保するために PTFE(腐食速度<0.01mm/年)が必要です。混合時間は 20~50 分で、長すぎる(>1 時間)とエネルギー消費量が多く、短すぎる(<10 分)と不均一(偏差>10%)です。排ガス処理効率>98%、排出量<1mg/m³です。

この混合システムの利点は、均質な混合(分散>95%)、調整可能な速度(50~2000 rpm)、および広範囲の電解質(Na_2WO_4 、 H_2WO_4)に適していることです。低投資(500~5,000 ドル/ユニット)と簡単なメンテナンス(年間約 100 ドル)。小規模およびパイロットスケールのテストで高効率(>95%)。ただし、欠点には、エネルギー消費量が多い(0.05~0.2 kWh / L)こと、および機械的な混合を必要とする大容量(>100 L)が含まれます(> \$ 100 の投資)。PTFE コンポーネントの摩耗(寿命<1 年、20 ドル/個)は、微量不純物(C <5 ppm)を導入する可能性があります。アシッドミスト処理はコストが増加します(約\$ 10 / m³)。攪拌装置は、タンクステン電解質の調製を効率的にサポートし、溶液の品質を確保します。

7.3.4.2 ストレージコンテナ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

貯蔵容器は、黄色の三酸化タングステンの電気化学堆積によって調製された電解液の長期保存に使用され、揮発(<1%の損失)、汚染($\text{Fe}<5\text{ppm}$)および劣化(沈殿率<1%)を防止し、堆積プロセスの安定性と再現性(膜厚偏差<10%)を確保します。実験室(0.1~10 L)およびパイロット(10~1000 L)に適しています。

貯蔵容器(タイプ PTFE-50L)の構造は、容器本体(PTFE、ガラスまたは 316L ステンレス鋼、容積 0.5~1000L)、密閉蓋(PTFE またはシリコン O リング、耐圧 0.1MPa)、サンプリングバルブ(PTFE、内径 5~10mm)、排気バルブ(316L ステンレス鋼、圧力リリーフ>0.2MPa)で構成されています。動作原理はクローズドストレージに基づいており、電解質(Na_2WO_4 、pH 1-3 など)は容器内で安定しており、PTFE(pH 1-14 耐性)またはガラス(純度>99.5%)が腐食や汚染(Fe 、 $\text{C}<5\text{ppm}$)を防ぎます。シーリングキャップは<0.01mL/min の漏れ率を確保し、排気バルブはわずかな正圧(0.01~0.05MPa)を維持して空気の侵入を防ぎます($\text{O}_2<1\text{ppm}$)。容器の内壁を研磨($\text{Ra}<0.5\text{ }\mu\text{m}$)して残留物(固形分<1 mg/cm²)を減らします。

手順は、溶液の移送から始まります。配合された電解質(0.05-0.2 mol/L Na_2WO_4 、pH 1-3)は、PTFE チューブ(内径 5-10 mm)を介して容器にポンプで送られます(50-80%充填)。容器は事前に洗浄され(脱イオン水とエタノール、残留<1 mg/cm²)、蓋はしっかりと閉じられました(漏れ率<0.01 mL/分)。保管環境は 15~25°C(<±5°C 変動)に制御され、光から保護され(光透過率<1%)光分解を防ぎます(沈殿率<1%)。定期的なサンプリング(週に 1 回 5~10mL)を行い、pH(偏差<±0.1)と濃度(UV-Vis、誤差<±1%)を測定しました。使用時にサンプリングバルブ(流量 0.1~0.5 L/min)で抽出された残りの溶液は、引き続き保存されます(最大 6 か月)。容器は脱イオン水(廃液 pH 6-8)で洗浄され、酸性ミスト($\text{H}_2\text{SO}_4<1\text{ mg/m}^3$)を制御するために換気されました(空気量 200 m³/h)。電解質を ICP-MS と導電率で検出し、不純物(Na 、 $\text{Cl}<10\text{ppm}$)と安定性(導電率偏差<5%)を検出しました。

主要なパラメータの最適化は、ストレージの結果にとって非常に重要です。保管温度は 15~25°C で、高すぎる(>40°C)と揮発が加速(>5%)、低すぎる(<5°C)と結晶が沈殿します(>1%)。漏れ速度<0.01mL/min で、汚染リスクが高い($\text{Fe}>10\text{ppm}$)(>0.1mL/min)。充填率は 50~80%、高すぎる(>90%)、高圧が高すぎる(>0.2 MPa)、低すぎる(<30%)、大気汚染($\text{O}_2>5\text{ppm}$)です。容器は、純度($\text{Fe}<5\text{ppm}$)を確保するために、PTFE またはガラス(腐食速度<0.01 mm/年)でできている必

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

要があります。排気バルブの圧力は 0.01~0.05MPa で、溶液損失(>1%)が高すぎます(>0.1MPa)。保存期間は 6 ヶ月<、劣化(降水量>2%)が長すぎます(>1 年)。サンプリングバルブの流量は 0.1~0.5L/min であり、外乱液が速すぎました(>1L/min)(偏差>5%)。

保存容器の利点は、気密性が高く(漏れ率<0.01mL/min)、長期保存(>6 ヶ月)が可能なことです。耐腐食性(pH 1~14)および優れた純度(Fe<5 ppm)。投資は控えめで(\$ 500~5000/ユニット)、幅広い容量(0.5~1000 L)に適しています。ただし、その欠点には、大型コンテナ(>1000 L)(>\$ 100)の高コストが含まれます。複雑なクリーニング(セッションあたり 0.5 時間、費用は 10 ドル)。PTFE 容器は高価です(>\$ 1,000 / L)。貯蔵容器は、タングステン電解質の安定した貯蔵環境を提供し、堆積プロセスの信頼性を確保します。

7.3.5 暖房および冷却装置

加熱および冷却ユニットは、電解質溶液の温度(20~60°C)および電気化学堆積による黄色三酸化タングステンの調製における電極の熱処理(60~200°C)または冷却(<40°C)を調整するために使用され、WO₃の堆積速度(0.01~0.1μm/分)および膜特性(気孔率<10%)を最適化します。この装置は、熱ストレス(亀裂率<2%)と溶液の揮発(<1%の損失)を回避するために、正確な温度制御(偏差<±1°C)、耐食性(H₂SO₄、pH 1~3)、および効率的な熱伝達(>90%の効率)を提供する必要があります。

加熱および冷却ユニットは通常、電解槽に統合されているか、独立して実行され、一般的なタイプにはサーモスタットウォーターバスと再循環チラーが含まれます。サーモスタットウォーターバス(DK-8D 型)の場合、シンク(316L ステンレス製、容量 5~50L)、加熱管(ニクロム、電力 0.5~2kW)、冷却コイル(銅、熱伝導率>300W/m·K)、循環ポンプ(流量 1~10L/min)、サーモスタット(PID、精度 0.5°C)±構造となっています。動作原理は、水の熱容量に基づいています(4.18 kJ/kg·K)、加熱管は堆積を容易にするために 20~60°C に加熱され(歩留まり>95%)、冷却コイルは水(5~15°C)で循環して温度を下げ、過熱を防ぎます(>80°C)。316L グレード(腐食速度<0.01mm/年)により、低汚染(Fe<5ppm)が保証されます。安全装置には、過熱保護(85°C>電源オフ)と液面アラーム(水位<10%)が含まれます。

このプロセスは、電解質の調製から始まります。電解質(Na₂WO₄、0.05~0.2 mol/L、pH 1~3)を電

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

解槽に入れ、脱イオン水をウォーターバスに注入し(導電率 $<10\mu\text{S}/\text{cm}$ 、充填率 80–90%)、設定温度 25–40°C(蒸着に最適)、10–20 分間予熱しました(偏差 $0.5^\circ\text{C}<\pm$)。蒸着中(定圧 2–5V、30–120 分)、循環ポンプ(流量 2–5L/min)は均一な温度(偏差 $<\pm 1^\circ\text{C}$)を維持します。成膜後、電極(FTO+WO₃)をウォーターバス(60–80°C、10–30 分)に移して熱処理を行い、膜の密着性を高める($>5\text{ MPa}$)か、熱ストレスを避けるために $<40^\circ\text{C}$ (5–10 分)に冷却します。単位洗浄(残留物 $<1\text{ mg}/\text{cm}^2$)、廃水処理(pH 6–8)。このプロセスには、換気(風量 200–500 m³/h)と酸性ミスト(H₂SO₄ $<1\text{ mg}/\text{m}^3$)の制御が必要です。走査型電子顕微鏡(SEM)と X 線回折(XRD)を使用して、形態(多孔性 $<10\%$)と結晶形態(単斜晶系、結晶面間の間隔 0.38nm)を検出しました。

主要なパラメータの最適化は、温度制御の有効性にとって非常に重要です。蒸着温度は 25–40°C、揮発度($>5\%$)は高すぎ($>60^\circ\text{C}$)、低速蒸着($<0.01\mu\text{m}/\text{分}$)は低すぎます($<20^\circ\text{C}$)。熱処理温度は 60–80°C で、高すぎる($>200^\circ\text{C}$)とフィルムのひび割れ($>5\%$)、低すぎる($<40^\circ\text{C}$)、接着性が悪い($<3\text{ MPa}$)です。温度制御精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ で、 $>\pm 2^\circ\text{C}$ の偏差は蒸着ムラ(厚さ偏差 $>15\%$)につながります。循環ポンプの流量は 2–5L/min で、温度偏差が低すぎると $>\pm 3^\circ\text{C}$ ($<1\text{ L}/\text{min}$)になります。

冷却水の温度は 5–15°C で、高すぎ($>20^\circ\text{C}$)、効率が低すぎます($<80\%$)。シンクの材質は 316L(Fe $<5\text{ ppm}$)で、水質は純粋(不純物 $<10\text{ ppm}$)である必要があります。運転時間は 10–120 分で、エネルギー消費量が長すぎる($>0.2\text{ kWh}/\text{L}$)ため(>4 時間)。このユニットの利点は、正確な温度制御(偏差 $0.5^\circ\text{C}<\pm$)と、堆積および熱処理のサポート(歩留まり $>95\%$)です。投資は中程度(1,000 ドルから 5,000 ドル/ユニット)で、メンテナンスは簡単です(年間約 200 ドル)。しかし、エネルギー消費量が多い(0.1–0.3kWh/L)ことや、超高温($>200^\circ\text{C}$)には不向きであることなどの欠点があります。シンクはスケールを落とす必要があります(3 か月ごと、20 ドルかかります)。加熱および冷却ユニットは、タングステンの堆積に安定した環境を提供し、フィルムの品質を保証します。

7.3.6 ろ過装置

ろ過装置は、電気化学堆積による黄色三酸化タングステンの調製における電解質溶液を精製し、懸濁粒子($>0.1\mu\text{m}$)、不純物(Fe, C $<10\text{ ppm}$)および沈殿物($<1\%$)を除去し、溶液の透明性($>95\%$)および WO₃フィルムの純度($>99.9\%$)を確保するために使用されます。装置は、均一な堆積(厚さ偏差 $<10\%$)をサポートするために、高効率のろ過($>98\%$ 回収率)、耐食性(pH 1–3)、および低

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

汚染($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$)である必要があります。

一般的なろ過装置には、真空フィルターと圧力フィルターがあり、実験室($0.1 \sim 10 \text{ L}$ / バッチ)に適した真空フィルター(モデル SHZ-DIII)があります。構造は、ブリネル漏斗(ポリプロピレン PP、容量 $0.1 \sim 5 \text{ L}$)、メンブレン(PTFE、細孔径 $0.1 \sim 0.45 \mu\text{m}$)、吸引フィルターボトル(ガラス、容量 $0.5 \sim 10 \text{ L}$)、真空ポンプ(出力 $0.1 \sim 0.5 \text{ kW}$ 、到達真空 $< 10 \text{ Pa}$)、チューブ(PTFE、内径 $5 \sim 10 \text{ mm}$)で構成されています。動作原理は、負圧($0.05 \sim 0.08 \text{ MPa}$)、電解質(Na_2WO_4 、 $\text{pH} 1 \sim 3$)のメンブレンへの通過(ろ過速度 $1 \sim 10 \text{ mL/s}$)、および粒子保持(除去率 $> 99\%$)に基づいています。PTFE メンブレン($\text{pH} 1 \sim 14$)は汚染を回避し($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$)、漏斗研磨($\text{Ra} < 0.5 \mu\text{m}$)はキャリーオーバーを低減します($< 1 \text{ mg/cm}^2$)。

手順は、溶液の前処理から始まります。電解質($0.05 \sim 0.2 \text{ mol/L Na}_2\text{WO}_4$)を $1 \sim 2$ 時間放置し(沈殿 $< 1\%$)、ブリネル漏斗に注ぎ、PTFE フィルターをあらかじめ敷設しました(細孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 、清浄度 $\text{Ra} < 0.5 \mu\text{m}$)。真空ポンプ(真空度 $0.05 \sim 0.08 \text{ MPa}$)を始動し、 $5 \sim 20$ 分間濾過した後、濾液を吸引フィルターボトルに回収しました(回収率 $> 98\%$)。メンブレン上の残留物($< 0.1 \text{ g/L}$)を脱イオン水($50 \sim 100 \text{ mL}$)で洗浄し、廃棄物を中和しました($\text{pH} 6 \sim 8$)。濾液を電解槽に移し、メンブレンと漏斗を洗浄しました(エタノール、残留 $< 1 \text{ mg/cm}^2$)。このプロセスには、換気($200 \text{ m}^3/\text{h}$)と酸性ミスト($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ mg/m}^3$)の制御が必要です。濾液は紫外可視分光法(UV-Vis)と導電率計で検出され、透明度($> 95\%$)と不純物($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$)を検出しました。

主要なパラメータの最適化は、ろ過の有効性にとって重要です。メンブレンの細孔径は $0.1 \sim 0.45 \mu\text{m}$ で、漏れが大きすぎる粒子($> 1 \mu\text{m}$)や小さすぎる粒子($> < 0.05 \mu\text{m}$)は速度が遅くなります($< 1 \text{ mL/s}$)。真空度 $0.05 \sim 0.08 \text{ MPa}$ 、高すぎる($> 0.09 \text{ MPa}$)膜損傷(寿命 < 100 倍)、低すぎる($< 0.02 \text{ MPa}$)、効率が低い($< 50\%$)。ろ過時間は $5 \sim 20$ 分で、長すぎる(> 30 分)とエネルギー消費量が高くなります($> 0.1 \text{ kWh/L}$)。洗浄量は $50 \sim 100 \text{ mL}$ で、多すぎる($> 200 \text{ mL}$)と高価($> \$0.1/\text{L}$)、少なすぎる($< 20 \text{ mL}$)および残留不純物($\text{Fe} > 10 \text{ ppm}$)です。メンブレンには PTFE(寿命 > 200 サイクル)、漏斗には PP($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$)が必要です。排ガス処理効率 $> 98\%$ 、排出量 $< 1 \text{ mg/m}^3$ です。ろ過装置の利点は、高効率($> 99\%$ 除去)であり、小規模な試験($0.1 \sim 10 \text{ L}$ / バッチ)に適していることです。低投資($500 \sim 2,000$ ドル/ユニット)で、メンテナンスが簡単(年間約 100 ドル)。ただし、そ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

の欠点には、ろ過が遅い(<10 mL / s)ことや、大量生産に適していない(> 10 L)ことが含まれます。メンブレンは交換する必要があります(100〜200 サイクルあたり 10 ドル)。ろ過装置は、黄色の三酸化タングステン電解質の精製をサポートし、堆積物の品質を保証します。

7.3.7 分析および試験装置

分析および試験装置は、電解質(pH、濃度)および WO₃薄膜の性能(厚さ、結晶形、バンドギャップ)をリアルタイムで監視するために使用され、電気化学堆積による黄色三酸化タングステンの調製において、プロセスの安定性(堆積偏差<10%)と製品品質(純度>99.9%)を確保します。このデバイスには、光触媒(劣化効率>85%)およびエレクトロクロミック(着色効率>50cm²/C)アプリケーションをサポートするために、高精度(誤差<±1%)、高速応答(<1 秒)、および耐久性(寿命>5 年)が必要です。

分析および試験機器には、pH メーター、紫外可視分光計(UV-Vis)、走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線回折(XRD)、ポテンシostatが含まれます。ポテンシostat(CHI-660E 型)を例にとると、電極インターフェース(3 電極システム)、電位/電流制御モジュール(精度±0.1mV/±0.1μA)、データ収集システム(サンプリングレート>1kHz)、ソフトウェア(CV、EIS 解析)で構成されています。その他、トポグラフィー用の SEM(JEOL JSM-7800F 型、分解能 1nm)、結晶形用の XRD(Bruker D8、角度精度±0.01°)、バンドギャップ測定用の UV-Vis(島津製作所製 UV-2600、波長精度±0.5nm)、電解液モニタリング用の pH 計(メトラー・トレド、精度±0.01)など。

この手順は、電解質試験から始まります。pH メーターは、溶液(Na₂WO₄、0.05〜0.2 mol/L)を測定し、pH 1〜3(偏差<±0.1)を制御し、UV-Vis は濃度を検出します(誤差<±1%)。成膜中(2〜5 V、30〜120 分)、ワークステーションは電流(0.1〜1 mA/cm²)と電流(クーロン効率>90%)を記録し、成膜速度(CV 曲線、スキャンレート 10 mV/s)を分析します。成膜後、WO₃薄膜(FTO 基板)の形態を SEM(ポロシティ<10%)で観察し、XRD(単斜晶系、平面間隔 0.38nm)で結晶形態を確認し、バンドギャップを UV-Vis(2.6〜2.8 eV)で測定しました。サンプル洗浄(エタノール、残留<1 mg /cm²)、機器のキャリブレーション(毎月、誤差<±1%)。プロセスはクリーンな環境(粉塵<1 mg/m³)で行う必要があります。テストデータを使用してプロセスを最適化しました(堆積速度 0.01〜0.1μm/分)。

主要なパラメータの最適化は、検出効果にとって非常に重要です。pH 精度±0.01 で、偏差>±0.1 は堆積に影響します(WO₃>0.5%)。UV-Vis の波長精度±0.5nm で、誤差は 2nm の誤判断濃度(>5%)>±です。SEM の分解能<1 nm で、ナノ構造(20〜200 nm)を分離するには低すぎます(>5

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nm)。XRD 角度精度は $\pm 0.01^\circ$ 、偏差は $\geq \pm 0.05^\circ$ で、結晶形(単斜晶系比 $< 80\%$)を誤って判断しています。ワークステーションの電流精度 $\pm 0.1\mu\text{A}$ で、誤差 $\geq 1\mu\text{A}$ は動力学解析に影響します(誤差 $> 10\%$)。検出時間は 5~30 分/サンプルで、長すぎ(> 1 時間)、効率が悪くなります(< 10 サンプル/時間)。機器の材料はきれいであればなりません(ガラス、Pt、Fe < 1 ppm)。分析および試験装置の利点は、高精度(誤差 $\leq 1\%$)と、マルチパラメータ分析(形態、結晶形、性能)のサポートです。投資額は高い(10,000~500,000 米ドル/台)が、耐用年数は長い(> 5 年)。ただし、その欠点には、複雑な操作(1 週間 $>$ トレーニングが必要)と高いメンテナンスコスト(ユニットあたり年間約 1,000 ドル)が含まれます。サンプル調製はきれい(粉塵 $< 1\text{ mg/m}^3$)する必要があります。分析および試験装置は、タングステンの堆積の品質保証を提供し、フィルムの性能を保証します。

7.4 物理蒸着による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器

タングステンまたは WO_3 を物理蒸着(PVD)によって調製する場合、タングステンまたは WO_3 を真空環境に堆積させて WO_3 薄膜(厚さ 10~1000nm)を形成し、エレクトロクロミック(着色効率 $> 50\text{ cm}^2/\text{C}$)、光触媒(劣化効率 $> 85\%$)、およびセンサー(検出限界 $< 1\text{ ppm}$)で広く使用されています。PVD 法は、目的原子を蒸着またはスパッタリングにより基板に転写し、 WO_3 膜の高純度($> 99.9\%$)、均一性(厚さ偏差 $< 5\%$)、多形性(単斜晶系または非晶質)を確保するためには、高真空($< 10^{-4}\text{ Pa}$)、精密制御(成膜速度 0.1~10nm/s)、安定性(5000 時間の連続運転)が必要です。コア機器には、蒸発源装置、真空システム、基板加熱および冷却装置、膜厚監視装置が含まれ、このセクションでは、その機能、構造、操作ポイント、および技術的特性を、専門的なデータと産業アプリケーションと組み合わせて詳細に分析します。

7.4.1 蒸発源装置

PVD による黄色三酸化タングステンの調製では、蒸発源装置を使用してターゲット材料(WO_3 粉末やタングステン粒子など)を気化状態に加熱し、基板上に堆積する原子または分子の流れを生成して WO_3 薄膜を形成します(堆積速度 0.1~5nm/s)。膜品質を確保するためには、高い熱効率($> 90\%$)、高温耐性($> 2000^\circ\text{C}$)、低汚染(Fe、C $< 5\text{ ppm}$)が必要です。

一般的な蒸発源装置には、抵抗蒸着源や電子ビーム蒸着源があり、 WO_3 蒸着には電子ビーム蒸着源(EB-500 型)が高温・高精度であることから広く使用されています。構造は、るつぼ(アルミナまたはモリブデン、体積 10~100 cm^3 、耐熱性 $> 2500^\circ\text{C}$)、電子銃(出力 1~10kW、ビーム電流 0.1~1A)、水冷システム(流量 1~5L/分、5~15 $^\circ\text{C}$)、偏向磁場(強度 0.01~0.1T)で構成されて

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

います。動作原理は、電子ビーム(加速電圧 5〜10 kV)をターゲットに衝突させ、WO₃(融点 1473°C)昇華させて気相を形成し、これを基板(10〜50 cm の距離)に堆積させることに基づいています。るつぼは、汚染を避けるためにアルミナ(純度>99.5%)でできており(Al<5ppm)、水冷システムは過熱から保護されています(<100°C)。偏向磁場はビームスポット(直径 1〜5mm)を制御し、均一な蒸発(堆積偏差<5%)を確保します。

手順は、ターゲットの準備から始まります。WO₃粉末(純度>99.9%、粒子径 0.1〜1 mm)またはタングステン顆粒(直径 1〜5 mm)をるつぼ(電荷密度 0.5〜1 g/cm³)に装填し(電荷密度 0.5〜1 g/cm³)、るつぼを事前に洗浄しました(エタノール、残留<1 mg/cm²)。真空チャンバーを<10⁻⁴Pa に励起し、電子銃(出力 2〜5kW)を作動させ、ターゲットを予熱(1000〜1200°C で 5 分間)し、蒸発温度を上昇(1500〜1800°C)しました。電子ビーム走査ターゲット(周波数 1〜10Hz)を 10〜60 分間、膜厚 100〜500nm で観察します。蒸着後、電子銃の電源を切り、<100°C(10〜20 分)に冷却します。ターゲット残留物回収(>90%)、るつぼ洗浄(超音波、40kHz)。プロセスはきれいである必要があります(粉塵<0.1 mg /m³)。走査型電子顕微鏡(SEM)と X 線回折(XRD)を使用して、形態(多孔性<5%)と結晶形(単斜晶系、平面間隔 0.38nm)を検出しました。

主要なパラメータの最適化は、蒸着効果にとって重要です。蒸発温度は 1500〜1800°C で、高すぎる(>2000°C)と分解(WO₂>1%)し、低すぎる(<1400°C)と蒸発が遅くなります(<0.1 nm / s)。電子ビームの出力は 2〜5kW で、ターゲットスブラッシュが高すぎる(>10kW)ため(汚染 >10ppm)、低すぎる(<1kW)、効率が低い(<50%)。るつぼの装入量は 0.5〜1 g/cm³で、蒸発は不均一(偏差>10%)で、高すぎます(>2 g/cm³)。バンドルスポットの直径は 1〜5mm で、大きすぎ(>10mm)、堆積が不均一(>10%)です。真空度<10⁻⁴Pa、高すぎる(>10⁻³Pa)酸化(O>1 ppm)。水冷流量 1〜5 L / min、低すぎる(<0.5 L / min)および熱すぎる(>150°C)。蒸着源の利点は、高い成膜速度(0.1〜5 nm/s)と高純度 WO₃(>99.9%)への適合性です。投資は中程度(1〜50,000 米ドル/ユニット)で、耐用年数は長い(>2000 時間)。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い(1〜5 kWh/m²)ことが含まれます。目標利用率は低く(<50%)、頻繁な補充が必要です(コストは 50 ドル/kg)。飛沫はシールドする必要があります(効率<90%)。蒸発源は、黄色の三酸化タングステン膜に高効率の気相源を提供します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

7.4.2 真空システム

真空システムは、PVD による黄色の三酸化タングステンの調製に低圧環境($<10^{-4}\text{Pa}$)を提供し、ガス衝突を減らし(平均自由行程 $>1\text{m}$)、ターゲット原子の基板への直線移動を保証します(堆積効率 $>95\%$)。このシステムには、高い排気速度($>100\text{L/s}$)と低い漏れ率($<10^{-8}\text{Pa}\cdot\text{s}$)が必要です。 m^3/s)と安定性(連続運転 >5000 時間)です。

真空システム(型式 VP-1000)は、真空チャンバー(304 ステンレス鋼、容積 $0.1\sim 10\text{m}^3$)、機械式ポンプ(排気速度 $10\sim 50\text{m}^3/\text{h}$ 、到達真空 1Pa)、分子ポンプ(排気速度 $500\sim 2000\text{L/s}$ 、到達真空 $<10^{-4}\text{Pa}$)、バルブ(316L ステンレス製、シール率 $>99.9\%$)、真空計(熱電対+イオン化、精度 $\pm 1\%$)で構成されています。動作原理は多段式バキュームによるもので、機械式ポンプは粗く $1\sim 10\text{Pa}$ まで、分子ポンプは $<10^{-4}\text{Pa}$ まで微細なポンピングを行い、 WO_3 原子は低圧で堆積します(衝突率 $<1\%$)。吸着($\text{H}_2\text{O}<1\text{ppm}$)を低減するための真空チャンバー壁面研磨($\text{Ra}<0.5\mu\text{m}$)。コールドトラップ(液体窒素、 -196°C)は残留ガス($\text{O}_2<0.1\text{ppm}$)を捕捉します。安全装置には、過電圧保護($>10^{-2}\text{Pa}$ 非通電)とリーク率検出(He リーク検出、 $<10^{-8}\text{Pa}\cdot\text{s}$)が含まれます。 m^3/s)。

このプロセスは、真空の準備から始まります。真空チャンバーの洗浄(エタノール、残留 $<1\text{mg}/\text{cm}^2$)、実装ターゲットと基板(FTO ガラス、 $10\sim 100\text{cm}^2$)。バルブを閉じ、機械式ポンプを始動し($5\sim 10$ 分、 1Pa)、分子ポンプを切り替えます($10\sim 20$ 分、 $<10^{-4}\text{Pa}$)。蒸着中、真空計モニタリング(周波数 1Hz)を $<10^{-4}\text{Pa}$ (変動 $\pm 10\%$)に維持します。蒸着後($10\sim 60$ 分)、高純度窒素(99.999% 、 $0.1\sim 1\text{Pa}/\text{min}$)をゆっくりと導入して、常圧を回復します。ポンプセットのメンテナンス(50 時間あたり 1000 ドルのオイル交換費用)プロセスはきれいである必要があります(粉塵 $<0.1\text{mg}/\text{m}^3$)。均一性(厚さ偏差 $<5\%$)は、フィルムの SEM によって検出されます。

主要なパラメータの最適化は、真空の有効性にとって非常に重要です。真空度 $<10^{-4}\text{Pa}$ 、高すぎる($>10^{-3}\text{Pa}$)酸化($\text{WO}_2>1\%$)。ポンピング速度 $500\sim 2000\text{L/s}$ 、遅すぎる($<100\text{L/s}$)および遅いポンピング(>30 分)。漏れ率は $10^{-8}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ 、高すぎる($>10^{-7}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$)汚染($\text{O}_2>1\text{ppm}$)。コールドトラップの温度は $<150^\circ\text{C}$ で、高すぎる($>100^\circ\text{C}$)と捕捉効率は低くなります($<80\%$)。真空

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

チャンバーは 304SS(Fe<5ppm)で、内壁吸着率は<1ppm です。稼働時間は 20~90 分で、エネルギー消費量は長すぎる(>4 時間)ため、エネルギー消費量が高くなります(>1kWh/m³)。真空システムの利点は、高真空(<10⁻⁴ Pa)と高品質の WO₃(純度 99.9%)>サポートされていることです。排気速度は速く(<30 分)、パイロットテスト(0.1~10m³)に適しています。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い(0.5~2 kWh/m³)ことが含まれます。投資額は大きく(\$5-\$200,000/セット)、メンテナンスも複雑です(年間約\$1,000)。分子ポンプは定期的に修理する必要があります(2 年ごと、費用は 2,000 ドル)。真空システムは、タングステンの堆積にクリーンな環境を提供します。

7.4.3 基板加熱および冷却装置

基板加熱および冷却装置は、PVD による黄色三酸化タングステンの調製において基板温度(25~400°C)を調整して、WO₃フィルムの結晶形態(単斜晶系または非晶質)と接着性(>5 MPa)を最適化し、蒸着後に急速に冷却(<40°C)して熱ストレス(亀裂率<2%)を回避します。装置は、正確な温度制御(偏差<±1°C)、効率的な熱伝達(>90%)、および耐真空性(<10⁻⁴Pa)である必要があります。

ユニット(モデル HT-200)は、加熱テーブル(グラファイトまたはセラミック、電力 0.5~5kW)、冷却コイル(銅、熱伝導率>300W/m·K)、熱電対(タイプ K、精度±0.5°C)、サーモスタット(PID、精度±1°C)、および水冷システム(流量 1~5L/分、5~15°C)で構成されています。動作原理は、原子拡散(粒径 20~100 nm)を促進するための抵抗加熱(25~400°C)と水冷コイルの急速冷却(冷却速度 5~20°C / min)に基づいています。グラファイトテーブル(熱伝導率 100W / m·K)、高温耐性(>1000°C)、セラミックコーティング(アルミナ、純度 99.5%)>汚染(C < 5ppm)を防ぎます。真空シール(リーク率<10⁻⁸Pa·m³/s)で安定性を確保します。

このプロセスは、基板の準備から始まります。FTO ガラス(10~100cm²)を洗浄し(超音波、40 kHz、10 分)、加熱テーブルに固定します。真空チャンバーは<10°C に励起され、加熱テーブルは 100~300°C(5~10°C/分)に加熱され、蒸着中(10~60 分)の温度は一定(1°C<±偏差)に保たれます。WO₃(膜厚 100~500 nm)の成膜後、水冷(流速 2~5 L/min)を開始し、<40°C(10~20 分)まで冷却しました。熱電対はリアルタイム(1 Hz)で監視され、サーモスタットは電力を調整しま

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

す(誤差 $\leq \pm 1\%$)。単位洗浄(エタノール、残留 $< 1\text{mg}/\text{cm}^2$)。プロセスはきれいである必要があります(粉塵 $< 0.1\text{mg}/\text{m}^3$)。結晶形(単斜晶系比 $> 80\%$)と形態(多孔性 $< 5\%$)を、薄膜の XRD および SEM によって検出した。

主要なパラメータの最適化は、フィルムの品質にとって重要です。加熱温度 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 、高すぎる($> 400^\circ\text{C}$)基板損傷(FTO 抵抗 $> 50\ \Omega/\text{sq}$)、低すぎる($< 50^\circ\text{C}$)高いアモルファスの割合($> 50\%$)、冷却速度は $5\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、割れ($> 5\%$)は速すぎ($> 30^\circ\text{C}/\text{min}$)、低効率($< 80\%$)は遅すぎ($< 2^\circ\text{C}/\text{min}$)です。温度制御精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ 、偏差は $\geq \pm 5^\circ\text{C}$ で、堆積は不均一です($> 10\%$)。水冷の流量は $2\sim 5\text{L}/\text{min}$ で、低すぎる($< 1\text{L}/\text{min}$)と冷却が遅くなります(30 分)。加熱テーブルは、グラファイトまたはセラミック($\text{C} < 5\text{ ppm}$)でできている必要があります。実行時間は $20\sim 90$ 分で、エネルギー消費は長すぎる($> 0.5\text{kWh}/\text{m}^2$)ため(> 4 時間)です。このデバイスの利点は、正確な温度制御(偏差 $\leq \pm 1^\circ\text{C}$)と多形最適化のサポート(単斜晶系 $> 80\%$)です。投資は中程度(2000-10,000 米ドル/ユニット)で、耐用年数は長い(> 5000 時間)。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い($0.2\sim 0.5\text{kWh}/\text{m}^2$)ことが含まれます。高温運転には注意が必要です(100 ドル/回)。水冷には純水(不純物 $< 10\text{ppm}$)が必要です。このデバイスは、タングステンフィルムの温度サポートを提供します。

7.4.4 膜厚監視装置

膜厚モニタリング装置は、PVD 法による黄色三酸化タングステンの調製において、 WO_3 の膜厚($10\sim 1000\text{nm}$)をリアルタイムで測定し、堆積精度(偏差 $< 5\%$)と性能の一貫性(エレクトロクロミック効率 $> 50\text{cm}^2/\text{C}$)を確保します。このデバイスは、高分解能($< 0.1\text{nm}$)、高速応答(< 1 秒)、および耐真空性($< 10^{-4}\text{Pa}$)である必要があります。

一般的な監視装置(QCM-200 型)は、水晶振動子(周波数 $5\sim 10\text{MHz}$ 、精度 $\pm 0.1\text{Hz}$)、発振器(電力 $0.1\sim 0.5\text{W}$)、コントローラ(デジタル表示、精度 $\pm 0.1\text{nm}$)、シールド(316L ステンレス鋼、熱伝導率 $< 15\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)からなる水晶マイクロバランス(QCM)です。動作原理は、質量による結晶周波数の変化に基づいており(ザウアーブレー方程式、 $1\text{Hz}\approx 1\text{ng}/\text{cm}^2$)、 WO_3 堆積は質量を増加させ、周波数は減少し、コントローラは厚さを変換します(密度 $7.16\text{g}/\text{cm}^3$)。水晶振動子(直径 $10\sim 20\text{mm}$)は耐熱性($< 200^\circ\text{C}$)で、過熱($< 100^\circ\text{C}$)から保護されています。QCM の精度 $\pm 0.1\text{nm}$ で、リアルタイムモニタリングに適しています(成膜速度 $0.1\sim 5\text{nm}/\text{s}$)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

このプロセスは、デバイスのインストールから始まります。QCM を真空チャンバー(基板から 5~10 cm)に固定し、結晶を事前に洗浄しました(エタノール、残留<1 mg/cm²)。真空ポンプを <10⁻⁴Pa にポンプし、水晶振動子周波数を校正しました(誤差<±0.1Hz)。蒸着中(10~60 分)、QCM は厚さをリアルタイムで記録し(周波数 1 Hz)、蒸発速度(0.1~5 nm/s)を制御します。目標の厚さ(100~500 nm)に達すると、堆積は停止します。クリスタルの交換(100~200 サイクルあたり \$ 50 /個)堆積精度(偏差<5%)を検証するためのコントローラーデータのエクスポート。プロセスはきれいである必要があります(粉塵<0.1 mg /m³)。薄膜を SEM とエリプソメトリーで試験し、厚さ(偏差<5%)と屈折率(2.0~2.2)を検出しました。

主要なパラメータの最適化は、有効性を監視するために不可欠です。水晶振動子の周波数は 5~10MHz で、低すぎる(>5MHz)と感度が悪くなります(<5nm)。堆積速度は 0.1~5 nm/s で、速すぎる(>10 nm/s)と誤差は大きくなります(>10%)。結晶は基板から 5~10 cm 離れており、遠すぎる(<20 cm)と信号は弱くなります(>20 cm)。シールドの温度<100°C で、高すぎる(>150°C)と水晶がデチューンされます(誤差>5%)。真空度<10⁻⁴Pa であり、干渉周波数(>1Hz)が高すぎます(>10⁻³Pa)。モニタリング時間は 10~60 分で、結晶の飽和度(厚さ 2000nm>)が長すぎます(>4 時間)。この装置の利点は、高精度(±0.1nm)とリアルタイムモニタリング(偏差<5%)です。投資は中程度(5000~20,000 米ドル/ユニット)で、操作は簡単です。ただし、欠点には、頻繁な水晶の交換が必要になることが含まれます(50 ドル/個かかります)。高温蒸着(>200°C)は精度に影響します(>5%)。QCM は、タングステンフィルムの正確な厚さ制御を提供します。

7.5 化学蒸着による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器

タングステニエロー (WO₃)は、WF₆または W(CO)₆などのタングステン前駆体をガス源として使用する化学気相成長法(CVD)によって調製され、化学反応により基板表面に堆積して WO₃ 薄膜またはナノ構造(厚さ 10~1000nm、粒子サイズ 20~200nm)を形成し、エレクトロクロミック(着色効率>50cm²/C)で広く使用されています。光触媒(劣化効率>85%)、センサー(検出限界<1ppm)CVD 法は、気相前駆体を基板表面と反応させて WO₃を生成する法で、高純度(>99.9%)、均一性(厚さ偏差<5%)、結晶形(単斜晶系または非晶質)を確保するためには、高真空(<100Pa)、精密な温度制御(300~800°C)、ガス流量制御(<±1%の精度)が必要です。コア機器には、反応チャンバー、ガス供給システム、加熱システム、真空システム、排気ガス処理ユニットが含まれ、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

このセクションでは、反応チャンバーとガス供給システムに焦点を当て、それらの機能、構造、操作ポイント、技術的特性を詳細に分析し、専門的なデータと産業アプリケーションと組み合わせて分析します。

7.5.1 反応チャンバー

反応チャンバーは、CVD による黄色三酸化タングステンの調製のための中核装置であり、基板表面上の前駆体ガス(WF₆など)と反応性ガス(O₂など)の化学反応を制御して WO₃薄膜を堆積させるために使用されます(堆積速度 0.1~10 nm / s)。フィルム品質(純度>>99.9%)とプロセス安定性を確保するためには、高温(1000°C)、耐食性(HF、H₂)、高気密性(リーク率<10⁻⁸Pa・m³/s)が必要です。

反応チャンバー(モデル CVD-300)は、チャンバー(石英または 316L ステンレス鋼、体積 0.1~10L)、基板ホルダー(グラファイトまたはセラミック、面積 10~500cm²)、加熱システム(赤外線または抵抗性、電力 1~10kW)、ガス分配器(316L ステンレス鋼、ボアサイズ 0.1~1mm)、および排気ポート(PTFE または 316L、内径 10~50mm)で構成されています。動作原理は、WF₆+O₂が基板(FTO ガラス、300~600°C)上で反応する気相反応に基づいています:WF₆+3/2O₂→WO₃+3F₂ WO₃膜を生成する。石英チャンバー(純度 99.9%)>高温(>1200°C)や腐食(HF<1ppm)に耐性があり、ガス分配器により均一なガスの流れを確保します(流場偏差<5%)。ベースステントは、汚染(C<5 ppm)を避けるためにアルミナ(純度>99.5%)でコーティングされています。シーリングシステム(O リング、パイトン)は真空(<100 Pa)と<10⁻⁸ Pa・m³/s のリーク率を維持します。

このプロセスは、チャンバーの準備から始まります。キャビティ洗浄(脱イオン水とエタノール、残留<1 mg /cm²)、基礎洗浄(FTO、10~100 cm²)超音波洗浄(40 kHz、10 分)、ステントに固定。チャンバーは<10Pa まで排気され、300~600°C に加熱されます(昇温速度 5~10°C/分)。前駆体(WF₆、流量 10~50 sccm)と O₂(流量 50~200 sccm)を導入し、反応圧力は 1~100 Pa、成膜は 10~60 分、膜厚は 100~500 nm です。蒸着後、空気源をオフにし、<100°C(5~10°C/分)に冷却し、高純度 N₂(99.999%)によって大気圧を回復します。キャビティ洗浄(N₂パージ+プラズマ洗浄、残留<0.1mg/cm²)。プロセスはきれいである必要があります(粉塵<0.1 mg/m³)。走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線回折(XRD)、紫外可視分光法(UV-Vis)を使用して、トポグラフィー(多

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

孔性<5%)、結晶形(単斜晶系、平面間隔 0.38 nm)、バンドギャップ(2.6~2.8 eV)を検出しました。

主要なパラメータの最適化は、蒸着効果にとって重要です。反応温度は 300~600°C で、高すぎる(>800°C)と副生成物の増加(WO₂>1%)、低すぎる(<200°C)と沈着が遅い(<0.1 nm/s)です。圧力 1~100 Pa、高すぎる(>500 Pa)気相反応(粒子>1 μm)、低すぎる(<0.1 Pa)、堆積効率が低い(<50%)。WF₆:O₂=1:5~1:10 の気流比が高すぎる(>1:2)F₂腐食(キャビティ寿命<1000 時間)、低すぎる(<1:20)、反応が不完全(WO₃収率<80%)。キャビティは石英(Si<5 ppm)でできており、シーリング漏れ率は<10⁻⁸Pa・m³/s である必要があります。蒸着時間は 10~60 分で、長すぎる(>2 時間)とフィルムにひびが入ります(>5%)。反応チャンバーの利点は、環境が制御可能(収率>95%)であり、高純度の WO₃(>99.9%)に適していることです。投資は中程度(1~100,000 ドル/ユニット)で、ラボとパイロット(0.1~10 L)をサポートします。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い(0.5~2 kWh/m²)ことが含まれます。複雑なクリーニング(セッションあたり 0.5 時間、費用 50 ドル)。副産物(HF)は処理されます(費用は\$ 20 /m³)。反応チャンバーは、黄色の三酸化タングステンの堆積のための安定した反応環境を提供します。

7.5.2 ガス供給システム

ガスパーシシステムは、前駆体ガス(WF₆など)、反応ガス(O₂など)、キャリアガス(N₂や Ar など)を正確に送達するための黄色三酸化タングステンの CVD 調製に使用され、反応性ガス(流動偏差<±1%)と化学量論比(WF₆:O₂=1:5~1:10)の均一な分布を確保します。このシステムは、汚染(Fe、C<5 ppm)やプロセスの変動(堆積偏差>5%)を避けるために、高精度(流量±0.1 sccm)、耐食性(WF₆、HF 耐性)、安全性(リーク率<10⁻⁹ Pa・m³/s)である必要があります。

ガスパーシシステム(GS-500 型)は、ガスボンベ(316L ステンレス鋼、容量 10~50L、圧力>10MPa)、マスフローコントローラー(MFC、1~500sccm、精度±0.5%)、配管(PTFE または 316L、内径 2~10mm)、バルブ(316L、シール>99.9%)、圧力調整器(精度±0.1MPa)で構成されています。動作原理は、MFC がガスの流れを正確に調整することに基づいており、WF₆(沸点 17°C、純度>99.9%)がシリンダーから出力され、O₂(純度>99.999%)および N₂(キャリアガス、純度>99.999%)と混合され、反応チャンバー(圧力 1~100Pa)に配管されます。PTFE チューブ(HF 耐性、腐食速度<0.01mm/年)により、低汚染(Fe<5ppm)が保証されます。安全装置には、漏れ検出(He リーク検

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

出、 $<10^{-9}\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$)と緊急遮断弁(応答 <0.1 秒)があります。

このプロセスは、ガスの準備から始まります。シリンダー(WF_6 、 O_2 、 N_2)は圧力(1~10 MPa)をチェックし、MFC に接続します(校正済み、誤差 $\leq \pm 0.5\%$)。パイプとバルブの洗浄(N_2 パージ、残留 $<0.1\text{mg}/\text{cm}^2$)、 $<10\text{Pa}$ へのシステム排気、漏れ検出($<10^{-9}\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$)。 WF_6 流量 10~50sccm、 O_2 流量 50~200sccm、 N_2 流量 100~500sccm、全圧 1~100Pa を設定します。チャンバーを 300~600°C に加熱した後、バルブを開き、混合ガスをチャンバーに入れ、10~60 分間堆積させます(厚さ 100~500nm)。堆積後、 WF_6 を閉じ、 N_2 でパイプをパージします(500 sccm、5 分間)。シリンダーはヒュームフード($500\text{m}^3/\text{h}$)に収納され、排気ガス(HF 、 F_2)は苛性溶液に吸収されます(効率 $>99\%$)。MFC キャリブレーション(6 か月ごと、100 ドルの費用がかかります)。薄膜は、SEM および XRD によって均一性(偏差 $<5\%$)および結晶形(単斜晶系比 $>80\%$)について試験されました。

主要なパラメータの最適化は、ガス供給の有効性にとって非常に重要です。 WF_6 の流量は 10–50 sccm、高すぎる(>100 sccm)副反応($\text{F}_2>10$ ppm)、低すぎる(<5 sccm)遅い沈着(<0.1 nm/s)。 O_2 流量 50–200 sccm、高すぎる(>500 sccm)過剰な酸化(気孔率 $>10\%$)、低すぎる(<20 sccm) WO_3 が不完全(収率 $<80\%$)。 N_2 流量 100–500 sccm、希釈反応が高すぎる (>1000 sccm) (効率 $<70\%$)MFC の精度 $\pm 0.5\%$ で、誤差が $2\% \geq \pm$ と不均一($>10\%$)になります。パイプの材質は、PTFE($\text{Fe}<5$ ppm)、圧力 1~100 Pa、高すぎる(>500 Pa)場合は粒子形成($>1\text{ }\mu\text{m}$)である必要があります。排ガス処理効率 $>99\%$ 、排出量 $<1\text{mg}/\text{m}^3$ 。ガスパージシステムの利点は、正確な流量(偏差 $\leq \pm 1\%$)と安定した堆積(歩留まり $>95\%$)です。投資は中程度(5,000 万~50,000 米ドル/セット)で、さまざまな前駆体(WF_6 、 $\text{W}(\text{CO})_6$)に適しています。ただし、その欠点には、 WF_6 の毒性が高いことが含まれます(保護が必要で、訪問ごとに 200 ドルの費用がかかります)。パイプは腐食しやすい(HF 、寿命 <2 年)。排ガス処理のコストが高い(20 ドル/ m^3)。ガス供給システムは、キサントン堆積のための正確な圧縮空気制御を提供します。

7.5.3 暖房システム

この加熱システムは、CVD による黄色三酸化タングステンの調製において、反応チャンバーと基板に高温環境(300~800°C)を提供し、基板表面上の前駆体(WF_6 など)と反応性ガス(O_2 など)の化学反応を促進して WO_3 薄膜(成膜速度 $0.1\sim 10\text{ nm} / \text{s}$)を形成するために使用されます。このシステムは、フィルムの結晶形状(単斜晶系比 $>80\%$)と密着性($>5\text{ MPa}$)を確保するために、正

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

確な温度制御(偏差 $\leq \pm 1^{\circ}\text{C}$)、高温耐性($>1000^{\circ}\text{C}$)、および効率的な熱伝達(効率 $>90\%$)を備えている必要があります。

一般的なタイプの暖房システム(モデル HT-CVD-600)には、抵抗加熱と赤外線加熱があり、安定性と均一性のために広く使用されています。この構造は、発熱体(1~10 kW の出力を持つシリコンカーボンロッドまたはニクロム合金)、加熱炉本体(石英またはアルミナセラミック、耐温度 $>1200^{\circ}\text{C}$)、熱電対(タイプ K、精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$)、サーモスタット(PID、精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$)および断熱層(ケイ酸アルミニウム、厚さ 50~100 mm、熱伝導率 $<0.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$)。動作原理は電熱変換に基づいており、発熱体を $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ に加熱し、熱を放射と対流によって基板(FTO ガラス)に伝達し、 $\text{WF}_6 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3 + 3\text{F}_2$ の反応を促進します。石英炉本体(>純度 99.9%)は耐食性(HF 耐性)で、断熱層は熱損失を低減($<10\%$)します。熱電対は基板ホルダー(基板から $<5\text{mm}$)に埋め込まれ、温度はリアルタイムで監視されます(周波数 1Hz)。

このプロセスは、基板の準備から始まります。FTO ガラス($10\sim 100\text{cm}^2$)を超音波処理(40kHz、10 分)し、腔内ステント(グラファイト、純度 $>99.5\%$)に固定した。チャンバーを $<10 \text{ Pa}$ に排気し、バルブを閉じ、加熱システムを作動させ、温度を $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ (加熱速度 $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)に設定し、温度を 10~20 分間予熱します(偏差 $\leq \pm 1^{\circ}\text{C}$)。WF₆(10~50 sccm)と O₂(50~200 sccm)を導入し、膜厚 100~500 nm で 10~60 分間蒸着しました。蒸着後、加熱を止めて $<100^{\circ}\text{C}$ ($5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ N₂500sccm)に冷却します。炉内洗浄(N₂パージ、残留 $<0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$)、熱電対校正(毎月、誤差 $0.5^{\circ}\text{C} \leq \pm$)。プロセスはきれいである必要があります(粉塵 $<0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$)。この薄膜を X 線回折(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM)で検出し、結晶形態(単斜晶系、平面間隔 0.38nm)と形態(空隙率 $<5\%$)を検出した。

主要なパラメータの最適化は、預金の品質にとって重要です。温度 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、高すぎる($>800^{\circ}\text{C}$)、副生成物(WO₂ $>1\%$)、低すぎる($<200^{\circ}\text{C}$)、遅い沈着($<0.1 \text{ nm}/\text{s}$)。温度制御精度は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ で、 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ のずれは結晶形の不均一化につながります(単斜晶系比 $<70\%$)。昇温速度は $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、速すぎる($>20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)基礎応力(亀裂 $>5\%$)は速すぎ、非効率性は低い($<80\%$)($<2^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。暖房電力 1~10 kW、高エネルギー消費($>2 \text{ kWh}/\text{m}^2$)と高エネルギー($>15 \text{ kW}$)。炉本体は石英(Si $<5\text{ppm}$)で、断熱層の損失は $<10\%$ です。蒸着時間は 10~60 分で、長すぎる(>2 時間)とフィルムが緩くなります(気孔率 $>10\%$)。加熱システムの利点は、正確な温度制御(偏差 $\leq \pm 1^{\circ}\text{C}$)と高

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

品質の WO_3 (純度 99.9%)>サポートされていることです。投資は中程度(5,000~20,000 米ドル/ユニット)で、耐用年数は長い(>5,000 時間)。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い($0.5\sim 2\text{ kWh/m}^2$)ことが含まれます。高温運転には注意が必要です(100 ドル/回)。断熱材を維持する必要があります(年間、200 ドルの費用がかかります)。加熱システムは、タングステン堆積のための安定した高温環境を提供します。

7.5.4 真空システム

この真空システムは、タングステンの CVD 調製に低圧環境($1\sim 100\text{ Pa}$)を提供し、気相の衝突を減らし(平均自由行程>10 cm)、前駆体ガスの基板への効率的な移動を保証します(成膜効率>95%)。このシステムには、高い排気速度(>100 L/s)と低い漏れ率(< $10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{s}$)が必要です。 m^3/s と安定性(5000 時間の連続運転>)により、酸化($\text{O}_2<1\text{ ppm}$)と汚染($\text{Fe}<5\text{ ppm}$)を回避できます。

真空システム(型式 VS-CVD-500)は、真空チャンバー(316L ステンレス鋼、容積 $0.1\sim 10\text{ L}$)、メカニカルポンプ(排気速度 $10\sim 50\text{ m}^3/\text{h}$ 、到達真空 1 Pa)、分子ポンプ(排気速度 $500\sim 2000\text{ L/s}$ 、到達真空< 10^{-8} Pa)、バルブ(316L、シール率>99.9%)、真空計(熱電対+イオン化、精度 $\pm 1\%$)、コールドトラップ(液体窒素、 -196°C)。動作原理は多段真空化に基づいており、機械式ポンプは粗く $1\sim 10\text{ Pa}$ までポンピングし、分子ポンプは< 10 Pa まで細かくポンピングし、反応圧力($1\sim 100\text{ Pa}$)を維持します。316L 真空チャンバー(研磨された $\text{Ra}<0.5\mu\text{m}$)は吸着を減らし($\text{H}_2\text{O}<1\text{ ppm}$)、コールドトラップは揮発性副生成物($\text{HF}<1\text{ ppm}$)を捕捉します。安全装置には、過電圧保護(> 500 Pa の電源オフ)とリーク率検出(He リーク検出、< $10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$)が含まれます。

このプロセスは、チャンバーの準備から始まります。真空チャンバーの洗浄(エタノール、残留< 1 mg/cm^2)、実装基板(FTO、 $10\sim 100\text{ cm}^2$)。バルブを閉じ、機械式ポンプを始動し(5~10 分、 1 Pa)、分子ポンプを切り替えます(10~20 分、< 10 Pa)。厚さ計のモニタリング(1Hz)と、成膜中の $1\sim 100\text{ Pa}$ (変動 $\pm 5\%$)の維持(WF_6+O_2 、10~60 分)。成膜後、高純度の N_2 (99.999%、 $0.1\sim 1\text{ Pa/min}$)を通過させ、常圧を回復させました。ポンプセットのメンテナンス(50 時間あたり 1000 ドルのオイル交換費用)コールドトラップの空化(バッチあたり 20 ドルの液体窒素コスト)。プロセスはきれいである必要があります(粉塵< 0.1 mg/m^3)。均一性(厚さ偏差<5%)は、フィルムの SEM によって検出されます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

主要なパラメータの最適化は、真空の有効性にとって非常に重要です。圧力は 1~100 Pa で、粒子生成には高すぎ(>500 Pa)(>1 μm)、低速沈着(<0.1 nm / s)には低すぎ(<0.1 Pa)でした。ポンピング速度 500~2000 L / s、遅すぎる(<100 L / s)および遅いポンピング(>30 分)。漏れ率は $10^{-8}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ < 高すぎる(> $10^{-7}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$)汚染(O_2 >1ppm)。コールドトラップの温度は<~150°C で、高すぎる(>~100°C)と捕捉効率は低くなります(<80%)。真空チャンバーの材質は 316L(Fe<5ppm)である必要があります。運転時間は 20~90 分で、エネルギー消費量は長時間(>4 時間)で>1kWh/L)と高いです。真空システムの利点は、高真空(<10 Pa)と高品質の WO_3 (純度 99.9%)>サポートされていることです。ポンピング速度は速く(<30 分)、中試験(0.1~10 L)に適しています。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い(0.5~2 kWh / L)ことが含まれます。投資額は大きく(\$5-\$200,000/セット)、分子ポンプの保守は複雑です(2 年ごとに\$2,000)。真空システムは、タングステンの堆積にクリーンで低圧の環境を提供します。

7.5.5 排ガス処理システム

テールガス処理システムは、CVD 法による黄色三酸化タングステンの調製において、反応副生成物(HF 、 F_2 など)と未反応の前駆体(WF_6)を捕捉および中和するために使用され、排出物が環境基準(HF <1 mg / m^3 、 F_2 <0.1 ppm)を満たしていることを確認します。システムは、機器(腐食率<0.01mm/年)と環境を保護するために、高吸収性(>99%)、耐食性(HF 、 H_2 耐性)、および安全(漏れ率< $10^{-9}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$)である必要があります。

排ガス処理装置(EGS-200 型)は、吸収塔(316L ステンレスまたは PTFE、容量 10~100L)、灰汁タンク(NaOH 溶液、濃度 0.1~1mol/L)、スプレーポンプ(流量 1~10L/min、出力 0.5~2kW)、活性炭フィルター(細孔径 0.1~1 μm 、吸着率 95%)>排気ダクト(PTFE、内径 10~50 mm)。動作原理は化学的中和に基づいており、 HF と F_2 が噴霧(NaOH 、pH 10~12)によって NaF と H_2O を生成します： $\text{HF} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{F}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ 。活性炭フィルターは残留有機物($\text{W}(\text{CO})_6$ <1ppm)を捕捉します。PTFE チューブ(HF 耐性)により、低汚染(Fe<5ppm)が保証されます。安全装置には、pH 監視(精度 ± 0.1)と漏れアラーム(HF >1ppm トリガー)が含まれます。

操作プロセスは、システムの起動から始まります。苛性アルカリプールに NaOH (0.5 mol/L、80

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

へ90%充填)を注入し、吸収カラム(脱イオン水、残留 $<1\text{ mg/cm}^2$)で洗浄しました。チャンバーを堆積させ(WF_6+O_2 、10～60 分)、排気ガス(HF 、 F_2 、流量 10～100 L / min)を吸収塔に流入させ、スプレーポンプを作動させます(流量 2～5 L / min)。中和後、廃液($\text{pH } 6\sim 8$)を回収($\text{NaF}<100\text{ ppm}$)し、活性炭(排出 $<1\text{ mg /m}^3$)でガスをろ過します。灰汁の補充(バッチあたり 10 ドル)、活性炭の交換(1 時間あたり 100 ドル、50 ドルの費用)、パイプライン検査(毎週、漏れ率 $<10^{-9}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$)。このプロセスは換気する必要があります($500\sim 2000\text{ m}^3/\text{h}$)。SEM による膜品質の確認(ポロシティ $<5\%$)、ICP-MS($\text{F}<100\text{ ppm}$)による廃液の検出を行いました。

主要なパラメータの最適化は、治療の有効性にとって非常に重要です。 NaOH 濃度が 0.1～1 mol/L、パイプ腐食が高すぎる($>2\text{ mol/L}$)、低すぎる($<0.05\text{ mol/L}$)、中和効率が低い($<90\%$)。スプレー流量が 2～5 L/min、高すぎる ($>10\text{ L/min}$)、無駄が多い (コスト $>0.1\text{ USD/L}$)、低すぎる ($<1\text{ L/min}$)、吸収が不完全 ($\text{HF}>1\text{ ppm}$)。吸収塔の容量は 10～100L で、小さすぎる($<5\text{L}$)と容量は少なくなります($<50\text{L/min}$)。活性炭の細孔径は 0.1～1 μm で、大きすぎる($<2\mu\text{m}$)と吸着率は低くなります($>2\mu\text{m}$)。排気ガス流量 10～100 L / min、過負荷($>200\text{ L / min}$)(吐出 $>1\text{ mg /m}^3$)。パイプの材質は PTFE($\text{Fe}<5\text{ ppm}$)である必要があります。この処理システムの利点は、高効率($>99\%$)と環境基準($\text{HF}<1\text{ mg/m}^3$)への準拠です。投資は中程度(1～50,000 米ドル/ユニット)で、耐用年数は長い(>5 年)。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い($0.1\sim 0.5\text{ kWh/m}^3$)ことが含まれます。灰汁と活性炭は定期的に交換する必要があります(バッチあたり 50 ドルの費用がかかります)。心不全治療は保護する必要があります(費用は 100 米ドル/回)。排気ガス処理システムは、黄色の三酸化タングステンの堆積に対して環境保護を提供します。

7.6 生物学的テンプレート法による黄色三酸化タングステンの調製のためのコア機器

イエローステン (WO_3)は、天然または合成の生体材料(セルロース、タンパク質、細菌膜など)をバイオテンプレート法のテンプレートとして使用し、含浸、沈着、および熱処理によりタングステン前駆体(Na_2WO_4 または WCl_6 など)と組み合わせて、特定の形態(粒子サイズ 20～200nm、細孔サイズ 5～100nm)の WO_3 ナノ構造を形成します。光触媒(劣化効率 $>85\%$)、エレクトロクロミック(着色効率 $>50\text{ cm}^2/\text{C}$)、センサー(検出限界 $<1\text{ ppm}$)に広く利用されており、環境への配慮(薬液量 $<50\text{ g/L}$)や形態制御性(空隙率 $>50\%$)が注目されています。このプロセスでは、 WO_3 の高純度($>99.9\%$)と構造精度(トポグラフィー偏差 $<10\%$)を確保するために、穏やかな反応条件

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(温度<100°C、pH 4-10)、耐食性(弱酸およびアルカリに対する耐性)、および高い均一性(濃度偏差<5%)が必要です。コア機器には、反応容器、加熱装置、攪拌装置が含まれ、このセクションでは、その機能、構造、操作ポイント、技術的特性を詳細に分析し、専門的なデータと実験室アプリケーションを組み合わせて説明します。

7.6.1 反応容器

反応容器は、生物学的テンプレート法による黄色三酸化タングステンの調製において、生物学的テンプレート(例:セルロース濾紙、細孔径 0.1~10μm)、前駆体溶液(例:Na₂WO₄、0.01~0.1mol/L)、および反応媒体(水またはエタノール)を運ぶために使用され、テンプレート含浸および WO₃沈殿をサポートします(収率>90%)。容器は、WO₃の純度に影響を与える不純物を避けるために、耐食性(pH 4-10)、高気密性(漏れ率<0.01 mL/分)、低汚染(Fe、C<5 ppm)である必要があります。

反応容器(モデル RC-500)は、通常、ガラスピーカーまたはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)タンクであり、容器本体(ガラスまたは PTFE、容量 0.1~10 L)、シーリング蓋(シリコン O リング、耐圧 0.1 MPa)、ホルダー(316 L ステンレス鋼または PTFE、ベアリングプレート 10~100 cm²)、およびサンプリングポート(PTFE、内径 5~10 mm)で構成されています。動作原理は溶液含浸に基づいており、生物学的テンプレートが Na₂WO₄溶液(pH 4-7)でタングステン酸(WO₄²⁻)を吸着し、その後、酸性化(HCl、pH 4-6)または熱処理(200-500°C)によって WO₃を生成します: Na₂WO₄ + 2HCl → H₂WO₄ + 2NaCl, H₂WO₄ → WO₃ + H₂O。ガラス容器(純度>99.5%)または PTFE(pH 1~14 耐性)により、低汚染(Fe<5 ppm)が保証されます。ステントはテンプレートを所定の位置に保持し、均一な浸漬を維持します(液面偏差<1mm)。密閉されたキャップは揮発を防ぎます(エタノール損失<1%)。

このプロセスは、テンプレートの準備から始まります。セルロース濾紙(厚さ 0.1~1 mm)または細菌膜(厚さ 1~10 μm)を洗浄し(脱イオン水、残留<1 mg/cm²)、ステントに固定します。

Na₂WO₄(純度>99.5%)を脱イオン水(導電率<10μS/cm、0.01~0.1mol/L)に溶解し、容器に注ぎます(50~80%充填)。テンプレートを 1~24 時間浸軟させ(50~200rpm で攪拌)、HCl(0.1 mol/L、ドリップ速度 0.1~0.5 mL/分)を pH 4~6 にゆっくりと加え、1~4 時間の反応後に H₂WO₄沈着物を生成しました。テンプレートを取り出し、水(Na⁺、Cl⁻<10ppm)で洗浄し、熱処理(200~

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

500°C)に移しました。容器洗浄(エタノール、残留<1mg /cm²)。このプロセスには、換気(風量 200~500 m³/h)と酸性ミスト(HCl<1 mg/m³)の制御が必要です。走査型電子顕微鏡(SEM)と X 線回折(XRD)を使用して、形態(多孔性>50%)と結晶形(単斜晶系、平面間隔 0.38nm)を検出しました。

主要なパラメータの最適化は、反応の有効性にとって重要です。溶液 pH 4~6 は、沈着量が少ない(収率 <70%) には高すぎ (>8)、テンプレートの分解には低すぎ (<3) (多孔性 <30%)。浸軟時間は 1~24 時間で、テンプレートは長すぎる(>48 時間)と飽和(10>無駄)し、短すぎる(<1 時間)と不均一な堆積(偏差>20%)になります。容器の充填率は 50~80%で、高すぎる(>90%)と反応にムラ(濃度偏差>10%)が生じます。温度 20~60°C、高すぎる(>80°C)、テンプレートの損傷(>10%)。容器はガラスまたは PTFE(Fe<5ppm)でできており、漏れ率は<0.01mL / min である必要があります。この反応器の利点は、運転の容易さ(ユニットあたり 100~1000 ドルの投資)と小規模な試験への適合性(0.1~10 L/バッチ)です。高純度(Fe<5 ppm)で、幅広いテンプレート(セルロース、タンパク質)をサポートします。しかし、容量が限られ(<10L)、大量生産には不向きなのがデメリットです。手動操作の一貫性が悪い(偏差>10%)。清掃時間(毎回 0.5 時間)。反応容器は、黄色三酸化タングステンバイオテンプレート法に穏やかな反応環境を提供します。

7.6.2 暖房器具

加熱装置は、生物学的テンプレート法による黄色三酸化タングステンの調製における反応温度(20~60°C)、テンプレート乾燥(60~100°C)、および熱処理(200~500°C)を制御するために使用され、前駆体堆積(収率>90%)および WO₃結晶化(単斜晶系比>80%)を促進します。この装置には、テンプレートの損傷(<10%)やフィルムの割れ(<2%)を避けるために、正確な温度制御(偏差<±1°C)、耐食性(耐水蒸気性)、均一な加熱(偏差<±2°C)が必要です。

加熱装置(モデル MFL-1200)には、サーモスタットウォーターバス(溶液反応)とマッフル炉(熱処理)が含まれます。マッフル炉の構造は、炉本体(304 ステンレス鋼、容量 10~100 L)、発熱体(シリコンカーボンロッド、出力 1~5 kW)、炉室(アルミナセラミック、耐熱性>1200°C)、サーモスタット(PID、精度±1°C)、断熱材(ケイ酸アルミニウム、厚さ 50 mm)で構成されています。動作原理は抵抗加熱に基づいており、炉を 200~500°C に加熱すると、H₂WO₄が WO₃に分解されます：H₂WO₄ → WO₃ + H₂O、テンプレート(セルロース)を燃焼させて多孔質構造(細孔

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

径 5~100 nm)を形成します。汚染(Al<5 ppm)を避けるためのアルミナ炉(純度>99.5%)。断熱材は熱損失を減らします(<10%)。安全装置には、過熱保護(>600°C の電源オフ)と通気孔(直径 10~50mm)が含まれます。

このプロセスは、溶液の加熱から始まります。ウォーターバスを 20~60°C(偏差 $\leq \pm 0.5^\circ\text{C}$)に設定し、 Na_2WO_4 溶液(0.01~0.1 mol/L)を含浸させ、テンプレート反応を 1~24 時間維持しました。

テンプレートを取り外した後、ウォーターバス(60~80°C、2~4 時間)に入れて乾燥させます(含水率<5%)。乾燥テンプレートを 200~500°C(加熱速度 2~5°C/分)のマッフル炉に置き、1~4 時間熱処理した後、テンプレートを燃焼させ、 WO_3 (比表面積>50m²/g)を形成します。<100°C(N₂100scm で 3~5°C /分)に冷却します。炉内洗浄(圧縮空気、残留<0.1 mg/cm²)。このプロセスは換気する必要があります(200~500 m³/h)。多孔性(>50%)、多形(単斜晶系)、および比表面積(20~80m²/g)は、SEM、XRD、および BET によって測定されました。

主要なパラメータの最適化は、 WO_3 の品質にとって非常に重要です。熱処理温度は 200~500°C で、高すぎる(>600°C)粒子の成長(>500 nm)、低すぎる(<150°C)結晶化が不完全(アモルファス>50%)です。昇温速度は 2~5°C/分で、テンプレートの亀裂(>5%)が速すぎます(>10°C/分)。温度制御精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 、偏差は $\pm 5^\circ\text{C}$ で、形態に不均一(細孔径偏差>20%)があります。炉容積 10~100 L、小さすぎる(<5 L)バッチが少ない(<10cm²)。乾燥温度は 60~80°C で、高すぎる(>100°C)とテンプレートは収縮します(>10%)。炉室はアルミナ(Al<5 ppm)でできている必要があります。加熱システムの利点は、広い温度範囲(20~500°C)と結晶化のサポート(>95%)です。投資は中程度(1,000 ドルから 5,000 ドル/ユニット)で、メンテナンスは簡単です(年間約 200 ドル)。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い(0.5~2 kWh / kg)ことが含まれます。高温からの保護(費用:1 回あたり 50 ドル)。小型炉は大量生産(>100cm²)には適していません。加熱装置は、タングステントポグラフィー制御の主要なサポートを提供します。

7.6.3 ミキシング機器

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

攪拌装置は、前駆体溶液(Na_2WO_4 、0.01–0.1 mol/L)、酸性化剤(HCl、pH 4–6)、およびテンプレート懸濁液(セルローススラリーなど)を生物学的テンプレート法による黄色三酸化タングステンの調製に混合するために使用され、反応物の均一な分散(濃度偏差<5%)およびテンプレート含浸の一貫性(沈着偏差<10%)を確保します。装置は、生物学的テンプレートを保護するために、穏やかなせん断(50–500 rpm)、耐食性(pH 4–10)、および低汚染(Fe 、 C <5 ppm)である必要があります(損傷<5%)。

攪拌装置(MS-200 型)は、通常、マグネチックスターラーで、駆動モーター(出力 0.05–0.5kW)、マグネチックスターバー(PTFE コーティング、長さ 20–50mm)、容器(ガラス、容量 0.1–10L)、速度制御モジュール(50–1000rpm、精度 $\pm 1\%$)で構成されています。動作原理は、攪拌子を回転させる磁場に基づいており、流れ場(せん断速度 $1\sim 10\text{ s}^{-1}$)を生成し、 Na_2WO_4 と HCl を混合して H_2WO_4 を形成し、テンプレートの表面に吸着します。汚染(Fe <5 ppm)を避けるための PTFE 攪拌子(pH 1–14、摩擦係数<0.1)。ガラス容器(純度>99.5%)は、穏やかな反応(pH 4–10)をサポートします。速度制御モジュールは、均一な流れ場(レイノルズ数>100)を確保します。

このプロセスは、溶液の調製から始まります。 Na_2WO_4 (純度>99.5%)を脱イオン水(導電率<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、0.01–0.1mol/L)に溶解し、ガラス容器に注ぎます(50–80%充填)。テンプレート(セルロース、0.1–1 g / L など)を添加し、攪拌を開始し(100–300 rpm)、10–20 分間分散させます(分散>95%)。HCl(0.1 mol/L、注入速度 0.1–0.5 mL/分)を pH 4–6 まで滴下し、1–4 時間攪拌して H_2WO_4 を吸着しました(沈着速度>90%)。溶液を放置または濾過し、テンプレートを水(Cl^- <10ppm)で洗浄しました。攪拌バーと容器洗浄(エタノール、残留<1 mg /cm²)を洗浄します。このプロセスには、換気(風量 200m³/h)と酸性ミスト(HCl <1 mg/m³)の制御が必要です。動的光散乱(DLS)と UV-Vis を使用して、溶液の均一性(偏差<5%)と堆積効率(>90%)を検出しました。

重要なパラメータの最適化は、反応の品質にとって重要です。攪拌速度 100–300 rpm、高すぎる(>500 rpm)テンプレートの損傷(>10%)、低すぎる(<50 rpm)不均一な混合(偏差>10%)。pH 4–6、高すぎる(>8)、沈着が少ない(<70%)、テンプレートの劣化が低すぎる(<3)(>10%)。溶液の温度は 20–40°C で、高すぎる(>60°C)とテンプレートは変性します(>5%)。攪拌子の長さは 20–

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

50mm で、短すぎる(<10mm)と流れ場が弱くなります(分散<90%)。コンテナの充填率は 50～80%、オーバーフィル(>90%)、オーバーフロー(損失>1%)です。材質は PTFE(Fe<5ppm)です。攪拌時間の利点は、均質な混合(分散>95%)、穏やかな取り扱い(テンプレートの損傷<5%)です。低投資(\$ 200～1000 /ユニット)、小規模テスト(0.1～10 L)に適しています。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い(0.05～0.1 kWh/L)ことが含まれます。大容量(>10L)は機械的な混合が必要です(投資>2,000 ドル)。手作業による清掃には時間がかかります。攪拌装置は、黄色の三酸化タングステンテンプレート反応に均質な環境を提供します。

7.6.4 温度制御機器

温度制御装置は、生物学的テンプレート法により黄色三酸化タングステンの調製における反応溶液の温度(20～60°C)、テンプレート乾燥(60～100°C)、熱処理(200～500°C)を精密に制御するために使用され、前駆体沈着(収率>90%)、テンプレート乾燥(含水率<5%)および WO₃結晶化(単斜晶系比>80%)を促進します。テンプレートの損傷(<5%)やフィルムの割れ(<2%)を避けるために、高精度な温度制御(偏差<±1°C)、耐食性(耐水蒸気性、弱酸)、均一な加熱(偏差<±2°C)を提供する必要があります。

温度制御機器には、サーモスタットウォーターバス(反応乾燥型 HH-4 型)とマッフル炉(熱処理型 MFL-1200 型)があります。サーモスタットウォーターバス構造は、シンク(304 ステンレス鋼、容量 5～50 L)、加熱管(ニクロム、電力 0.5～2 kW)、循環ポンプ(流量 1～5 L/min)、サーモスタット(PID、精度 0.5 °C±)、安全装置(過熱保護、電源オフ>85 °C)で構成されています。マッフル炉の構造は、炉室(アルミナセラミック、容量 10～100 L、耐熱性> 1200°C)、発熱体(シリコンカーボンロッド、出力 1～5 kW)、熱電対(タイプ K、精度 0.5 °C±)、サーモスタット(PID、精度± 1°C)、断熱材(ケイ酸アルミニウム、厚さ 50 mm)で構成されています。動作原理は、電熱変換と、水(4.18 kJ/kg·K) 20～100 °C に維持されたマッフル炉は、放射線によって 200～500 °C に加熱され、H₂WO₄ の分解を促進します: H₂WO₄ → WO₃ + H₂O. 304 ステンレス鋼 (腐食速度 0.01 mm/年)<アルミナ (Fe, Al<5 ppm) により、低汚染が保証されます。

手順は溶液反応から始まります。脱イオン水(導電率<10μS/cm、充填率 80～90%)をウォーターバスに注入し、20～60°C に設定し、10～20 分間予熱しました(偏差<±0.5°C)。反応容器(Na₂WO₄ 0.01～0.1 mol/L およびテンプレートを含む)を水浴に入れ、1～24 時間浸漬しました(100～

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

300rpm で攪拌)。テンプレートを取り出し、水浴(60～80℃、2～4 時間)に入れて乾燥させました(含水率<5%)。乾燥させたテンプレートを 200～500℃(2～5℃/分)のマッフル炉に移し、1～4 時間熱処理してテンプレート(セルロース)を焼き尽くし、多孔質の WO₃(細孔径 5～100nm)を形成します。<100℃(N₂100sccm で 3～5℃/分)に冷却します。機器の清掃(ウォーターバス排水、マッフル炉圧縮空気、残留<0.1 mg /cm²)。このプロセスは換気する必要があります(200～500 m³/h)。多孔性(>50%)、多形(単斜晶系)、および比表面積(20～80m²/g)は、SEM、XRD、および BET によって測定されました。

主要なパラメータの最適化は、WO₃の品質にとって非常に重要です。反応温度は 20～60℃で、テンプレート変性には高すぎ(>80℃)(>5%)、ゆっくりとした堆積(>24 時間)には低すぎます(<10℃)。乾燥温度は 60～80℃で、高すぎる(>100℃)とテンプレートは収縮します(>10%)。熱処理温度は 200～500℃で、高すぎ(>600℃)、大きな結晶粒成長(>500 nm)、低すぎ(<150℃)、アモルファスの割合が高くなります(>50%)。温度制御精度±0.5℃(ウォーターバス)/±1℃(マッフル炉)で、偏差は>±2℃で、形態は不均一です(細孔径偏差>20%)。加熱速度は 2～5℃/分で、亀裂(>5%)が速すぎます(>10℃/分)。シンクと炉の材料 304SS またはアルミナ(Fe<5ppm)が必要です。温度制御装置の利点は、正確な温度制御(偏差<±1℃)と多段階プロセスのサポート(>95%の歩留まり)です。投資は中程度(500～5,000 ドル/ユニット)で、メンテナンスは簡単です(年間約 100～200 ドル)。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い(0.1～2 kWh / kg)ことが含まれます。マッフル炉は、非常に大きなサンプル(>500cm²)には適していません。ウォーターバスは定期的にスケールを落とす必要があります。温度制御デバイスは、タングステンのトポグラフィと結晶形の最適化をキーサポートします。

7.6.5 ろ過装置

ろ過装置は、生物学的テンプレート法による黄色三酸化タングステンの調製において、テンプレート上の H₂WO₄堆積物または WO₃前駆体と反応溶液を分離し、残留溶液(NaCl HCl<10ppm)および未結合前駆体(Na₂WO₄<1%)を除去し、テンプレートの純度(不純物<5ppm)および WO₃品質(純度>99.9%)を確保するために使用されます。多孔質構造の形成(多孔性>>50%)をサポートするために、装置は高効率(回収率 98%)、耐食性(pH 4～10)、および低汚染(Fe<5 ppm)である必

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

要があります。

ろ過装置(SHZ-DIII 型)は、ブリネル漏斗(ポリプロピレン PP またはガラス、容量 0.1~5 L)、メンブレン(PTFE またはセルロース、細孔径 0.1~1 μm)、吸引フィルターボトル(ガラス、容量 0.5~10 L)、真空ポンプ(出力 0.1~0.5 kW、到達真空<10 Pa)、および接続チューブ(PTFE、内径 5~10 mm)からなる真空フィルターです。動作原理は負圧(0.05~0.08 MPa)に基づいており、溶液はフィルターメンブレン(ろ過速度 1~10 mL/s)、テンプレート(セルロースメンブレン)とその沈殿物(H_2WO_4)を介してトラップされ、液体は吸引フィルターフラスコに収集されます。PTFE メンブレン(pH 1~14)は汚染($\text{Fe}<5\text{ ppm}$)を防ぎ、ガラス漏斗(純度 99.5%)>清浄度($\text{C}<5\text{ ppm}$)を確保します。

このプロセスは、テンプレートが反応した後に開始されます。テンプレート(セルロース、0.1-1 g)と H_2WO_4 (pH 4-6)を含む懸濁液をブリネル漏斗に注ぎ、PTFE メンブレン(細孔径 0.45 μm 、清浄度 $\text{Ra}<0.5\text{ }\mu\text{m}$)でプレコートしました。真空ポンプ(真空度 0.05~0.08MPa)を始動し、5~20 分間濾過し、濾液を回収した(回収率>98%)。テンプレートケーキ(厚さ 1~5 mm)を脱イオン水(50~200 mL、導電率<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$)で 3~5 回洗浄し、 Na^+ と Cl^- (<10 ppm)を除去しました。2~5 分間の吸引とろ過の後、ケーキの水分含有量は 20~30%に減少します。テンプレートを乾燥(60~80°C)に移し、メンブレンと漏斗(エタノール、残留<1 mg/cm^2)で洗浄しました。廃棄物の中和(pH 6~8)。このプロセスには、換気(風量 200 m^3/h)と粉塵制御(< 1 mg/m^3)が必要です。純度(>99.9%)と形態(多孔性>50%)は、誘導結合プラズマ(ICP-MS)によって検出されました。

主要なパラメータの最適化は、ろ過の有効性にとって重要です。メンブレンは 0.1~1 μm 、テンプレートの損失(>2%)は大きすぎ(>2 μm)、フィルターは遅すぎ(<1mL/s)、小さすぎ(<0.05 μm)でした。真空度 0.05~0.08 MPa、高すぎる(>0.09 MPa)膜損傷(寿命<100 倍)、低すぎる(<0.02 MPa)、効率が低い(<50%)。ケーキの厚さは 1~5mm で、オーバーシック(>10mm)は含水率が高い(>40%)。洗浄量 50~200 mL、多すぎる(>500 mL)と高価(> \$ 0.1 / L)であり、不純物残留物($\text{Cl}>20\text{ ppm}$)が少なすぎます(<20 mL)。メンブレンには PTFE(寿命>200 サイクル)が必要であ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

り、漏斗には PP またはガラス($\text{Fe} < 5\text{ppm}$)が必要です。ろ過装置の利点は、分離効率が高いこと(回収率 $>98\%$)で、小規模な試験($0.1 \sim 10\text{ L}$ / バッチ)に適しています。低投資でメンテナンスが簡単。ただし、その欠点には、ろ過速度が遅い($<10\text{ mL/s}$)ため、大量生産に適していない($>10\text{ L}$)ことが含まれます。メンブレンを交換する必要があります。ろ過装置は、タングステンテンプレートの分離に高純度のサポートを提供します。

7.6.6 乾燥装置

乾燥装置は、バイオテンプレート法による黄色三酸化タングステンの調製において、テンプレートとその堆積物(H_2WO_4)から水(含水率 $<5\%$)と溶媒(エタノール $<0.1\%$)を除去し、その後の熱処理($200 \sim 500^\circ\text{C}$)のために乾燥サンプルを調製し、テンプレート構造を保護し(多孔率 $>50\%$)、 WO_3 トポグラフィ(細孔径 $5 \sim 100\text{nm}$)を確保するために使用されます。テンプレートの収縮($<10\%$)と沈殿物の亀裂($<2\%$)を避けるために、装置を穏やかに乾燥させ($60 \sim 100^\circ\text{C}$)、均一に加熱(偏差 $\leq \pm 2^\circ\text{C}$)、低汚染($\text{Fe} < 5\text{ppm}$)する必要があります。

乾燥プラント(モデル DGG-9070)は通常、チャンバー(304 ステンレス鋼、容量 $10 \sim 100\text{ L}$)、加熱管(ニクロム、出力 $0.5 \sim 2\text{ kW}$)、真空ポンプ(排気速度 $1 \sim 10\text{ L/s}$ 、到達真空 $<100\text{ Pa}$)、トレイ(アルミナ、純度 $>99.5\%$)、サーモスタット(PID、精度 $\pm 1^\circ\text{C}$)、ファン(風量 $100 \sim 500\text{ m}^3/\text{h}$)で構成される真空乾燥オープンです。動作原理は低温真空乾燥に基づいており、加熱管を $60 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱し、真空が沸点を下げ(水 $<50^\circ\text{C}$)、水の蒸発を促進します($0.1 \sim 1\text{ g/min}$)。アルミナトレイは汚染($\text{Al} < 5\text{ppm}$)を防ぎ、ファンは均一な温度(偏差 $\leq \pm 2^\circ\text{C}$)を保証します。安全装置には、過熱保護($>120^\circ\text{C}$ 非通電)と真空圧力リリーフバルブ($>0.1\text{ MPa}$)が含まれます。

このプロセスは、テンプレートの準備から始まります。ろ過されたテンプレート(H_2WO_4 、含水率 $20 \sim 30\%$)を、事前に洗浄したアルミナトレイ(厚さ $<5\text{ mm}$)に入れます(エタノール、残留 $<0.1\text{ mg/cm}^2$)。乾燥炉を $<100\text{ Pa}$ まで排気し、 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ (加熱速度 $2 \sim 5^\circ\text{C}/\text{分}$)に設定し、 $4 \sim 12$ 時間乾燥させた(含水率 $<5\%$)。ファンは作動し($200 \sim 300\text{ m}^3/\text{h}$)、均一性を維持します(偏差 $\leq \pm 2^\circ\text{C}$)。乾燥後、テンプレートを $<40^\circ\text{C}$ ($\text{N}_2 100\text{ sccm}$)に冷却し、マッフル炉($200 \sim 500^\circ\text{C}$)に移します。チャンバーの洗浄(圧縮空気、残留 $<0.1\text{ mg/cm}^2$)。このプロセスには、換気(風量 $200\text{ m}^3/\text{h}$)と粉塵

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

制御($< 1 \text{ mg/m}^3$)が必要です。形態(多孔性 $>50\%$)と比表面積($20 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$)は、SEM と BET によって検出されました。

主要なパラメータの最適化は、乾燥結果にとって非常に重要です。乾燥温度は $60 \sim 80^\circ\text{C}$ で、テンプレートの収縮に対しては高すぎ($>100^\circ\text{C}$)、長時間(>24 時間)は低すぎます($<40^\circ\text{C}$)。真空度 $<100\text{Pa}$ で、高すぎる($>500\text{Pa}$)水分残留物($>10\%$)。パレットの厚さは $<5\text{mm}$ で、厚さが厚すぎる($>10\text{mm}$)と乾燥にムラがある(含水率 $>10\%$)。温度制御精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ 、偏差は $>\pm 5^\circ\text{C}$ のトポグラフィー損傷(細孔径偏差 $>20\%$)です。ファンの風量は $200 \sim 300 \text{ m}^3/\text{h}$ で、低すぎると温度偏差は $>\pm 5^\circ\text{C}$ ($<100 \text{ m}^3/\text{h}$)になります。パレットの材質はアルミナ($\text{Al}<5\text{ppm}$)である必要があります。乾燥装置の利点は、穏やかな乾燥(テンプレートの損傷 $<5\%$)と高多孔性 WO_3 ($>50\%$)のサポートです。適度な投資と簡単なメンテナンス。ただし、その欠点には、エネルギー消費量が多い($0.1 \sim 0.5 \text{ kWh/kg}$)ことが含まれます。乾燥時間が長い($4 \sim 12$ 時間)ため、大きなバッチ($>1 \text{ kg}$ / バッチ)には適していません。乾燥装置は、タングステン型枠の前処理に信頼性の高いサポートを提供します。

7.7 特性評価装置

黄色三酸化タングステン(WO_3)の特性評価装置は、結晶形態、形態、微細構造、光学特性などの物理的および化学的特性を分析するために使用され、材料が光触媒(劣化効率 $>85\%$)、エレクトロクロミック(着色効率 $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$)、センサー(検出限界 $<1\text{ppm}$)などのアプリケーションのニーズを満たしていることを確認します。特性評価装置では、 WO_3 の純度($>99.9\%$)、粒子径($20 \sim 200 \text{ nm}$)、空隙率($>50\%$)、バンドギャップ($2.6 \sim 2.8 \text{ eV}$)を検証するために、高精度($<\pm 1\%$ の誤差)、高分解能($<1 \text{ nm}$)、安定性(5000 時間の連続運転)が必要です。

7.7.1 X 線回折計

X 線回折(XRD)は、 WO_3 の結晶構造、相組成、粒径($20 \sim 200 \text{ nm}$)を解析し、結晶形(単斜晶系、平面間隔 0.38 nm など)とその比率($>80\%$)を確認し、材料の性能安定性(光触媒効率 $>85\%$)を評価するための装置です。このデバイスには、高い角度分解能($<\pm 0.01^\circ$)と強力な信号(カウントレート $>10^4 \text{ cps}$)が必要です。

XRD(モデル Bruker D8 Advance)構造は、X 線管($\text{Cu K}\alpha$ 、波長 $1.5406 \text{ \AA}$ 、出力 $1 \sim 4 \text{ kW}$)、サンプルステージ(回転速度 $0 \sim 60 \text{ rpm}$)、検出器(LynxEye、角度分解能 $\pm 0.01^\circ$)、モノクロメーター(グラファイト、 $\text{K}\beta$ 除去)、およびデータ処理システム(DIFFRAC.EVA ソフトウェア)。動作原

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

理はブラッグ回折($2d \sin \theta = n\lambda$)に基づいており、 WO_3 結晶面は X 線を反射し、検出器は回折ピーク(例: $2\theta = 23.1^\circ$ 、(002)面)を記録し、結晶形と粒径が分析されます(シェラー式、 $D = K\lambda/\beta \cos \theta$)。ステージの回転により、配向の影響が軽減されます(偏差 $<5\%$)。モノクロメーターは、S/N 比($>100:1$)を向上させます。

このプロセスは、サンプル調製から始まります。 WO_3 粉末(0.1–1 g)またはフィルム(1–10 cm^2)を粉碎(粒子サイズ $<10 \mu\text{m}$)または平坦($R_a < 0.5 \mu\text{m}$)試料ステージ(シリコンベース、純度 $>99.9\%$)で粉碎。装置を校正し(標準 Si、 2θ 偏差 $\leq \pm 0.01^\circ$)、スキャン範囲を $10 \sim 80^\circ$ (ステップサイズ 0.02° 、速度 $0.1 \sim 1^\circ/\text{分}$)に設定します。1–2 時間スキャンし、回折パターンを記録します。このソフトウェアは、ピーク位置(誤差 $\leq \pm 0.01^\circ$)、強度($>10^3 \text{ cps}$)、半値($\beta < 0.2^\circ$)での幅を分析し、結晶形(単斜晶系比 $>80\%$)と粒径($20 \sim 200 \text{ nm}$)を決定します。サンプル洗浄(エタノール、残留 $<0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$)、機器のメンテナンス(1 か月あたりの校正、50 ドルの費用)。プロセスはきれいである必要があります(粉塵 $<0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$)。JCPDS カード(83-0950)と比較し、 WO_3 ($>99.9\%$)の純度を確認しました。

重要なパラメータの最適化は、解析の品質にとって重要です。スキャンステップサイズは 0.02° で、大きすぎ($>0.1^\circ$)、分解能が低くなります(ピークオーバーラップ $>10\%$)。スキャン速度は $0.1 \sim 1^\circ/\text{分}$ で、S/N 比($<50:1$)は低く($>^\circ/\text{分}$)、速すぎます($2^\circ/\text{分}$)。サンプルの厚さは $0.1 \sim 1 \text{ mm}$ で、薄すぎ($<0.05 \text{ mm}$)、信号が弱い($<10^3 \text{ cps}$)。X 線出力 $1 \sim 4 \text{ kW}$ 、高すぎる($>5 \text{ kW}$)サンプル損傷($>1\%$)。ステージは $0 \sim 60 \text{ rpm}$ 回転し、方向誤差($>10\%$)が小さすぎました($<10 \text{ rpm}$)。モノクロメーターにはグラファイト($K\beta < 1\%$)が必要です。XRD の利点は、非破壊検査と正確な結晶形分析(誤差 $\leq \pm 0.01^\circ$)であることです。投資額は高いですが($\$10 \sim \$500,000/\text{ユニット}$)、寿命は長いです(>10 年)。ただし、その欠点には、アッセイ時間が長い(1–2 時間/サンプル)ことです。サンプルは均質である必要があります(偏差 $>10\%$ が精度に影響します)。XRD は、 WO_3 結晶構造の信頼性の高い特性評価を提供します。

7.7.2 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して、 WO_3 の表面形態、粒子サイズ($20 \sim 200 \text{ nm}$)、および多孔性($>50\%$)を観察し、その微細構造が光触媒(比表面積 $>50 \text{ m}^2/\text{g}$)とセンサー性能に及ぼす影響を評価しました。このデバイスには、高分解能($<1 \text{ nm}$)と大きな被写界深度($>1 \mu\text{m}$)が必要です。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

SEM(日本電子 JSM-7800F 型)の構造は、電子銃(電界放出型、加速電圧 0.5~30kV)、レンズシステム(電磁レンズ、分解能 0.8nm)、試料室(真空 $<10^{-4}$ Pa)、検出器(二次電子 SE、後方散乱 BSE)、画像処理システム(分解能 1024×1024)で構成されています。動作原理は、サンプルをスキャンする電子ビーム、二次電子の励起、および検出器によるトポグラフィー画像の生成(倍率 $10^2 \sim 10^6$)に基づいています。サンプルチャンバーの真空は、電子散乱($<10^{-4}$ Pa)を回避します。フィールドランチャーは高輝度($>10^9$ A/m² · sr)を提供し、分解能(<1 nm)を保証します。

手順はサンプル調製から始まります。WO₃粉末(0.01–0.1 g)をエタノール(0.1–1 mg/mL)に分散させ、シリコンウェーハ(1×1 cm²)に液滴コーティングするか、直接固定するためにフィルム化(1–10 cm²)します。サンプル伝導処理(金メッキ、厚さ 5~10 nm、費用 10 ドル)。真空を $<10^{-4}$ Paにし、加速電圧を 5~15kV(トポグラフィー)に設定し、10~30 分間スキャンして画像を取得します(分解能 <1 nm)。粒子径(20~200 nm、偏差 $<10\%$)、気孔率($>50\%$)、および表面均一性($<5\%$ 偏差)を分析します。サンプルを取り出して洗浄しました(エタノール、残留 <0.1 mg/cm²)。機器のキャリブレーション(月額、標準サンプル、50 ドルの費用がかかります)。プロセスはきれいである必要があります(粉塵 <0.1 mg/m³)。ImageJ ソフトウェア(粒度分布 $<10\%$)で画像を解析しました。

主要なパラメータの最適化は、トポグラフィー解析に不可欠です。加速電圧は 5~15 kV で、サンプルの損傷が高すぎる(>20 kV)、低すぎる($>5\%$)、低すぎる(<2 kV)、分解能が低い(>5 nm)。真空度 $<10^{-4}$ Pa で、高すぎる($>10^{-3}$ Pa)ため、画像がぼやけています($>10\%$)。金メッキの厚さは 5~10nm で、厚さ(>20 nm)はトポグラフィー($>10\%$)を覆い隠します。スキャン時間は 10~30 分で、短すぎる(<5 分)と信号対雑音比は低くなります($<50:1$)。試料の表面は平坦($R_a < 0.5 \mu\text{m}$)であること。SEM の利点は、高分解能(<1 nm)と直感的なトポグラフィー(多孔性 $>50\%$)です。投資額は高く(2,000 万~100 万米ドル/台)、耐用年数は長い(>10 年)。ただし、欠点には、サンプルを電氣的に処理する必要があることが含まれます(サンプルあたり 10 ドルの費用がかかります)。検出範囲は限られています(<1 cm²)。SEM は、WO₃トポグラフィーの正確な特性評価を提供します。

7.7.3 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、WO₃の内部微細構造、格子間隔(0.38 nm)、欠陥(転位 $<1\%$)を解析し、ナノメートルサイズ(20-200 nm)と結晶形状(単斜晶系比 $>80\%$)を確認しました。この

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

デバイスには、超高分解能($<0.1\text{ nm}$)と電子エネルギー損失分光法(EELS)機能が必要です。

TEM(model FEI Tecnai G2 F20)構造は、電子銃(電界焼成、加速電圧 $80\sim 200\text{ kV}$)、レンズシステム(分解能 0.1 nm)、試料ステージ(二重傾斜 $\pm 45^\circ$)、検出器(CCD、分解能 4096×4096)、真空システム($<10^{-5}\text{ Pa}$)、EELS モジュール(エネルギー分解能 $<0.5\text{ eV}$)で構成されています。動作原理は、電子ビームが薄い試料(厚さ 100 nm)を透過して回折パターン(結晶形)と高解像度の像(格子)を生成するというものです。真空システムは、電子散乱($<10^{-5}\text{ Pa}$)を回避します。元素組成の EELS 分析(W:O 比 $\approx 1:3$)。

手順はサンプル調製から始まります。 WO_3 粉末($0.01\sim 0.1\text{ mg}$)をエタノール(0.1 mg/mL)に分散させ、銅メッシュ(細孔径 $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、コスト 20 ドル/錠)に滴下しました。イオン薄膜(Ar^+ 、 5 kV 、 $50\text{ }\mu\text{m}$ ドル)を施した薄膜($<100\text{ nm}$)。真空を $<10^{-5}\text{ Pa}$ にし、加速電圧を $100\sim 200\text{ kV}$ に設定し、 $5\sim 30$ 分間の画像を作成し、高解像度(格子間隔 0.38 nm)と選択的電子回折(SAED)を取得します。EELS を使用して、W および O 含有量を検出しました(エラー $\leq \pm 1\%$)。サンプルを採取し、銅メッシュを回収しました($>90\%$)。機器のキャリブレーション(週あたり、標準 Au、 $100\text{ }\mu\text{m}$ ドルかかります)。プロセスはきれいである必要があります(粉塵 $<0.1\text{ mg/m}^3$)。粒径($20\sim 200\text{ nm}$ 、偏差 $<5\%$)および欠陥($<1\%$)についてデータを実行しました。

主要なパラメータの最適化は、構造解析に不可欠です。加速電圧 $100\sim 200\text{ kV}$ 、高すぎる($>300\text{ kV}$)サンプル破壊($>5\%$)、低すぎる($<50\text{ kV}$)低分解能($>0.5\text{ nm}$)。サンプルの厚さ $<100\text{ nm}$ で、厚すぎる($>200\text{ nm}$)と画像がぼやけます($>10\%$)。真空度は 10^{-5} Pa で、電子散乱($>5\%$)が高すぎます($>10^{-4}\text{ Pa}$)。イメージング時間は $5\sim 30$ 分で、短すぎる(<2 分)と S/N 比は低くなります($<50:1$)。銅メッシュの細孔径は $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、過剰($>2\text{ }\mu\text{m}$)のサンプル損失($>10\%$)。TEM の利点は、超高分解能($<0.1\text{ nm}$)と明確な内部構造(格子偏差 $<1\%$)です。投資額は非常に高く($5,000$ 万 ~ 200 万米ドル/台)、耐用年数は長い(>10 年)。ただし、その欠点には、複雑なサンプル調製が含まれます(サンプルあたり $50\text{ }\mu\text{m}$ ドル >1 時間)。検出面積が小さい($<1\text{ }\mu\text{m}^2$)。TEM は、 WO_3 の微細構造の詳細な特性評価を提供します。

7.7.4 UV-Vis 分光光度計

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

紫外可視分光光度計(UV-Vis)は、バンドギャップ(2.6~2.8 eV)、吸収係数($>10^4 \text{ cm}^{-1}$)、透過率($>80\%$)などの WO_3 の光学特性を測定し、光触媒(バンドギャップは可視光に適している)とエレクトロクロミック性能を評価するために使用されます。このデバイスには、高い波長精度($\pm 0.5 \text{ nm}$)と広いスペクトル範囲(200~1100 nm)が必要です。

紫外可視(島津製作所製 UV-2600)の構造は、光源(重水素+ハロゲン、200~1100nm)、モノクロメーター(回折格子、波長分解能 0.1nm)、サンプルセル(石英、厚さ 1~10mm)、検出器(PMT+InGaAs、感度 $>10 \cdot \text{Abs}$)、データ処理システム(UVProbe ソフトウェア)で構成されています。動作原理はランバート・ビールの法則($A = \epsilon lc$)に基づいており、 WO_3 薄膜または分散液が光を吸収し、吸光度が記録され(0~2 Abs)、バンドギャップが計算されます(タウク式、 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$)。汚染($\text{Si} < 1 \text{ ppm}$)を避けるための石英プール(純度 $>99.9\%$)。

このプロセスは、サンプル調製から始まります。 WO_3 薄膜($1 \sim 10 \text{ cm}^2$ 、厚さ 10~1000 nm)を石英セルに固定するか、粉末($0.1 \sim 1 \text{ mg/mL}$)を水に分散させた(導電率 $<10 \mu\text{S/cm}$)。200~800 nm(0.5 nm ステップ、速度 100~1000 nm/min)の設定波長で装置を校正します(ベースライン補正、 $\pm 0.1\%$)。5~10 分間スキャンし、吸収スペクトルを記録します。このソフトウェアは、バンドギャップ(2.6~2.8 eV、誤差 $\pm 0.01 \text{ eV}$)と透過率($>80\%$)を分析します。サンプル洗浄(エタノール、残留 $<0.1 \text{ mg/cm}^2$)、石英セルの再利用(>1000 サイクル)。機器のメンテナンス(月額、光源の校正、費用 50 ドル)プロセスはきれいである必要があります(粉塵 $<0.1 \text{ mg/m}^3$)。光触媒性能(吸収端 $<450 \text{ nm}$)を確認するためのデータです。

主要なパラメータの最適化は、光学分析にとって重要です。波長ステップは 0.5nm で、バンドギャップ誤差($>0.1 \text{ eV}$)が大きすぎます($>2 \text{ nm}$)。スキャン速度は 100~1000 nm/min で、速すぎる($>2000 \text{ nm/min}$)と信号対雑音比は低くなります(50:1)。サンプル濃度は 0.1 ~ 1 mg/mL で、散乱($>10\%$)が高すぎました($>5 \text{ mg/mL}$)。光源のパワーは安定しています(変動 $\pm 1\%$)。石英セルの厚さは 1~10 mm であり、吸収偏差($>5\%$)が厚すぎます($>20 \text{ mm}$)。UV-Vis の利点は、高速検

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

出(<10 分)と高いバンドギャップ精度(<±0.01 eV)です。投資は中程度(1〜50,000 米ドル/ユニット)で、操作は簡単です。ただし、その欠点には、検出厚さが限られていることが含まれます。液体サンプルは均質である必要があります(偏差>10%は精度に影響します)。UV-Vis は、WO₃ 光学性能の効率的な特性評価を提供します。

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO_3) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO_3 is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen ($>650^\circ\text{C}$) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO_3 content (wt%)	≥ 99.95
Impurities (wt% , max.)	$\text{Fe} \leq 0.0010$, $\text{Mo} \leq 0.0020$, $\text{Si} \leq 0.0010$, $\text{Al} \leq 0.0005$, $\text{Ca} \leq 0.0010$, $\text{Mg} \leq 0.0005$, $\text{K} \leq 0.0010$, $\text{Na} \leq 0.0010$, $\text{S} \leq 0.0005$, $\text{P} \leq 0.0005$
Particle size	1-10 (μm , FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm^3)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO_3 content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第 8 章 黄色三酸化タングステンの検出原理に関する研究

機能性材料として、タングステン(WO_3)は、光触媒(劣化効率 $>85\%$)、エレクトロクロミック(着色効率 $>50\text{cm}^2/\text{C}$)、およびセンサー(検出限界 $<1\text{ppm}$)での用途により、その化学組成、結晶構造、および光学特性について正確に試験する必要があります。気孔率 $>50\%$ 、バンドギャップ($2.6\sim 2.8\text{eV}$)です。検出原理の研究は多岐にわたりますが、その中でも高感度($<1\text{ppm}$)、非破壊性、高速応答(<1 分)などから、分光法が主流となっています。この章では、黄色三酸化タングステンの検出における分光法の応用に焦点を当て、蛍光 X 線分光法(XRF)とラマン分光法の原理、機器、操作、長所と短所を、専門的なデータと実験室での実践と組み合わせて分析します。

8.1 タングステン検出 - 分光法

分光法は、 WO_3 が電磁波(X 線、可視光、赤外線など)と相互作用することで、元素組成、結晶構造、振動モード、電子構造を検出するために使用され、粉末($0.1\sim 1\text{g}$)、薄膜(厚さ $10\sim 1000\text{nm}$)、ナノ構造(粒子サイズ $20\sim 200\text{nm}$)に適しています。この分析法では、化学的純度(W:O 比 $\approx 1:3$)と物理的特性(単斜晶系 $>80\%$)を検証するために、高分解能($<0.1\text{eV}$)、低検出限界($<1\text{ppm}$)、頑健性(再現性 $>99\%$)が必要でした。分光分析には、蛍光 X 線分光法(XRF)、ラマン分光法、紫外可視分光法(UV-Vis)などがあり、このセクションでは、黄色の三酸化タングステンの検出における XRF とラマン分光法の応用に焦点を当てます。

8.1.1 タングステン検出 - 蛍光 X 線分光法

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

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

蛍光 X 線分光法(XRF)は、高エネルギー X 線で WO_3 サンプルを励起し、原子の内層の電子遷移が特徴的な蛍光を生成し、W、O、およびその他の不純物元素(Fe、Na<5 ppm)の含有量を検出し、化学組成と純度(>99.9%)を評価します。W 原子の La 線(約 8.4keV)が主な検出対象で、O 原子の Ka 線(約 0.52keV)が分析の補助として使われます。この方法は、蛍光強度と元素濃度($I = k \cdot C$)と標準曲線の定量化(誤差 $\leq \pm 1\%$)と組み合わせます。

蛍光 X 線分光関連機器

XRF 装置(モデル Bruker S8 TIGER)は、X 線管(Rh ターゲット、出力 1~4 kW、エネルギー 10~50 keV)、サンプルチャンバー(真空または He 雰囲気、体積 10~100 cm^3)、結晶スプリッター(LiF、エネルギー分解能<0.1 keV)、検出器(比例カウンターまたはシリコンドリフト SDD、感度>10°cps)、およびデータ処理システム(SPECTRAplus ソフトウェア)で構成されています。真空システム(<10Pa)は、空気吸収を低減します(O 信号増強>50%)。SDD 検出器は、低 Z 元素(O)(<100ppm)の検出限界を上げます。

蛍光 X 線分光法の手順

- 一. **サンプル調製:** WO_3 粉末(0.5~2g)を薄いシート(直径 2~5 cm、厚さ 0.1~1 mm、圧力 10 MPa)または薄膜(1~10 cm^2)にプレスし、サンプルステージに直接配置します(ポリプロピレン基質、純度>99.9%)。試料表面は平坦($R_a < 0.5 \mu\text{m}$)で、信号の散乱(>5%)を避けています。
- 二. **装置のキャリブレーション:** 標準サンプル(純粋な WO_3 、W>99.99%)を使用して、W La (8.4 keV)および O Ka (0.52 keV)のピーク(誤差 $\leq \pm 0.01$ keV)をキャリブレーションします。X 線管の電力は 2kW、電流は 50mA に設定されています。
- 三. **測定:** サンプルをサンプルチャンバーに入れ、<10 Pa に真空化し、走査エネルギー範囲は 0.5~20 keV(0.01 keV ステップ、時間 10~30 秒/ポイント)です。蛍光スペクトルを記録し、W、O、不純物(Fe、Na)強度を分析しました。
- 四. **データ解析:** ソフトウェアがピーク面積をフィッティングし(誤差 $\leq \pm 1\%$)、標準曲線と組み合わせて含有量を算出しました(W ≈ 72.2 wt%、O ≈ 27.8 wt%)。不純物(Fe<5 ppm、Na<10 ppm)を検出しました。
- 五. **その後の処理:** サンプルの除去、洗浄(エタノール、残留<0.1 mg/ cm^2)。機器のメンテナンス(校正/月、費用 100 ドル)プロセスはきれいである必要があります(ほこり<0.1 mg/ m^3)。

蛍光 X 線分光法の主要パラメータの最適化

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **X線エネルギー:** 10~50 keV、高すぎる(>60 keV)基質 2(>10%)、低すぎる(<5 keV)O 信号が弱い(<10³ cps)。
- **サンプルの厚さ:** 0.1~1 mm、薄すぎる(<0.05 mm)、シグナルが不十分(<10³ cps)、厚すぎる(>2 mm)自己吸収性(>5%)。
- **測定時間:** 10~30 秒/ポイント、短すぎる(<5 秒)、信号対雑音比が低い(<50:1)。
- **真空度:** <10Pa、高すぎる(>100Pa)O 検出高さ限界(>500ppm)。
- **検出器の感度:** >10°cps、誤差>10°cps 未満で 5%。

蛍光 X 線分光法の長所と短所

- **利点:** 非破壊検査、高速(<5 分/サンプル)、高感度(W>99.9%、不純物<5ppm)。粉末やフィルムに適しています(収率>95%)。
- **短所:** 高投資(\$ 10 - \$ 500,000 /ユニット)。軽元素(O)の検出限界は限られています(>100ppm)。サンプルは平坦である必要があります(Ra>1μm 誤差>10%)。
- **アプリケーション:** XRF は、品質管理(純度>99.9%)のために、黄色の三酸化タングステンの元素組成の正確な特性評価を提供します。

8.1.2 タングステン検出 - ラマン分光法

ラマン分光法は、WO₃分子振動をレーザーで励起し、その特徴的な振動モード(例:W-O-W 伸縮振動、約 807cm⁻¹)を検出し、結晶構造(単斜晶系、六角形)、結晶形比(単斜晶系>80%)、欠陥(酸素空孔<1%)を解析します。この方法は、ラマン散乱($\Delta v = v_o - v_s$)に基づいており、WO₃の O-W-O 曲げ(270cm⁻¹)および W=O 伸縮(807cm⁻¹)ピークを定性的多形に使用し、アモルファスピークを広げます(半分の高さで>50cm⁻¹)。高感度(<1ppm)で、サンプルが破壊されません。

ラマン分光法に関連する装置であるラマン分光計(模型掘場 LabRAM HR Evolution)は、レーザー(532 nm または 785 nm、出力 1~100 mW)、顕微鏡(対物レンズ 10×~100×、分解能<1 μm)、グレーティング(1800 g/mm、波数分解能<0.5 cm⁻¹)で構成されています。)、検出器(CCD、感度>10°cps)、データ処理システム(LabSpec ソフトウェア)です。532 nm レーザーは WO₃(バンドギャップ 2.6~2.8 eV)に適しており、785 nm は蛍光干渉を低減します(<10%)。マイクロアナリシス顕微鏡(<1μm²)。

ラマン分光法の仕組み

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 一. サンプル調製: WO_3 粉末(0.01–0.1 g)を平坦化($R_a < 0.5 \mu\text{m}$)または薄膜($1\text{--}10 \text{ cm}^2$)をスライド上(純度 $>99.9\%$)に置きました。表面を清潔に保つための導電処理は必要ありません($C < 1 \text{ ppm}$)。
- 二. 機器のキャリブレーション: 波数(誤差 $\leq \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$)は、標準シリコン(520.7 cm^{-1})を使用してキャリブレーションされました。レーザー波長を 532 nm に、出力を $5\text{--}10 \text{ mW}$ に設定します(サンプルの火傷を避け、 $< 1\%$)。
- 三. 測定: フォーカスサンプル(対物レンズ $50\times$ 、深さ $< 1 \mu\text{m}$)、スキャン範囲 $100\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ (0.5 cm^{-1} ステップ、蓄積時間 $10\text{--}60$ 秒)。ラマンスペクトルが記録され、特徴的なピーク(270 、 715 、 807 cm^{-1})が検出されました。
- 四. データ解析: ソフトウェアベースライン補正(誤差 $\leq \pm 1\%$)、フィッティングピーク位置(誤差 $\leq \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$)、ハーフハイト幅($< 20 \text{ cm}^{-1}$)。多形(単斜晶系、強度 807 cm^{-1} 強度 $> 10^3 \text{ cps}$)および欠陥(余分なピーク $< 1\%$)を確認します。
- 五. その後の処理: サンプルの除去、洗浄(エタノール、残留 $< 0.1 \text{ mg/cm}^2$)。レーザーメンテナンス。プロセスはきれいである必要があります(粉塵 $< 0.1 \text{ mg/m}^3$)。

ラマン分光法の主要パラメータの最適化

- レーザー出力: $5\text{--}10 \text{ mW}$ 、高すぎる($> 50 \text{ mW}$)サンプルの熱損傷($> 5\%$)、低すぎる($< 1 \text{ mW}$)弱い信号($< 10^3 \text{ cps}$)。
- 波数範囲: $100\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ 、狭すぎる($< 500 \text{ cm}^{-1}$)ピークを見逃す($> 10\%$)。
- 蓄積時間: $10\text{--}60$ 秒、短すぎる(< 5 秒)信号対雑音比が低い($< 50:1$)。
- 対物レンズ倍率: $50\times\text{--}100\times$ 、低すぎる($< 10\times$)および低解像度($> 5 \mu\text{m}$)。
- 回折格子密度: 1800 g/mm 、 600 g/mm 未満の分解能差($> 2 \text{ cm}^{-1}$)。

ラマン分光法の長所と短所

- 利点: 非破壊、高速(< 1 分/ポイント)、微量分析($< 1 \mu\text{m}^2$)。結晶性 WO_3 、アモルファス WO_3 ともに高感度(結晶形の $< 5\%$ ずれ)を実現。
- 短所: 高投資($\$ 10\text{--}\$ 500,000$ /ユニット)。蛍光干渉は、レーザーに対して最適化する必要があります。表面粗さ($R_a > 1 \mu\text{m}$)は信号を低減します($> 10\%$)。
- アプリケーション: ラマン分光法は、タングステン結晶形態の効率的な特性評価とナノ構造(粒子サイズ $20\text{--}200 \text{ nm}$)の欠陥分析を提供します。

8.2 タングステン検出 - 電気化学分析

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

電気化学分析は、電解質中の WO_3 の酸化還元反応を通じて、電解質中の WO_3 の電気化学的特性(静電容量、エレクトロクロミック効率など)と表面活性(比表面積 $>50\text{m}^2/\text{g}$)を測定し、薄膜(厚さ $10\sim1000\text{nm}$)やナノ構造(粒子サイズ $20\sim200\text{nm}$)に適しています。この方法は、電極表面の電流-電位応答に基づいており、高感度(電流 $\pm0.1\mu\text{A}$)、広い電位範囲($-2\sim2\text{V}$)、および安定性(再現性 $>99\%$)が必要です。電気化学分析には、ボルタンメトリー(CV)、電気化学インピーダンス分光法(EIS)などが含まれ、このセクションでは、黄色の三酸化タングステンの検出におけるボルタンメトリーの応用に焦点を当てています。

8.2.1 黄色の三酸化タングステン検出 - 火山電流計

サイクリックボルタンメトリー(CV)を使用して、 WO_3 電極にサイクリング電位を印加して電流応答を記録することにより、酸化還元挙動、容量性性能、およびエレクトロクロミック特性を分析しました。 WO_3 は、酸性(例: H_2SO_4 、 0.1 mol/L)または中性電解質(例: Na_2SO_4 、 0.5 mol/L)で反応します: $\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{H}_x\text{WO}_3$ ($0 < x < 1$) で色が変化します(黄色 $\leftrightarrow$ 、青)。CV 曲線は、酸化ピーク(約 $0.2\sim0.5\text{V}$ 対 Ag/AgCl)と還元ピーク(約 $-0.2\sim-0.5\text{V}$)、拡散制御を反映したピーク電流(i_p)対掃引速度(v)($i_p \propto v^{1/2}$)、および電荷容量($>100\text{mC}/\text{cm}^2$)を計算するためのピーク面積積分を示しています。エレクトロクロミック効率($\eta = \Delta\text{OD}/Q$ 、 $>50\text{cm}^2/\text{C}$)およびサイクル安定性(>1000 サイクル、減衰 $<10\%$)を評価するために、メソッドを使用しました。

ボルタンメトリー関連機器

ポテンシオスタット(CHI-660E 型)は、ポテンシオメータ/電流制御モジュール(ポテンシオメトリック $\pm0.001\text{V}$ 、電流 $\pm0.1\mu\text{A}$)、3 電極システム(作用電極: WO_3 薄膜、参照電極: Ag/AgCl 、対電極: Pt)、電解セル(ガラスまたは PTFE、容量 $50\sim200\text{mL}$)、データ収集システム(サンプリングレート $>1\text{kHz}$)、分析ソフトウェア(CHI)で構成されています。このセルは N_2 パージ($\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$)をサポートします。ワークステーションは、広い電位範囲($-2\sim2\text{V}$)と複数のモード(CV、EIS、ポテンシオスタット)を提供します。

ボルタンメトリーの操作プロセス

- 一、サンプル調製: WO_3 薄膜($1\sim10\text{ cm}^2$ 、厚さ $10\sim1000\text{ nm}$)を FTO ガラス(抵抗値 $10\sim20\ \Omega/\text{sq}$)上に堆積させ、洗浄(エタノール、残留 $<0.1\text{ mg}/\text{cm}^2$)またはカーボンブラックと混合した WO_3 粉末($0.1\sim1\text{ mg}$)をカーボンペーパー(面積 1 cm^2)にコーティングした PVDF($8:1:1$)を洗浄しました。
- 二、電解質調製: $0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (pH 1–2、導電率 $>10\text{ mS}/\text{cm}$)または $0.5\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ (pH 6–7)、脱イオン水(導電率 $<10\ \mu\text{S}/\text{cm}$)。 N_2 で 5 分間パージします($\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

三. 機器のキャリブレーション:Ag/AgCl 参照電極をキャリブレーションします(電位 0.197 V 対 SHE、誤差 $\leq \pm 2$ mV)。電位ウィンドウを-0.8~0.8V に設定し、掃引速度を 10~100mV/s に設定します。

四. 測定:3 つの電極をセル内(5~10 mm 間隔)に配置し、WO₃を作用電極として使用します。CV を 5~10 サイクル実行し、電流-電位曲線(ピーク電流 0.1~1mA/cm²)を記録します。酸化/還元ピーク(誤差 $\leq \pm 10$ mV)、ピーク面積(電荷 > 100 mC/cm²)、およびサイクル安定性(減衰 $< 5\%$)を分析しました。

五. その後の処理:電極水洗浄(Cl⁻ < 10 ppm)、電解セル洗浄(残留 < 0.1 mg/cm²)。データはソフトウェアで取り付けました(静電容量誤差 $\leq \pm 1\%$)。このプロセスでは、酸性ミストを制御するために換気(200 m³/h)が必要です。

ボルタンメトリーの主要パラメータの最適化

- 電位ウィンドウ:-0.8~0.8 V、広すぎる($> \pm 1$ V)電極の劣化($> 10\%$)、狭すぎる($< \pm 0.5$ V)ピークの見逃し($> 20\%$)
- 掃引速度:10~100 mV/s、ピーク形状の歪みが速すぎる(> 500 mV/s)、ピーク形状の歪みが速すぎる($> 10\%$)、遅すぎる(< 5 mV/s)、効率が低い(> 1 時間)。
- 電解質濃度:0.1~0.5 mol/L、高すぎる(> 1 mol/L)、電極が腐食する($> 5\%$)、低すぎる(< 0.05 mol/L)、電流が弱い(< 0.1 mA/cm²)。
- 電極面積:1~10cm²、過剰(> 20 cm²)不均一な電流($> 10\%$)。
- N₂パーシ: O₂ < 1 ppm、高すぎる(> 10 ppm)酸化干渉($> 5\%$)。

ボルタンメトリーの長所と短所

- 利点: 電気化学的性能を直接評価するための高感度(電流 $\pm 0.1\mu$ A) (静電容量 > 100 mF/cm²)。高速(< 10 分/サンプル)エレクトロクロミック($\eta > 50$ cm²/C)に適しています。
- 短所:導電性基板(FTO、コスト 10 ドル/cm²)が必要です。電解質の腐食性(H₂SO₄を保護する必要があり、費用は 50 ドル/回)。サンプル調製は複雑です(> 1 時間)。
- アプリケーション:ボルタンメトリーは、センサーやエレクトロクロミックデバイスのWO₃電気化学的性能(サイクル安定性 > 1000 サイクル)の正確な特性評価を提供します。

8.3 その他の黄色三酸化タングステン検出方法

黄色の三酸化タングステン試験には、熱重量分析(TGA)、比表面積分析(BET)、赤外分光法

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(FTIR)、および熱安定性、表面特性、化学結合の分析のためのその他の方法も含まれます。このセクションでは、黄色の三酸化タングステンの検出における熱重量分析の応用に焦点を当てています。

8.3.1 タングステン検出 - 熱重量分析

熱重量分析(TGA)は、制御された雰囲気(N₂、空気)および加熱プログラム(25~1000°C)下でのWO₃サンプルの質量変化を測定することにより、WO₃サンプルの熱安定性、含水率(<1 wt%)、有機残留物(<0.1 wt%)、および分解挙動を分析します。WO₃は<100°C(0.5~2wt%)で吸着水を失い、結晶水は100~300°C(<1 wt%)で失われ、>800°C(W₂O₅<1%)で揮発することがあります。この方法は、質量-温度曲線(dm/dT)に基づいて、熱分解温度(誤差<±1°C)と残留物(純度>99.9%)を検出しました。

熱重量分析関連機器

TGA 装置(TA インストルメンツ Q500 型)は、マイクロバランス(精度 0.1µg±容量 0.1~100mg)、炉(アルミナセラミックス、温度 25~1200°C、昇温速度 0.1~50°C/min)、ガス制御システム(N₂ または空気、流量 10~100mL/min)、熱電対(K タイプ、精度±.5°C)、データ処理システム(TA ユニバーサルアナリシス)で構成されています。アルミナのつば(容量 10~100µL、純度>99.5%)により、汚染(Al<5 ppm)を回避します。N₂雰囲気(O₂<1ppm)が酸化を防ぎます。

熱重量分析の使用方法

- 一. サンプル調製: りつば(500°C で事前に焼灼、残留<0.1 µg)内の WO₃粉末(5~20 mg、粒子サイズ 20~200 nm)またはフィルムフラグメント(<10 mg)。サンプルを乾燥させます(60°C、2 時間、含水率<1%)。
- 二. 機器のキャリブレーション: キャリブレーションバランス(標準分銅、誤差<±0.1µg)および温度(標準 In, 156.6°C、誤差 0.5°C)<±. N₂ 流量を 50 mL/分 (O₂<1 ppm) に設定します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 三. **測定:** 坩堝を天秤に置き、25～1000°C(速度 5～20°C/分)温め、質量-温度曲線を記録しました(精度 $\pm 0.1\mu\text{g}$)。水分($<100^\circ\text{C}$ 、 $<2\text{wt}\%$)、有機物($100\sim 300^\circ\text{C}$ 、 $<0.1\text{wt}\%$)、分解($>800^\circ\text{C}$ 、 $<1\text{wt}\%$)を分析しました。
- 四. **データ解析:** ソフトウェアは、質量損失(誤差 $\leq \pm 0.1\%$)と分解温度(誤差 $\leq \pm 1^\circ\text{C}$)を計算します。WO₃の安定性を確認します($>800^\circ\text{C}$ で大きな損失はありません)。
- 五. **フォローアップ処理:** 坩堝洗浄(超音波、40 kHz、残留 $<0.1\mu\text{g}$)。機器のメンテナンス(3 か月ごと、費用 100 ドル) プロセスはきれいである必要があります(粉塵 $<0.1\text{mg}/\text{m}^3$)。

熱重量分析の主要パラメータの最適化

- **昇温速度:** 5～20°C/分、速すぎる($>50^\circ\text{C}/\text{分}$)質量変動($>0.1\%$)、遅すぎる($<2^\circ\text{C}/\text{分}$)、効率が低い(>2 時間)。
- **サンプル品質:** 5～20 mg、少なすぎる($<1\text{mg}$)、シグナルが弱い($<10\mu\text{g}$)、多すぎる($>50\text{mg}$)、および熱ムラ($>5\%$)。
- **ガス流量:** 10～100 mL/min、酸化が低すぎる($<5\text{mL}/\text{min}$)、酸化が高すぎる($>1\%$)、サンプルが高すぎる($>200\text{mL}/\text{min}$)サンプルが散乱している($>0.1\%$)。
- **温度範囲:** 25～1000°C、狭すぎる($<500^\circ\text{C}$)分解を逃す($>10\%$)。
- **坩堝材料:** アルミナ(Al $<5\text{ppm}$)、その他の材料(Pt など)はより高価です($> \$ 100$ /個)。

熱重量分析の長所と短所

- **利点:** 高感度($\pm 0.1\mu\text{g}$)、熱安定性($>800^\circ\text{C}$)と水分(<2 重量%)の正確な検出。粉末やフィルムに適しています(収率 $>95\%$)。
- **短所:** 高額な投資($\$ 5 - \$ 200,000$ /ユニット)、サンプルは破壊的です(再利用できません)、長い検出時間(1～2 時間/サンプル)。
- **アプリケーション:** TGA は、WO₃の熱安定性(分解 $<1\text{wt}\%$)の信頼性の高い特性評価と、光触媒材料の最適化のための純度分析を提供します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第 9 章:黄色の三酸化タングステンの応用分野

タングステン(WO_3)は、高純度(>99.9%)、均一な粒子サイズ($0.1 \sim 10 \mu\text{m}$)、化学的安定性(耐酸性および耐アルカリ性、 $\text{pH } 1 \sim 14$)により、タングステン製品、触媒、エレクトロクロミックデバイス、光触媒材料、およびセンサーに広く使用されている主要なタングステン化合物です。タングステン製品では、タングステンイエローが前駆体として使用され、還元、焼結、加工を通じて高性能タングステン粉末、タングステンワイヤー、タングステンストリップ(>純度 99.95%)に変換され、照明(2000 時間>寿命)、電子機器(導電率>15%IACS)、航空宇宙(密度>19g/cm³)のニーズを満たします。

9.1 タングステン製品における黄色三酸化タングステンの応用

タングステンイエロー(WO_3)は、タングステン製品の製造のためのコア原料であり、水素還元(H_2 、純度 99.999%)によってタングステン粉末(粒径>0.5~5 μm)に変換され、次いで焼結、延伸または鍛造されてタングステンワイヤー(直径 10~500 μm)またはタングステンバー(長さ 0.1~1m)を製造し、超硬合金(硬度>90HRA)で広く使用されています。フィラメント(引張強度>2000MPa)と高温成分(耐熱性>2500°C)。黄色の三酸化タングステンの高い酸化状態(W^{6+})と均質な粒子($0.1 \sim 10 \mu\text{m}$)は、効率的な還元と処理を容易にし、プロセスでは、製品の性能(密度>19

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

g/cm^3 、導電率 $>15<\text{IACS}$)を確保するために、温度($600\sim 3000^\circ\text{C}$)、雰囲気($\text{O}_2<1\text{ppm}$)、不純物(Fe 、 $\text{C}50\text{ppm}$)の厳格な制御が必要です。このセクションでは、タングステン粉末の調製、タングステンワイヤの製造、およびタングステンバーの製造における黄色の三酸化タングステンの特定の用途について詳しく説明します。

9.1.1 タングステン粉末の調製における黄色三酸化タングステンの応用

タングステン金属を水素で還元してタングステン金属粉末(粒径 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 、純度 99.95%)>>製造し、炭化タングステン(硬度 90HRA)、溶射(接着強度 $>50\text{MPa}$)、電子部品(導電率 $15>\text{IACS}$)に使用されます。このプロセスでは、黄色の三酸化タングステン(WO_3 、純度 $>99.9\%$)を原料として、 H_2 雰囲気で段階的に還元します： $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9}$ ($600\sim 700^\circ\text{C}$)、 $\text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{W}$ ($800\sim 1000^\circ\text{C}$)。この装置には、発熱体(シリコンカーボンロッド、 $5\sim 20\text{ kW}$)、ガス分配器($0.1\sim 1\text{ mm}$ の開口部)、サーモスタット(PID、精度 $\pm 1^\circ\text{C}$)、排気ガス処理システム(水洗浄+灰汁、回収 $>95\%$)が含まれます。分析機器には、レーザー粒度分布測定装置(精度 $\pm 1\%$)と酸素分析装置(検出限界 $<10\text{ppm}$)があります。

黄色の三酸化タングステンによって生成されたタングステン粉末の操作プロセス

ふるい分け(200 メッシュ 、残留 $<1\%$)、乾燥(100°C 、 2 時間 、含水率 $<0.1\%$)後、黄色の三酸化タングステン($0.1\sim 100\text{ kg}$ 、粒径 $0.1\sim 10\mu\text{m}$)をアルミナボート(純度 $>99.5\%$ 、厚さ $1\sim 5\text{ mm}$ 、装入密度 $0.5\sim 1\text{ g/cm}^3$)に均一に広げ、炉に入れました。炉体を $<10\text{ Pa}$ 、 H_2 (流量 $10\sim 50\text{ L/min}$ 、純度 $>99.999\%$)まで排気し、 $5\sim 10^\circ\text{C/min}$ で $600\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱し、 $1\sim 2\text{ 時間}$ インキュベートした後、 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ に昇温し、 $2\sim 4\text{ 時間}$ 断熱し、合計 $4\sim 8\text{ 時間}$ 短縮し、収率 $>95\%$ を達成しました。 $<100^\circ\text{C}$ (H_2 雰囲気、 $5\sim 10^\circ\text{C/分}$)に冷却し、タングステン粉末を除去してふるいにかけた($100\sim 400\text{ メッシュ}$ 、粒径 $0.5\sim 5\mu\text{m}$)。粒度(偏差 $\leq \pm 10\%$)、O 含有量($<0.1\text{ wt}\%$)、不純物(Fe 、 $\text{Na}<50\text{ppm}$)をレーザー粒度分析装置と ICP-MS を用いて検出しました。炉体を N_2 でパージ(残留 $<0.1\text{ mg/cm}^2$)、排ガスを洗浄して回収($>95\%$)し、全工程を換気しました(風量 $500\text{ m}^3/\text{h}$ 、粉塵 $<1\text{ mg/m}^3$)。

黄色の三酸化タングステンからのタングステン粉末製造のための主要なパラメータの最適化

還元温度は $600\sim 1000^\circ\text{C}$ に制御され、高すぎる($>1100^\circ\text{C}$)と粒成長($>10\mu\text{m}$)につながり、低すぎ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

る(<500°C)残留 WO_2 (>1%)。H₂の流量は 10~50 L/min に維持され、高すぎる(>100 L/min)とガスの浪費(>10%)、低すぎる(<5 L/min)と還元時間が長くなります(>12 時間)。電荷の厚さは 1~5mm に設定され、過剰な厚さ(>10mm)は不均一な減少(O>0.2wt%)を引き起こしました。加熱速度は 5~10°C/min に最適化されており、速すぎる(>20°C/min)と粉末の凝集(>5%)が発生します。アルミナは公害防止に使用され、排ガス処理には>95%(排出量 1mg/m³<)の回収率を確保する必要があります。

黄色の三酸化タングステンによって製造されたタングステン粉末の長所と短所

黄色の三酸化タングステンから調製されたタングステン粉末の利点には、高い還元効率(収率>95%)、優れた純度(>99.95%)および制御可能な粒子サイズ(0.5~5μm)、大量生産に適した成熟プロセス(10~100kg /バッチ)、および炭化タングステンとスプレー(市場規模>5 億ドル/年)のニーズを満たすことが含まれます。黄色の三酸化タングステンから調製されたタングステン粉末の欠点は、エネルギー消費量が高い(1~5 kWh/kg)、H₂の使用を厳密に安全に管理する必要があること(漏れ<1ppm)、および微粉末(<0.5μm)が凝集しやすい(>5%)、均一性に影響を与えることです。

9.1.2 タングステンワイヤー製造における黄色三酸化タングステンの応用

タングステンはタングステン粉末(粒径 0.5~5μm)に還元され、プレス、焼結、鍛造、伸線によりタングステンフィラメント(直径 10~500μm)にされ、白熱灯(寿命>2000 時間)、電子放出(放射率>90%)、発熱体(耐熱性>2000°C)に使用されます。焼結炉(モデル SF-3000、グラフアイト炉床、容量 10~50 L)は、H₂雰囲気(5~20 L/min)で運転され、2500~3000°C に加熱されます。

伸線機(DM-500 型)は、ダイヤモンドダイス(開口 10~500μm)、潤滑装置(黒鉛エマルジョン、流量 0.1~0.5L/min)、焼鈍炉(抵抗加熱 1000~1500°C)を装備しています。分析装置には、万能試験機(精度±1MPa)と SEM(表面粗さ Ra<0.1μm)があります。

タングステンフィラメントのタングステン製造の操作プロセス

黄色の三酸化タングステンから調製されたタングステン粉末(0.1~1 kg、O<0.1 wt%)をふるい

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

にかけ(200 メッシュ、残留<1%)し、ストリップ(10 MPa、密度> 10 g/cm³)にプレスします。ストリップを焼結炉に入れ、H₂(5~20 L/min、純度>>99.999%)で 1~20 時間、10~20°C/min で 2500~3000°C に加熱し、1~2 時間断熱してタングステンピレット(密度 19 g/cm³)を作ります。タングステンピレットは、回転鍛造(1500~1800°C)してロッド(直径 1~5 mm)にし、伸線機(ダイス 10~500 μm、速度 0.1~1 m/s、グラファイトエマルジョン 0.1~0.5 g/m²)で引き抜かれます。タングステンフィラメントは、4~6 回の延伸サイクル(10~1500°C、10~30 秒)ごとに作られ、合計延伸サイクルは 10~50 回です。引張強度(>2000 MPa)、表面粗さ(Ra<0.1 μm)、電気伝導率(>15% IACS)を万能試験機、4 プローブ法、SEM を用いて測定しました。タングステンフィラメント洗浄(脱イオン水、残留<0.1 mg/cm²)、炉内脱炭素化(N₂ パージ、C<50 ppm)、換気(風量 1000 m³/h)。

タングステンフィラメントのタングステン製造のための主要パラメータの最適化

焼結温度は 2500~3000°C に制御され、高すぎる(>3100°C)と、粒が大きすぎ(>50μm)、低すぎる(<2400°C)、密度が不十分(<18g/cm³)になります。H₂の流量は 5~20 L/min に設定し、低すぎる(<2 L/min)と酸化(O>0.2 wt%)を引き起こしました。延伸速度は 0.1~1 m/s に最適化され、断線率(>5%)は速すぎました(>2 m/s)。焼鈍温度は 1000~1500°C に保たれ、高すぎる(>1600°C)と延性(<1%)が低下します。潤滑剤の量は 0.1~0.5 g/m²に制御され、少なすぎる(<0.05 g/m²)と表面の傷が発生します。金型はダイヤモンドできており、穴の直径の偏差が<5%であることを保証します。

黄色の三酸化タングステンからのタングステンワイヤー製造の長所と短所

黄色の三酸化タングステンから調製されたタングステンフィラメントは、高強度(>2000MPa)と長寿命(>2000 時間)、制御可能なプロセス、微細加工(直径<10μm)に適しており、白熱灯(輝度>10lm/W)および真空管(放射率>90%)(収率>90%)のニーズを満たしています。しかし、非常に高エネルギー消費(10~50kWh/kg)、高い絞り金型コスト、および H₂安全管理への追加投資により、低コスト生産は制限されています。

9.1.3 タングステンバーの製造における黄色三酸化タングステンの適用

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステンはタングステン粉末(粒径 0.5~5 μ m)に還元され、航空機のカウンターウェイト(密度>19 g/cm³)、高温炉(耐熱性>2500MISSE)、および医療用シールド(吸収率>95%)で使用するために、タングステン粉末(幅 10~100 mm、長さ 0.1~1 m)にプレス、焼結、鍛造されます。

焼結炉(SF-3000 型、容積 50~200L)と鍛造機(HF-500 型、油圧 10~50MPa、黒鉛型)と組み合わせ、研磨機(出力 1~5kW、砥石 1000~2000 メッシュ)で表面の最適化(Ra<0.5 μ m)を行います。分析装置には、密度計(精度 $\pm$ 0.01g/cm³)と硬度計(精度 $\pm$ 1HRA)が含まれます。

黄色の三酸化タングステンによって製造されたタングステンロッドの操作プロセス

タングステン粉末(1~10kg、純度>99.95%)を乾燥(100°C、含水率<0.1%)した後、ピレット(20MPa、密度>10g/cm³)に圧入しました。ブランクを焼結炉に置き、H₂(10~50 L/min、純度>99.999%)を通過させて 10~20°C / min で 2~4 時間 2500~3000°C に加熱し、2~4 時間断熱してタングステンインゴット(密度>19 g/cm³)を作ります。タングステンインゴットを 1500~2000°C に加熱し、鍛造(圧力 10~50MPa、変形速度 10~20%/回)または圧延(1200~1800°C、速度 0.1~0.5m/s)してストリップにします。タングステンストリップ研磨(砥石車 1000~2000 メッシュ、Ra<0.5 μ m)、洗浄(脱イオン水、残留<0.1mg/cm²)。密度計、硬度計、SEM を用いて密度(>19.2g/cm³)、硬度(>70HRA)、粒径(<50 μ m)を測定し、炉内洗浄(N₂ パージ、C<50ppm)、排ガス回収(>95%)、換気制御粉塵(1000m³/h、<1mg/m³)を測定しました。

黄色の三酸化タングステンからのタングステンバーの製造における主要なパラメータの最適化

焼結温度は 2500~3000°C に設定され、低すぎる(<2400°C)ため、空隙率が高くなり(>1%)、高すぎ(>3100°C)、粒子が大きすぎる(>50 μ m)ことになりました。鍛造温度は 1500~2000°C に制御されており、高すぎる(>2100°C)と粒界亀裂(>2%)が発生します。鍛造圧力は 10~50MPa に最適化され、低すぎる(<5MPa)と変形が不十分(<10%)します。研磨砥石は 1000~2000 メッシュで、過粗(<500 メッシュ)の表面粗さは Ra>1 μ m です。H₂の純度は>99.999%(O₂<1ppm)に保たれ、酸化(O>0.1 wt%)が回避されます。目標密度>19.2g/cm³で、19g/cm³(<2000MPa)未満です。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステンタングステンのタングステンストリップ製造の長所と短所

黄色の三酸化タングステンから調製されたタングステンストリップは、高密度($>19.2\text{g}/\text{cm}^3$)、高温耐性($>2500^\circ\text{C}$)、安定したプロセス、大型加工(長さ $>1\text{m}$)に適しており、航空カウンターウェイト(質量偏差 $\leq\pm 1\%$)と高温電極($>$ 寿命 5000 時間)($>90\%$ 収率)の要件を満たしています。しかし、非常に高エネルギー消費($20\sim 100\text{kWh/kg}$)、多額の設備投資、長いサイクルタイム(>24 時間/バッチ)により、生産コストが増加します。

9.1.4 タングステン銅合金における黄色三酸化タングステンの応用

水素還元によりタングステン粉末(粒径 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 、 $>$ 純度 99.95%)を生成し、銅粉末と混合して焼結したタングステン銅合金(W-Cu, W 含有量 $50\sim 90\text{wt}\%$)を作製し、電極(導電率 $>30\%$ IACS)、ヒートシンク(熱伝導率 $>200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)、電気接点(耐アーク性 $>10,000$ 倍)に用いられます。黄色の三酸化タングステンの低不純物($\text{Fe}<50\text{ppm}$)と均質な粒子により、合金の高密度(理論密度 $>98\%$)と性能安定性(引張強度 $>500\text{MPa}$)が保証されます。タングステン粉末は管状還元炉(モデル RF-1200、容量 $10\sim 100\text{L}$)で調製され、合金化は焼結炉(モデル SF-2000、容量 $10\sim 50\text{L}$)で完了します。装置には、ミキサー($50\sim 200\text{rpm}$)、プレス($10\sim 50\text{MPa}$)、焼結炉(発熱体グラフィット、 $10\sim 30\text{kW}$)、導電率計(精度 $\pm 1\%$ IACS)や SEM(分解能 $<1\mu\text{m}$)などの分析機器が含まれます。

タングステン銅合金を製造するためのタングステンの操作プロセス

ふるい分け(200 メッシュ、残留 $<1\%$)、乾燥(100°C 、2 時間、含水率 $<0.1\%$)後(100°C 、2 時間、含水率 0.1%)、黄色三酸化タングステン(純度 $0.1\text{kg}>99.5\text{mm}$)をアルミナボートディッシュ(純度 $>99.5\%$ 、厚さ $1\sim 5\text{mm}$)に入れ、還元炉で $<10\text{Pa}$ に真空にし、 H_2 ($10\sim 50\text{L}/\text{min}$ 、純度 $>9999\%$)、および $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 600°C に加熱されました。タングステン粉末(粒径 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 、収率 $>95\%$)を 700°C ($1\sim 2$ 時間インキュベート)で調製し、次いで $800\sim 1000^\circ\text{C}$ ($2\sim 4$ 時間インキュベート)で調製しました。タングステン粉末を高純度銅粉末($\text{Cu}>99.9\%$ 、粒径 $1\sim 10\mu\text{m}$ 、W:Cu= $50:50\sim 90:10\text{wt}\%$)にミキサー($50\sim 200\text{rpm}$ 、 $2\sim 4$ 時間、均一性偏差 $<5\%$)で混合した。混合粉末をピレ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ット(10~50MPa、密度>8g/cm³)にプレスし、H₂雰囲気(1000~1400℃、5~10℃/分、1~3 時間保持)で焼結して、タングステン-銅合金(密度>14 g/cm³)を作ります。合金研磨(砥石 1000 メッシュ、Ra<0.5μm)、電気伝導率(>30%IACS)、熱伝導率(>200W/m·K)、微細組織(粒<10μm)を測定しました。炉内洗浄(N₂パージ、残留<0.1mg/cm²)、排気ガス回収(>95%)、換気制御粉塵(500m³/h、<1mg/m³)。

タングステン銅合金のタングステン製造のための主要なパラメータの最適化

還元温度は 600~1000℃ に維持され、高すぎる(>1100℃)、粒子が大きすぎ(>10μm)、低すぎる(<500℃)残留 WO₂(>1%)。H₂の流量は 10~50 L/min に制御され、低すぎる(<5 L/min)と減少は遅くなります(>12 時間)。混合時間は 2~4 時間で、短すぎ(<1 時間)、不均一(偏差>10%)です。焼結温度は 1000~1400℃ で、銅の揮発が高すぎる(>1500℃)銅の揮発(>5%)、低すぎる(<900℃)、密度が低い(<95%)。加圧圧力は 10~50MPa で、グリーンボディが低すぎると(気孔率>5%)緩くなります(<5MPa)。アルミナ(Al<50ppm)は、汚染を避けるために使用されています。

黄色の三酸化タングステンによって製造されたタングステン銅合金の長所と短所

黄色の三酸化タングステンによって調製されたタングステン銅合金の利点は、高い電気伝導率(>30%IACS)と熱伝導率(>200W / m·K)、理論値に近い密度(>98%)であり、電気接点とヒートシンクに適しています(寿命>10,000 回)。調整可能な W:Cu 比(50:50~90:10)によるプロセスの柔軟性。欠点としては、高い焼結エネルギー消費(5~20 kWh/kg)、銅の揮発制御(コストの 10%増加)、高い混合均一性要件(偏差>5%の性能低下)などがあります。黄色の三酸化タングステンから調製されたタングステン銅合金は、電子機器や航空のニーズを満たしています。

9.1.5 タングステン-ニッケル-鉄合金における黄色三酸化タングステンの応用

タングステン、ニッケル(Ni)および鉄(Fe)粉末と混合され、焼結されてタングステンニッケル鉄合金(W-Ni-Fe、W 含有量 85~95 wt%)を調製するためにタングステンニッケル鉄合金(W-Ni-Fe、W 含有量 85~95 wt%)を調製>還元することによって製造され、航空カウンターウェイト(密度 17 g/cm³)、放射線遮蔽>(吸収率 90%)および軍事(100 mm 鋼>貫通)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステンの高純度(>99.9%)と微粒子(0.1~10 μ m)により、合金の高密度(>17.5g/cm³)と機械的特性(引張強度>800MPa)が保証されます。このプロセスでは、還元炉(RF-1200 型)と真空焼結炉(VF-1500 型、容量 10~50L)を使用します。この装置には、ミキサー(50~200 rpm)、プレス(20~100 MPa)、真空ポンプ(排気速度>100 L / s、<10⁻³ Pa)、密度計($\pm$ 0.01 g / cm³)や硬度計($\pm$ 1 HRA)などの分析機器が含まれます。

タングステンニッケル鉄合金を製造するためのタングステンの操作プロセス

スクリーニング(200 メッシュ、残留<1%)、乾燥(100°C、含水率<0.1%)後、アルミナボートシャーレ(厚さ 1~5mm)に入れ、H₂(10~50L/min)を還元炉に通し、800~1000°C(2~4 時間保持)してタングステン粉末(0.5~5 μ m、収率>95%)を調製しました。タングステン粉末をニッケル粉末(Ni>99.9%、1~10 μ m)、鉄粉(Fe>99.9%、1~10 μ m、W:Ni:Fe=90:7:3~95:3.5:1.5 wt%)(50~200rpm、2~4 時間、偏差<5%)と混合した。混合粉末をプレス(20~100MPa、密度>8g/cm³)し、真空炉(<10⁻³Pa)(1300~1500°C、5~10°C/分、1~2 時間保持)で焼結し、合金(密度>17.5g/cm³)を形成します。合金琢磨(砥石 1000 メッシュ、Ra < 0.5 μ m)、密度(>17.5 g/cm³)、硬度(>30 HRA)、微細組織(粒<20 μ m)を検出しました。炉内洗浄(N₂ パージ、残留<0.1 mg/cm²)、換気制御粉塵(500 m³/h、<1 mg/m³)。

黄色三酸化タングステンからのタングステンニッケル-鉄合金の製造における主要パラメータの最適化

還元温度は 600~1000°C で、高すぎる(>1100°C)と粒が大きすぎます(>10 μ m)。混合時間は 2~4 時間で、短すぎ(<1 時間)、不均一(偏差>10%)です。焼結温度は 1300~1500°C で、高すぎる(>1600°C)Ni / Fe 揮発(>5%)、低すぎる(<1200°C)、密度が低い(<17g / cm³)。真空度は 10>Pa<、酸化(O0.1wt%)が高すぎます(>10⁻²Pa)。加圧圧力は 20~100MPa で、グリーンボディが低すぎる場合(<10MPa)は緩くなります(気孔率>5%)。H₂純度>99.999%(O₂<1ppm)で汚染を防ぎます。

タングステンニッケル鉄合金の製造におけるタングステンの長所と短所

黄色の三酸化タングステンによって調製されたタングステンニッケル合金は、高密度(>17.5g

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

/cm³)、優れた強度(>800MPa)、カウンターウェイトおよびシールド(吸収率>90%)、安定したプロセス、および調整可能な Ni:Fe 比(7:3~3.5:1.5)に適しています。欠点としては、真空焼結でのエネルギー消費量が多い(10~30kWh/kg)、Ni/Fe の揮発を正確に制御すること、純タングステンよりも合金の靱性が低いこと(破壊靱性<10MPa・m^{1/2})などがあります。黄色タングステン合金は、航空宇宙および軍事産業のニーズを満たしています。

9.1.6 超硬合金における黄色三酸化タングステンの適用

タングステンイエローはタングステン粉末に還元され、炭化タングステン(WC)とコバルト(Co)と混合され、焼結されて超硬合金(WC-Co、W 含有量>80 wt%)が調製されます(WC-Co、W 含有量 80 wt%)、切削工具(硬度>90 HRA)、金型(耐摩耗性>10°C)、鉋業用ドリルビット(衝撃靱性>10 J/cm²)。炭化タングステン(0.1~10μm)の微粒子は、炭化タングステンの均質性(粒子サイズ 0.5~2μm)と合金特性(曲げ強度>2000MPa)を保証します。このプロセスでは、還元炉(モデル RF-1200)、ボールミル(100~300 rpm)、真空焼結炉(モデル VF-1500)を使用します。プレス機(20-100MPa)、真空ポンプ(<10⁻³Pa)、硬度計(±1HRA)や SEM(分解能<1μm)などの分析機器があります。

タングステンイエロー三酸化タングステン製造超硬合金の操作プロセス

スクリーニング(200 メッシュ、残留<1%)、乾燥(100°C、含水率<0.1%)後、H₂(10~50L/min)を還元炉に流し、600~700°C(1~2 時間保持)した後、800~1000°C(2~4 時間保持)して、タングステン粉末(0.5~5μm、収率>95%)を調製しました。タングステン粉末を黒鉛粉末(C>99.9%, 1~10 μm) (W:C≈94:6 wt%) と混合し、黒鉛炉(1600~2000°C、H₂雰囲気)で炭化して WC(粒径 0.5~2 μm)を作製しました。ボールミル湿式ミル(エタノール、100~300rpm、6~12 時間、均一性偏差<5%)でコバルト粉末(Co>99.9%、1~5μm、WC:Co=80:20~95:5wt%)を入れた WC。スラリーを乾燥(80°C、含水率<0.1%)、プレス(20~100MPa、密度>8g/cm³)し、真空炉(<10⁻³Pa)(1350~1450°C、5~10°C/分、1~2 時間保持)で焼結して超硬合金(密度>14g/cm³)を作ります。合金研磨(砥石 2000 メッシュ、Ra<0.5μm)、硬度(>90HRA)、曲げ強度(>2000MPa)、粒径(<2μm)を試験しました。炉内洗浄(N₂パージ、残留<0.1mg/cm²)、換気制御粉塵。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステンカーバイドの生産における主要なパラメータの最適化

還元温度は 600～1000℃ で、高すぎる(>1100℃)と粒が大きすぎます(>10μm)。炭化温度は 1600～2000℃ で、低すぎる(<1500℃)と炭化が不完全(WC<95%)になります。ボールの粉碎時間は 6～12 時間で、短すぎ(<4 時間)で不均一(偏差>10%)です。焼結温度は 1350～1450℃ で、結晶粒の成長には高すぎ(>1500℃)、>5μm)、低すぎ(<1300℃)、密度が低すぎます(<95%)。真空度は 10>Pa<、酸化(OO.1wt%)が高すぎます(>10⁻²Pa)。圧力は 20～100 MPa で、低すぎ(<10 MPa)、気孔率が高い。

炭化タングステンの製造におけるタングステンの長所と短所

黄色の三酸化タングステンから調製された炭化タングstenは、高硬度(>90HRA)、高耐摩耗性(>10⁶倍)、切断および鉋業(寿命>1 年)、制御可能なプロセス、柔軟な WC:Co 比(80:20～95:5)に適しています。欠点には、高エネルギー消費(10～30 kWh/kg)、高コバルトコスト(US \$ 20/kg >)、および湿式粉碎と焼結の正確な制御(強度を低下させるために 5>偏差)が含まれます。黄色の三酸化タングstenから調製された炭化タングstenは、工具業界のニーズを満たしています。

9.2 環境分野での黄色三酸化タングステンの応用

タングsten(WO₃)は、ワイドバンドギャップ半導体として、紫外線または可視光励起下で電子-正孔対(寿命>1ns)を生成し、有機汚染物質(VOC、NO_xなど)の酸化または重金属イオン(Cr⁶⁺など)の還元を触媒し、空気浄化(VOCs 分解率>85%)と下水処理(COD 除去率>90%)を実現します。その高い比表面積(>50m²/g)と表面活性(吸着率>80%)により、汚染物質の除去効率が向上します。このプロセスでは、光源強度(>10 mW/cm²)、触媒形態(細孔径 5～100 nm)、反応条件(pH 4～10、温度 20～60℃)を制御して、触媒効率(量子収率>5%)と安定性(100 サイクル>秒、活性損失<100 サイクル後に 10%)を確保する必要があります。

9.2.1 空気浄化における黄色三酸化タングステンの応用

黄色の三酸化タングstenは、光触媒酸化により空気中の揮発性有機化合物(トルエン、ホルムアルデヒドなどの VOC)を<100ppm の濃度で分解し、窒素酸化物(NO_x、<10ppm)、バクテリア(殺菌率>99%)を分解し、室内空気の浄化(PM2.5 除去率>80%)や産業廃棄物処理(排出量

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<1mg/m³)に使用されています。黄色の三酸化タングステンのバンドギャップ(2.6~2.8 eV)は、紫外線(<400 nm)またはドーピングされた可視光(400~700 nm)の下で活性酸素種(ROS)を生成するのを効率的にします。OH⁻、O₂⁻、分解汚染物質(トルエンの鉱化率>85%)。光触媒反応器(PCR-500 型)は、WO₃薄膜(厚さ 10~1000nm)またはナノ粉末(粒子サイズ 20~200nm)を用いた触媒として使用されます。装置には、光源(UV ランプまたは LED、電力 10~100 W)、反応チャンバー(石英、容量 0.1~10 L)、気流制御システム(流量 10~100 L/min)、ガスクロマトグラフィー(GC、検出限界 0.1 ppm)<コロニーカウンター(精度±1%)などの分析機器が含まれます。

空気清浄用途のタングステン

イエローステンナノ粉末(0.1~1g、純度>99.9%)を担体(ガラス繊維、面積 10~100cm²、気孔率>50%)にスプレーまたは含浸することにより、または WO₃薄膜(FTO ガラス上に堆積、10~1000nm)を塗布します。触媒を洗浄し(エタノール、残留<0.1 mg/cm²)、反応チャンバー(石英、純度>99.5%)に入れ、密封しました(空気漏れ率<0.01 L/min)。汚染された空気(トルエン 10~100ppm、NO_x<10ppm、湿度 30~70%)を導入し、気流を調節します(10~100L/min、滞留時間 1~10 秒)。UV ランプ(365nm、10~50mW/cm²)または可視 LED(450nm、20~100mW/cm²)を 1~4 時間点灯させた場合、劣化率は>85%でした。汚染物質の濃度は GC で監視し(誤差<±1%)、滅菌率はコロニーカウンターで検出しました(>99%)。触媒再生(100°C、2 時間乾燥、活性回復>95%)、反応チャンバー洗浄(脱イオン水、残留<0.1 mg/cm²)。このプロセスは、換気(500 m³/h)と粉塵制御(<1 mg/m³)する必要があります。

空気清浄アプリケーションにおけるタングステンの主要パラメータの最適化

光源の強度は 10~50 mW/cm²に制御され、高すぎる(>100 mW/cm²)と光腐食(活動損失>10%)を引き起こし、低すぎる(<5 mW/cm²)とゆっくりと劣化します(<50%)。WO₃の粒子サイズは 20~200 nm で、比表面積が小さい(>500 nm)ため、大きすぎます(<20 m²/g)。気流速度は 10~100 L/min で、速すぎる(<200 L/min)と接触時間は短くなります(>70%)。湿度 30~70%、高すぎる

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

($>90\%$)、表面吸着競合(効率 $<60\%$)、低すぎる($<20\%$) $\cdot\text{OH}$ の生成が少ない。反応時間は1~4時間で、短すぎる(<0.5 時間)と分解が不完全($<50\%$)になります。キャリアの気孔率は 50% 、目詰まりは 30% 未満です(効率 $<70\%$)。

空気清浄用途におけるタングステニエローの長所と短所

空気清浄における黄色三酸化タングステンの利点には、高い分解効率($\text{VOC}>85\%$ 、 $\text{NO}_x>80\%$)、優れた滅菌効果($>99\%$)、サイクル安定性(>100 サイクル、損失 $<10\%$)が含まれ、屋内および産業用アプリケーションに適しています。ドーピング(Ti、N など)は可視光までスケールアップできます(効率が 20% 向上)。欠点は、ナノ粉末が紫外線依存性のために容易に凝集($>5\%$)し、定期的に再生する必要があります。タングステン光触媒は、空気浄化のニーズを満たします($\text{PM}_{2.5}$ 除去率 $>80\%$)。

9.2.2 下水処理における黄色三酸化タングステンの適用

黄色の三酸化タングステンは、有機汚染物質(染料、フェノール類など)、濃度 $<100\text{mg/L}$ などの光触媒酸化・分解による産業廃水(COD 除去率 $>90\%$)や生活排水処理($\text{TOC}<10\text{mg/L}$)、 Cr^{6+} 、 $<10\text{mg/L}$ などの還元、滅菌(大腸菌除去率 $>99\%$)に使用されています。高酸化電位($+2.7\text{ V vs. NHE}$)は、 WO_3 によって触媒され、 $\cdot\text{OH}$ (濃度 $>1\mu\text{mol/L}$)、無機化有機物(染料分解率 $>90\%$)、 Cr^{6+} から Cr^{3+} への還元(転化率 $>95\%$)。光触媒反応器(PWR-1000 型)は、 WO_3 ナノ粉末($20\sim200\text{ nm}$)または複合材料(WO_3/TiO_2 など)を使用して触媒として使用されます。光源(UV ランプ、 $50\sim200\text{ W}$)、攪拌機($100\sim500\text{ rpm}$)、反応セル(ガラス、容量 $0.5\sim10\text{ L}$)、TOC 分析装置(検出限界 0.1 mg/L)、ICP-MS などの分析機器が含まれています。

廃水処理アプリケーションにおけるタングステンの操作プロセス

Yellowsche 粉末($0.1\sim2\text{ g}$ 、純度 $>99.9\%$)を脱イオン水($0.1\sim1\text{ g/L}$ 、導電率 $<10\mu\text{S/cm}$)に分散させるか、担体(活性炭、 $10\sim100\text{ cm}^2$)に担持します。触媒を超音波洗浄(40 kHz 、 10 分、残留 $<0.1\text{ mg/cm}^2$)し、反応タンク(ガラス、純度 $>99.5\%$)に加えた。廃水(メチレンブルー $10\sim100\text{ mg/L}$ 、 $\text{Cr}^{6+}<10\text{ mg/L}$ 、 $\text{pH } 4\sim7$ 、 $500\text{ mL}\sim10\text{ L}$ などの染料)を注入し、攪拌($100\sim500\text{ rpm}$ 、均質性偏差 $<5\%$)します。UV ランプ(365 nm 、 $10\sim100\text{ mW/cm}^2$)を ON にし、反応を1~6時間したときの分解率は $>90\%$ でした。TOC 分析装置で $\text{COD}(<20\text{ mg/L})$ 、ICP-MS で $\text{Cr}^{6+}(<0.1\text{ mg/L})$ 、コロニーカウンターで滅菌率($>99\%$)を確認しました。触媒ろ過(PTFE メンブレン、 $0.45\mu\text{m}$ 、回収率 $>98\%$)、再生(100°C 乾燥、 2 時間、活性回復 $>95\%$)。リアクタータンクの洗浄(脱イオン水、残留 $<0.1\text{ mg/cm}^2$)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

粉塵を制御するための換気(500 m³/h、< 1 mg/m³)。

廃水処理アプリケーションにおけるタングステンの主要パラメータの最適化

光源強度は 10~100mW/cm²で、触媒が高すぎる場合(>200mW/cm²)は触媒が不活性化(>10%)し、低すぎる(<<5mW/cm²)場合、劣化率は低くなります(5mW/cm²)。WO₃濃度が 0.1~1 g/L、遮光性が高すぎる(>2 g/L)、遮光性が高すぎる(効率<70%)、低すぎる(<0.05 g/L)、活性が不十分(<50%)、pH 4~7、高すぎる (>9) ·OH 発生量は低く(<0.5μmol/L)、低すぎると触媒が溶解します(><3)。

攪拌速度 100~500 rpm、低すぎる(<50 rpm)堆積(偏差>10%)。反応時間は 1~6 時間で、短すぎる(<0.5 時間)と分解は不完全(<50%)です。キャリアの比表面積>100m²/g で、吸着率は 50m²/g 未満で低くなっています(<60%)。

廃水処理アプリケーションにおけるタングステンの長所と短所

廃水処理における黄色三酸化タングステンの利点には、高い分解率(有機>90%、Cr⁶⁺>95%)、優れた滅菌効果(>99%)、環境への優しさ(二次汚染なし)が含まれ、工業廃水(COD <20 mg / L)および飲料水処理(TOC<10 mg / L)に適しています。複合 WO₃(例えば、WO₃/g-C₃N₄)は、可視光応答を改善します(効率が 30%向上)。欠点は、光触媒効率が光源によって制限され(UV ランプのコスト>100 ドル/ユニット)、触媒回収が複雑(ろ過コストは>ドル 20 ドル/バッチ)、および中性またはアルカリ性の水域の効率が低い(<70%)ことです。タングステン光触媒は、廃水処理の需要を満たします(市場>5,000 万米ドル/年)。

9.3 スマートマテリアルの分野における黄色三酸化タングステンの応用

スマートマテリアルにおける黄色三酸化タングステン(WO₃)の使用は、その半導体特性(バンドギャップ 2.6~2.8 eV)と可逆酸化還元特性(W⁶⁺↔W⁵⁺)に依存しています。エレクトロクロミックデバイスでは、WO₃は電場によってイオンインターカレーション/抽出(H⁺、Li⁺など)を駆動して、色の切り替え(透明↔青色、70>透過率の変化)を実現します。ガスセンサでは、WO₃(酸化炭素)の表面が対象ガス(NO₂、H₂S など)と反応して、環境モニタリング(検出限界<1ppm)の抵抗(感度>100)を変化させます。このプロセスでは、性能(応答時間<10 秒、サイクル安定性>1000 サイクル)を確保するために、膜厚(10~1000 nm)、形態(多孔性>50%)、およびドーピング(Ti、Ni<5 wt%)を制御する必要があります。

9.3.1 エレクトロクロミックデバイスにおける黄色三酸化タングステンの応用

タングステニエローは、エレクトロクロミックデバイスのコア色変化層として使用され、イオンインターカレーション(例:Li⁺:WO₃ + xLi⁺ + xe⁻)は電界(±3 V)の印加によって開始されます。↔ Li_xWO₃)は、スマートウィンドウ(省エネ>20%)、自動車用ミラー(アンチグレア>80%)、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ディスプレイ(コントラスト比 100:1)の光透過率調整(400~800nm、変動>70%)。WO₃フィルム(厚さ 10~1000 nm)の高い着色効率(>50 cm²/C)とサイクル安定性(>1000 サイクル、減衰<10%)が鍵となります。WO₃薄膜は、マグネトロンスパッタリング法(タイプ MS-600)またはゾルゲル法によって調製され、スパッタラー(出力 100~500 W)、アニーリング炉(300~500°C)、電気化学試験システム(ポテンシオメトリック±0.001 V)、および UV-Vis 分光光度計などの分析機器が含まれます。

エレクトロクロミックデバイスアプリケーションにおけるタングステン

FTO ガラス(抵抗 10~20 Ω/sq)上に WO₃薄膜(目標塩基距離 50~100 nm、Ar:O₂=4:1、圧力 0.1~1 Pa、成膜時間 10~60 分、厚さ 10~100 nm)を成膜するためのマグネトロンスパッタリング(0.1~1 g、純度 99.95%、直径 50~100 mm)をマグネトロンスパッタリングに使用します。面積 10~1000 cm²。フィルムアニール(300~500°C、空気、1~2 時間、結晶化>80%)。あるいは、WO₃前駆体(例:WCl₆ 0.1 mol/L)をエタノールに溶解し、FTO ガラスでスピンコート(2000~4000 rpm、30 秒)し、乾燥(100°C、1 時間)、ゾルゲル法でアニール(300~500°C、1~2 時間)します。薄膜洗浄(脱イオン水、残留<0.1 mg/cm²)とデバイス(WO₃|電解質|対極 LiClO₄/PC などの電解液、1 mol/L)への組立電気化学的試験(-3~3 V、掃引速度 10~100 mV/s)により、透過率(>70%)と着色効率(>50 cm²/C)の変化が測定されました。スペクトルは分光光度計(400~800 nm)で検出され、形態(多孔性>50%)は SEM で観察されました。機器の洗浄(エタノール、残留<0.1 mg/cm²)、換気制御粉塵(500 m³/h、<1 mg/m³)。

エレクトロクロミックデバイスアプリケーションにおけるタングステンの主要パラメータの最適化

膜厚は 10~1000 nm に制御され、オーバーシーク(>2000 nm)は応答時間が長く(>30 秒)、オーバーシン(<5 nm)は透過率の変化が小さく(<50%)。アニーリング温度は 300~500°C、結晶粒成長(>500 nm)が高すぎる(>600°C)、低すぎるとアモルファス状態の割合が高くなります。スパッタ圧力は 0.1~1 Pa で、高すぎる(>2 Pa)と膜は空隙率(気孔率>70%)になります。電解質濃度は

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1mol/L と低すぎ(<0.5mol/L)、イオン透過が遅いです。電界が 1〜3V±高すぎる(>5V)印加されると、フィルムは劣化します(>10%)。掃引速度は 10〜100 mV/s、ピーク形状の歪みが速すぎます(>200 mV/s)(>10%)。

エレクトロクロミックデバイスアプリケーションにおけるタングステンの長所と短所

エレクトロクロミックデバイスにおけるタングステンの利点には、高い着色効率(>50cm²/C)、大きな光透過率変動(>70%)、およびサイクル安定性(> 1000 サイクル、減衰<10%)が含まれ、スマートウィンドウ(省エネ>20%)およびディスプレイ(1 秒<応答)に適しています。ドーピング(Ni、Ti など)により、可視光応答が改善されます(効率が 20%向上します)。欠点は、調製コストが高いこと、有機材料よりも応答時間が遅いこと(>0.5 秒)、電解液の漏れを封じる必要があることです。タングステンエレクトロクロミックは、スマートビルディングのニーズを満たします。

9.3.2 ガスセンサーへのタングステンの応用

タングステンは、ガス感受性材料として、対象ガス(NO₂、H₂S、NH₃など、0.1〜100ppm の濃度)を表面に吸着することで抵抗値が変動(感度>100)し、環境モニタリング(検出限界<1ppm)、労働安全(応答時間<10 秒)、医療診断(呼気分析、NH₃<1ppm)に使用されています。WO₃ナノ構造(粒子サイズ 20〜200 nm、空隙率>50%)の高い比表面積(>50 m²/g)は、ガス吸着を強化します(>80%)。WO₃感受性層は、熱蒸着(TE-300 タイプ)または蒸発による水熱(50〜200 W)、アニーリング炉(300〜600°C)、ガス試験システム(流速 10〜100 mL/分)、マルチメータ(抵抗±0.1 Ω)や GC-MS(検出限界 0.1 ppm)などの分析機器<調製されます。

ガスセンサーアプリケーションにおけるタングステンイエローの動作プロセス

黄タングステン粉末(0.1-1 g、純度>99.9%)は、水熱法(WCl₆、0.1 mol/L、180°C、12-24 時間)で調製するか、Al₂O₃基板上(Pt 電極付き 1-10 cm²、0.1-1 mm 間隔)で熱蒸着しました。熱水生成物を遠心分離(5000rpm、10 分、回収>98%)し、乾燥(80°C、2 時間)し、基板(厚さ 1〜10μm)にコーティングしました。フィルムアニーリング(300〜600°C、空気、1〜2 時間、結晶化>80%)。基板の洗浄(エタノール、残留<0.1 mg/cm²)およびガス試験チャンバー(石英、容量 0.1〜1 L)への配置。ターゲットガス(NO₂:0.1〜10ppm、N₂平衡ガス、流量 10〜100mL/min、湿度 30〜70%)を導入し、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

基板を加熱(100~400°C)し、抵抗値の変化を測定しました(感度= $\Delta R/R_0 > 100$)。GC-MS ではガス濃度(誤差 $\pm 1\%$)、SEM では形態(空隙率 $> 50\%$)を検出しました。試験室の洗浄(N_2 パージ、残留 $< 0.1\text{ppm}$)、換気制御粉塵($500\text{m}^3/\text{h}$ 、 $< 1\text{mg}/\text{m}^3$)。

ガスセンサーアプリケーションにおけるタングステンフレイバーの主要パラメータの最適化

WO_3 の粒径は 20~200 nm に制御され、比表面積($< 20\text{ m}^2/\text{g}$)は低くなっています($> 500\text{ nm}$)。動作温度は 100~400°C で、ベースラインドリフトが高すぎ($> 500^\circ\text{C}$)($> 10\%$)、応答が弱い(感度 < 10)低すぎます($< 50^\circ\text{C}$)。ガス流量は 10~100 mL/min で、速すぎ($> 200\text{ mL}/\text{min}$)、吸着が不十分($< 50\%$)。膜厚は 1~10 μm で、オーバーシーク($> 20\mu\text{m}$)では応答が遅くなります(> 30 秒)。焼鈍温度は 300~600°C で、高すぎる($> 700^\circ\text{C}$)と結晶粒が成長します($> 700\text{nm}$)。湿度が 30~70%、高すぎる($> 90\%$)と信号が妨げられます($> 20\%$)。

ガスセンサーアプリケーションにおけるタングステンイエローの長所と短所

ガスセンサにおけるタングステンイエローの利点には、高感度(> 100 、 $\text{NO}_2 < 1\text{ppm}$)、高速応答(< 10 秒)、選択性(交差感度 $< 10\%$)が含まれ、環境モニタリングに適しています。ドーピング(Pd, Au など)は選択性を向上させます(30%増加)。欠点は、高温動作のための高エネルギー消費($> 1\text{ W}/\text{センサー}$)、湿度干渉の補償、およびナノ材料の複雑な調製です。タングステンガスセンサは、産業および医療のニーズを満たします。

9.4 電子情報分野における黄色三酸化タングステンの応用

タングステン(WO_3)は、電界効果トランジスタのチャネル材料として使用される n 型半導体で、キャリア輸送(電子濃度 $> 10\mu\text{m}^{-3}$)を変調し、高スイッチング比($> 10^\circ\text{C}$)と低消費電力(サブスレッショルドスイング $< 100\text{mV}/\text{dec}$)を実現します。メモリデバイスでは、 WO_3 は抵抗スイッチング(高/低インピーダンス状態比 $> 10^2$)またはイオンマイグレーションにより、データ保存(書き込み速度 $< 100\text{ns}$)を可能にします。このプロセスでは、デバイスの性能(応答時間 $< 1\mu\text{s}$ および耐久性 > 10 倍)を確保するために、膜厚(5~100 nm)、結晶化度($> 80\%$)、およびドーピング(N、F $< 5\text{ wt}\%$)を制御する必要があります。このセクションでは、電界効果トランジスタおよびメモリデバイスにおけるタングステンの特定のアプリケーションについて詳しく説明します。

9.4.1 電界効果トランジスタへのタングステンの応用

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

タングステンは、高い電子移動度($>10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)と調整可能なバンドギャップ($2.6\sim 2.8\text{eV}$)により、効率的なキャリア輸送のための電界効果トランジスタ(FET)のチャネル材料として使用され、低消費電力の論理回路(消費電力 $<1\text{pJ}/\text{スイッチ}$)、ディスプレイドライバ(スイッチ比 $>10^3$)、センサーインターフェース(感度 >100)に適しています。 WO_3 膜(厚さ $5\sim 100\text{nm}$)は、電界によって抵抗($10^3\sim 10^7\Omega$)を制御することにより、高いオン/オフ比($>10^5$)を提供します。 WO_3 薄膜は、ALD リアクター(成膜速度 $0.1\sim 1\text{Å}/\text{サイクル}$)、スパッタリング装置(出力 $100\sim 500\text{W}$)、アニーリング炉($300\sim 600^\circ\text{C}$)、半導体パラメータアナライザー(電流 $\pm 0.1\text{nA}$)、XPS などの分析機器(エネルギー分解能 $<0.5\text{eV}$)を使用した原子層堆積法(ALD、タイプ ALD-200)またはマグネトロンスパッタリング法(タイプ MS-600)によって作製されます。

電界効果トランジスタ応用におけるタングステンの動作過程

タングステン前駆体(WF_6 、純度 $>99.9\%$)は、ALD が $\text{Si}/\text{Si}/\text{SiO}_2$ 基板($\text{SiO}_2(\text{SiO}_2)$ 基板($\text{SiO}_2(\text{SiO}_2)$ 基板)($\text{SiO}_2(\text{SiO}_2)$ 基板($\text{SiO}_2(\text{SiO}_2)$ 基板)上に WO_3 薄膜(温度 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.1\sim 1\text{Torr}$ 、厚さ $100\sim 100\text{nm}$)を成膜するために使用されます。または、 WO_3 ターゲット(純度 $>99.95\%$ 、直径 $50\sim 100\text{mm}$)を使用して、 $\text{Ar}:\text{O}_2(4:1, 0.1\sim 1\text{Pa})$ に堆積(電力 $100\sim 300\text{W}$ 、時間 $10\sim 30\text{分}$)を使用したマグネトロンスパッタリング法による。薄膜アニール($300\sim 600^\circ\text{C}$ 、 N_2 雰囲気、 $1\sim 2$ 時間、結晶化 $>80\%$)。基質洗浄(エタノール+脱イオン水、残留 $<0.1\text{mg}/\text{cm}^2$)。ソース/ドレイン電極($\text{Au}/\text{Ti}, 50\text{nm}$)とゲート($\text{Al}, 100\text{nm}$)をフォトリソグラフィ(分解能 $<1\mu\text{m}$)で成膜しました。デバイス・テスト($-10\sim 10\text{V}$ 、 $10\text{nA}\sim 1\text{mA}$)では、移動度($>10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)、スイッチング比($>10^3$)、サブスレッショルド振幅($<100\text{mV}/\text{dec}$)を測定します。化学状態($\text{W}^{6+}>95\%$)の解析には XPS を使用し、SEM(粒状 $<50\text{nm}$)で形態を観察しました。機器の清掃(N_2 パージ、残留 $<0.1\text{mg}/\text{cm}^2$)、換気制御粉塵($500\text{m}^3/\text{h}$ 、 $<1\text{mg}/\text{m}^3$)。

電界効果トランジスタアプリケーションにおけるタングステンの主要パラメータの最適化

膜厚は $5\sim 100\text{nm}$ に制御され、厚い($>200\text{nm}$)では高いリーク電流($>1\text{nA}$)、薄い($<2\text{nm}$)では不連続チャネル($<10^3$ のスイッチング比)があります。アニーリング温度は $300\sim 600^\circ\text{C}$ で、高すぎ($>700^\circ\text{C}$)、粒子が大きすぎ($>100\text{nm}$)、低すぎ($<200^\circ\text{C}$)、アモルファス状態の割合が高い($>50\%$)。ALD 温度 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 、高すぎる($>350^\circ\text{C}$)前駆体分解(均一性 $<90\%$)。スパッタリング圧力は

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

0.1~1Pa で、フィルムが高すぎる(>2Pa)と膜はポロシティ(ポロシティ>60%)になります。ゲート電圧 $\pm 10V$ で、ブレイクダウン(>1%)が高すぎます(>20V)。基板の SiO_2 (酸化チタン)の厚さは 100~300 nm で、薄すぎる(<50 nm)ため、電界シールドが弱い。

電界効果トランジスタアプリケーションにおけるタングステンの長所と短所

FET におけるタングステンイエローの利点には、高い移動度(>10cm²/V·s)、優れたスイッチング比(>10⁹)、ディスプレイドライバとロジック回路の低消費電力(<1pJ/スイッチ)などがあります。ドーピング(N、F など)は導電率を 20%増加させます。欠点は、高い準備コスト(ALD 装置 >500,000 ドル/ユニット)、厳しいフィルム均一性要件(性能を低下させるための偏差>5%)、高温に対する感度(>700°C の移動度<5cm²/V·s)です。タングステン FET は、低電力電子機器のニーズを満たします。

9.4.2 メモリデバイスにおけるタングステンフラバムの応用

タングステンイエローは、メモリデバイスの抵抗スイッチング層(ReRAM)または電荷トラップ層(Flash)として使用され、不揮発性メモリ(書き込み速度<100ns、耐久性>10 倍)の電圧駆動($\pm 1 \sim 5V$)による高/低インピーダンス状態変換(比>10²)または電荷貯蔵(>10 年)を実現します。

WO₃薄膜(厚さ 10~100 nm)の高抵抗変調機能(10³~10⁸ Ω)により、高密度ストレージ(>1Gb/cm²)が可能になります。WO₃薄膜は、パルスレーザー堆積法(PLD、モデル PLD-500)または PLD システム(レーザーエネルギー100~500 mJ)、アニーリング炉(300~500°C)、電気試験システム(電圧 $\pm 0.001 V$)、および TEM(分解能 0.1 nm)などの分析機器を含むゾルゲル法<作製されます。

メモリデバイスのアプリケーションにおけるタングステンイエローの操作プロセス

PLD には、Si または ITO 基板(面積 1~10cm²)上に WO₃薄膜(レーザー532 nm、エネルギー100~300 mJ、O₂圧力 0.1~10 Pa、成膜時間 10~30 分、厚さ 10~100 nm)を成膜するための PLD に黄色タングステンターゲット(純度>99.95%、直径 50 mm)を使用しました。あるいは、WO₃前駆体(WCl₆、0.1 mol/L)をゾルゲル法により基板上にスピコート(2000~4000 rpm、30 秒)し、乾燥(100°C、1 時間)した後、アニール(300~500°C、1~2 時間)しました。フィルムアニール

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(300~500°C、N₂、1~2 時間、結晶化>80%)。基質洗浄(エタノール、残留<0.1 mg /cm²)。成膜電極(Pt/Ti, 50 nm)はフォトリソグラフィ(分解能< 1μm)とした。デバイス・テスト(±1~5V、パルス幅 10~100ns)では、抵抗対状態比(>10²)、書き込み速度(<100ns)、耐久性(>10°C サイクル)を測定しました。TEM 観察界面(欠陥<1%)、酸化状態の XPS 分析(W⁶⁺>95%)機器の清掃(N₂ パージ、残留<0.1 mg/cm²)、換気制御粉塵(500 m³/h、< 1 mg/m³)。

メモリデバイスアプリケーションにおけるタングステンの主要パラメータの最適化

膜厚は 10~100nm に制御され、高消費電力(>1μJ)、過厚(>200nm)の低抵抗状態比(<10)、低抵抗状態比(10)で制御されています。アニーリング温度は 300~500°C で、高すぎ(>600°C)、酸素空孔が多すぎ(>5%)、低すぎ(<200°C)、結晶化が不十分(<50%)です。PLD の酸素圧は 0.1~10Pa で、高すぎる(>20Pa)と膜は空隙率(気孔率>60%)になります。印加電圧± 5V で、デバイスのブレークダウン(>1%)が高すぎます(>7V)。パルス幅は 10~100ns で、エネルギー消費は長い(>1μs)よりも高くなります(>10μJ)。電極材料 Pt/Ti は厚さが 50nm で、厚すぎる(>100nm)ため界面抵抗が高い(10 Ω)。

メモリデバイスアプリケーションにおけるタングステンフレーバーの長所と短所

メモリデバイスにおけるタングステニエローの利点には、高い抵抗状態比(>10²)、高速書き込み(<100ns)、および高密度ストレージに適した長いデータ保持(>10 年)が含まれます(>1Gb/cm²、市場>年間 2 億ドル/年)。ドーピング(Mo など)は耐久性を高めます(50%以上)。欠点は、準備プロセスが複雑(PLD コスト>20 米ドル/cm²)、インターフェースの安定性を最適化すること(性能を低下させるために欠陥>1%)、消費電力が DRAM よりも高くなることです(>10pJ/ビット)。タングステニエローのストレージデバイスは、次世代のストレージのニーズを満たします。

9.5 機械製造分野における黄色三酸化タングステンの応用

タングステニエロー(WO₃)は、機械工学でタングステン粉末(粒子サイズ 0.5~5μm)を還元または直接、高硬度コーティング(厚さ 1~10μm)および耐摩耗性部品(密度>15g /cm³)の調製のためのコーティング材料として直接製造するために使用されます。工具コーティングでは、WC や WO₃複合コーティングなどの WO₃由来の材料が、表面硬度(>2000HV)と耐摩耗性(摩擦係数

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<0.3)を向上させます。耐摩耗性部品の中で、WO₃-マトリックス複合材料またはタングステン合金は高い耐摩耗性を提供します(摩耗率<10⁻⁶mm³/N・m)。コーティング厚さ(1~10μm)、粒子サイズ(0.5~5μm)、焼結条件(温度 1200~2000°C、雰囲気 H₂/N₂)を制御して性能(硬度>2000HV、寿命>10°C)を確保しています。

9.5.1 工具コーティングへのタングステンの応用

炭化タングステン(WC、粒径 0.5~2μm)は、還元によって製造されるか、WO₃ベースの複合コーティングに直接適用され、工具表面(高速度鋼、超合金基板など)に適用され、硬度(>2000 HV)と耐摩耗性(摩耗率<10⁻⁶mm³/ N・m)および切削寿命(>10⁶倍)を改善し、高速切削(>200 m / min)および精密加工(表面粗さ Ra<0.1μm)に適しています。WC コーティングは化学蒸着(CVD)によって調製され、WO₃複合コーティングはマグネトロンスパッタリング(モデル MS-600)されます。CVD 反応器(CVD-800 型、容量 10-50L)、スパッタラー(出力 100-500W)、焼鈍炉(300-600°C)、硬さ試験機(精度±1HV)、摩擦摩耗試験機(精度±0.1mg)を搭載しています。

工具コーティング用途でのタングステンの使用方法

イエローステン(0.1~10 kg 純度>99.9%)をふるい分け(200 メッシュ、残留<1%)し、乾燥(100°C、2 時間、含水率<0.1%)した後、還元炉(RF-1200 型、H₂流量 10~50 L/min、純度>99.999%、800~1000°C、2~4 時間)で還元(600~700°C、1~2 時間)してタングステン粉末(0.5~5μm、利回り>95%)。タングステン粉末を黒鉛粉末(C>99.9%、1~10μm、W:C≈94:6wt%)と混合し、黒鉛炉(1600~2000°C、H₂雰囲気)で炭化して WC(0.5~2μm)を生成します。WC は、CH₄+H₂(1:10、0.1~1 kPa)、1000~1200°C、1~4 時間、厚さ 1~10 μm の CVD により、ツール基板(HSS、面積 10~100 cm²、Ra<0.5 μm)上に堆積しました。またはマグネトロンスパッタリング(Ar:O₂=4:1、0.1~1 Pa、100~300 W、10~30 分)による WO₃ターゲット(純度>99.95%、直径 50~100 mm)で WO₃(ウォ□)コーティング(1~5 μm)を堆積させ、アニール(300~600°C、N₂、1~2 時間)します。ナイフクリーニング(エタノール、残留<0.1mg/cm²)。硬さ試験は硬さ試験機(>2000 HV)で試験され、摩耗率は摩擦摩耗試験機(<10⁻⁶mm³/ N・m)、SEM で測定してコーティング形態(多孔性

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<5%)を観察します。機器の清掃(N_2 パージ、残留 $<0.1\text{ mg/cm}^2$)、換気制御粉塵($500\text{ m}^3/\text{h}$, $<1\text{ mg/m}^3$)

工具コーティングアプリケーションにおけるタングステンの主要パラメータの最適化

WC の粒径は $0.5\sim 2\mu\text{m}$ に制御され、大きすぎる($>5\mu\text{m}$)とコーティングは粗くなります($R_a>0.2\mu\text{m}$)。CVD 温度は $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ で、高すぎる($>1300^\circ\text{C}$)と基板が軟化(硬度 $<500\text{HV}$)、低すぎる($<900^\circ\text{C}$)と堆積が遅くなります($<0.1\mu\text{m/h}$)。膜厚は $1\sim 10\mu\text{m}$ 、厚すぎる($>15\mu\text{m}$)、割れ($>5\%$)、薄すぎる($<0.5\mu\text{m}$)、耐摩耗性が悪い(摩耗率 $>10\mu\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)。スパッタリング圧力は $0.1\sim 1\text{Pa}$ で、高すぎる($>2\text{Pa}$)とコーティングが緩くなります(ポロシティ $>10\%$)。焼鈍温度は $300\sim 600^\circ\text{C}$ で、高すぎる($>700^\circ\text{C}$)と結晶粒が成長します($>100\text{nm}$)。CH₄:H₂比 1:10、高すぎる($>1:5$)炭素沈着($>1\text{wt}\%$)。

工具コーティング用途におけるタングステンの長所と短所

工具コーティングにおけるタングステンイエローの利点には、高硬度($>2000\text{ HV}$)と低摩耗率($<10^{-6}\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)が含まれます。m)と長寿命($>10^\circ$ カット)で、高速切断に適しています。WC コーティングは高温($>800^\circ\text{C}$)に耐性があり、WO₃複合コーティングは耐酸化性を向上させます(20%以上)。欠点は、CVD のエネルギー消費量が多いこと、スパッタリング装置が高価であること、およびコーティングの接着性を最適化する必要があることです(スポーリング率が 1%>寿命が短くなります)。タングステンコーティングは、精密加工のニーズを満たします。

9.5.2 耐摩耗性部品へのタングステンの応用

タングステンはタングステン粉末に還元され、他の金属(Ni、Co など)と混合され、焼結されて耐摩耗性部品(ベアリング、シール、密度 $>15\text{g/cm}^3$ など)が調製されるか、重切削機械(<摩擦係数 0.3)および採掘装置(摩耗 $<0.1\text{mm/年}$)の WO₃ベースの複合コーティングに直接使用されます。タングステン合金部品(W-Ni-Co、W $>80\text{wt}\%$)は、高い耐摩耗性(摩耗率 $<10^{-6}\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)を持っています。このプロセスは、真空焼結炉(モデル VF-1500、容量 $10\sim 50\text{ L}$)またはプラズマ溶射(モデル PS-500)を使用して実行されます。装置には、ミキサー($50\sim 200\text{ rpm}$)、プレス($20\sim 100\text{ MPa}$)、スプレーガン($10\sim 50\text{ kW}$)、摩擦摩耗試験機(精度 $\pm 0.1\text{ mg}$)、SEM(分解能 $<1\mu\text{m}$)が含まれます。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

摩擦部品の応用におけるタングステンの操作プロセス

還元炉(H_2 、 $10\sim 50\text{ L/min}$)($600\sim 700^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 2$ 時間、 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 、 $2\sim 4$ 時間)で黄色の三酸化タングステンを還元して、タングステン粉末($0.5\sim 5\mu\text{m}$ 、収率 $>95\%$)を生成します。タングステン粉末をニッケル粉末($Ni>99.9\%$ 、 $1\sim 10\mu\text{m}$)、コバルト粉末($Co>99.9\%$ 、 $1\sim 10\mu\text{m}$ 、 $W:Ni:Co=80:10:10$ 重量%)($50\sim 200\text{rpm}$ 、 $2\sim 4$ 時間、均質偏差 $<5\%$)、プレス($20\sim 100\text{MPa}$ 、密度 $>8\text{g/cm}^3$)と混合した。グリーンボディを真空炉($<10^{-3}\text{ Pa}$ 、 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 、 $5\sim 10^\circ\text{C/min}$ 、 $1\sim 2$ 時間インキュベート)で焼結し、部品(密度 $>15\text{ g/cm}^3$)を作製します。または、銅基板(面積 $10\sim 100\text{cm}^2$ 、厚さ $10\sim 100\mu\text{m}$)にプラズマ溶射($Ar+H_2$ 、 $10\sim 50\text{kW}$ 、スプレービッチ $100\sim 150\text{mm}$)し、アニール($300\sim 500^\circ\text{C}$ 、 N_2 、 $1\sim 2$ 時間)することにより、 WO_3 粉末($0.1\sim 1\text{g}$ 、 $20\sim 200\text{nm}$)を調製します。部品は研磨(砥石 2000 メッシュ、 $Ra<0.5\mu\text{m}$)、洗浄(脱イオン水、残留 $<0.1\text{mg/cm}^2$)されています。摩擦摩耗試験:機械で測定した摩耗率($<10\cdot 10^{-6}\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)、硬度計で硬度を測定し($>1000\text{HV}$)、SEM で微細構造を観察(粒 $<10\mu\text{m}$)しました。機器の清掃(N_2 パージ、残留 $<0.1\text{mg/cm}^2$)、換気制御粉塵($500\text{ m}^3/\text{h}$ 、 $<1\text{ mg/m}^3$)。

耐摩耗性部品アプリケーションにおけるタングステンの主要パラメータの最適化

タングステン粉末の粒径は $0.5\sim 5\mu\text{m}$ に制御され、過剰な($>10\mu\text{m}$)多孔性は高い($>5\%$)。焼結温度は $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ で、結晶粒の成長には高すぎ($>1600^\circ\text{C}$)、 $>20\mu\text{m}$)、低すぎ($<1200^\circ\text{C}$)、密度が低すぎます($<14\text{g/cm}^3$)。真空度は $10>\text{Pa}<$ 、酸化($0.1\text{wt}\%$)が高すぎます($>10^{-2}\text{Pa}$)。噴霧力 $10\sim 50\text{ kW}$ 、高すぎる($>60\text{ kW}$)、コーティング亀裂($>5\%$)、低すぎる($<5\text{ kW}$)、接着不良($<50\text{ MPa}$)。

コーティングの厚さは $10\sim 100\mu\text{m}$ で、過剰な厚さ($>200\mu\text{m}$)は剥がれます($>2\%$)。加圧圧力は $20\sim 100\text{MPa}$ で、低すぎる($<10\text{MPa}$)とグリーンボディが緩みます(気孔率 $>10\%$)。

耐摩耗性部品の用途におけるタングステンの長所と短所

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

耐摩耗性部品におけるタングステンの利点には、高い耐摩耗性(摩耗率 $<10^{-6}\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)、高硬度($>1000\text{HV}$)、長寿命(>1 年)が含まれ、ヘビーデューティ機械に適しています(摩擦係数 <0.3)。タングステン合金部品は耐食性があり、 WO_3 コーティングは耐酸化性を向上させます(15%以上)。欠点は、焼結のエネルギー消費量が多い($10\sim 30\text{ kWh/kg}$)、噴霧装置のコストが高いこと、および部品処理に必要な高精度(0.1mm を越えると性能が低下する)です。タングステン摩耗部品は、鉱業および機械的なニーズを満たします。

9.6 生物医学的応用におけるタングステン

Yellowschett (WO_3)は、その優れた生体適合性(細胞生存率 $>95\%$)、高い比表面積($>50\text{ m}^2/\text{g}$)、光電気化学的性能(バンドギャップ $2.6\sim 2.8\text{ eV}$)により、生物医学分野で独自のアプリケーション価値を示しています。バイオセンサーや光熱療法における黄色三酸化タングステンの適用は、そのナノ構造(粒子サイズ $20\sim 200\text{ nm}$ 、多孔性 $>50\%$)と表面化学活性(吸着率 $>80\%$)に依存しており、高感度の検出(検出限界 $<1\text{ nM}$)と効率的な光熱変換($>40\%$ の効率)を可能にします。

9.6.1 バイオセンサーにおけるタングステンの応用

タングステンフレーバーは、電気化学反応または光化学反応によるバイオマーカー(グルコース、DNA、濃度 $0.1\text{ nM}\sim 1\text{ mM}$ など)の検出、疾患診断(感度 $>100\text{ }\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$)、および健康モニタリング(応答時間 <5 秒)のためのバイオセンサーの高感度材料として使用されています。 WO_3 ナノ構造の高い電子伝達速度($>10^{-3}\text{ cm/s}$)と表面官能化能力(酵素負荷率 $>90\%$)により、検出性能が向上します(検出限界 $<1\text{ nM}$)。 WO_3 ナノ材料は、水熱法(HT-200 型)または電着法(水熱反応器(容量 $50\sim 500\text{ mL}$)、電気化学ワークステーション(電流 $\pm 0.1\text{ nA}$)、紫外可視分光光度計(波長精度 $\pm 0.5\text{ nm}$)、AFM(分解能 0.1 nm)などの分析機器で調製されます。

バイオセンサー用途におけるタングステンイエロー

イエローシエット前駆体(WCl_6 、 $0.05\sim 0.2\text{ mol/L}$ 、純度 $>99.9\%$)を脱イオン水(導電率 $<10\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$)に溶解し、尿素(0.1 mol/L)を添加して pH を $6\sim 8$ に調整し、 WO_3 ナノ粒子($20\sim 200\text{ nm}$ 、収率 $>90\%$)を熱水反応器($180\sim 200^\circ\text{C}$ 、 $12\sim 24$ 時間)で調製しました。 WO_3 薄膜(厚さ $10\sim 100\text{ nm}$)を、FTO 基板(抵抗 $10\sim 20\text{ }\Omega/\text{sq}$ 、面積 $1\sim 10\text{ cm}^2$)上に $-0.5\sim 0.5\text{ V}$ (対 Ag/AgCl 、電解質 Na_2WO_4 0.1 mol/L 、pH $6\sim 7$)を $10\sim 30$ 分間印加して電着して作製しました。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ナノマテリアルの遠心分離(5000 rpm、10 分、回収>98%)または基板洗浄(エタノール、残留<0.1 mg/cm²)、アニーリング(300~500°C、空気、1~2 時間、結晶化>80%)。表面官能基化(例:グルコースオキシダーゼの固定化、0.1 mg/cm²、4°C、12 時間)。センサー試験(電気化学:0~0.7 V、pH 7.4 PBS;光化学:365 nm、10 mW/cm²)、グルコース(0.1 nM~1 mM、感度>100 μ A/mM/cm²)。トポグラフィーは AFM(粗さ Ra<5nm)で観測し、吸収は分光光度法(バンドギャップ 2.6~2.8 eV)で測定しました。機器の清掃(脱イオン水、残留<0.1 mg/cm²)、換気制御粉塵(500 m³/h < 1 mg/m³)。

バイオセンサーアプリケーションにおけるタングステンの主要パラメータの最適化

WO₃の粒径は 20~200 nm に制御され、比表面積(<20 m²/g)は低くなっています(>500 nm)。熱水温度は 180~200°C で、凝集するには高すぎ(>220°C)、凝集するには高すぎ(>10%)、低すぎ(<160°C)、結晶化が不十分(<50%)です。電着電圧-0.5~0.5V、高すぎる(>1V)膜の空隙率(空隙率>60%)。焼鈍温度は 300~500°C で、高すぎる(>600°C)と結晶粒が成長します(>500nm)。酵素負荷量は 0.1 mg/cm²で、高すぎる(>0.5 mg/cm²)と活性部位がブロックされました(感度<50 μ A/mM · cm²)。pH 6~8、低すぎる(<5)酵素不活性化(>20%)をテストしました。

バイオセンサーアプリケーションにおけるタングステンの長所と短所

バイオセンサーにおける黄色三酸化タングステンの利点には、高感度(>100 μ A/mM · cm²)、低い検出限界(<1 nM)、生体適合性(細胞生存率>95%)があり、糖尿病サーベイランスやがんマーカー検出に適しています(市場>1 億米ドル/年)。官能基化(Au ナノ粒子など)により、選択性が向上します(30%以上)。欠点は、調製物が複雑であること(水と熱のコストがバッチ>50 ドル)、酵素の安定性を最適化する必要があること(活性<30 日後に 80%)、電極が長期保存後に老化しやすいこと(抵抗が>10%増加する)です。タングステニエローセンサーは、精密医療のニーズを満たします。

9.6.2 光温熱療法における黄色三酸化タングステンの応用

タングステンは、その強力な近赤外線吸収(800~1200nm、吸収係数>10⁴cm⁻¹)を使用して、光エネルギーを熱エネルギーに変換する(温度上昇>20°C)腫瘍アブレーション(>90%の殺傷率)および細菌消毒(>99%の滅菌率)のための光熱療法の光熱剤として使用されます。WO₃ナノ粒子(20

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

〜100 nm)の高い光熱変換効率(>40%)とバイオセーフティ(IC50>100 µg/mL)が鍵となります。

WO₃ナノ粒子は、水熱反応器(容量 50〜500 mL)、レーザー(808 nm、出力 0.5〜2 W/cm²)、赤外線サーマルイメージャー(精度±0.1 °C)、および TEM(分解能 0.1 nm)などの分析機器を使用した水熱またはソルボサーマル法で調製されます。

光熱療法の応用におけるタングステンの操作手順

WO₃ナノ粒子(20〜100 nm、収率>90%)を水熱反応器(160〜200°C、12〜24 時間)で調製し、脱イオン水に安定剤として PEG(0.1 g/mL)を添加し、脱イオン水に溶解し、安定剤として PEG(0.1 g/mL)を添加しました。ペレット遠心分離(8000 rpm、10 分、回収>98%)、洗浄(脱イオン水、残留<0.1 mg/mL)、PBS(0.1〜1 mg/mL、pH 7.4)に分散。表面修飾(例:PEG または抗体、負荷量>90%、4°C、12 時間)。サンプルを滅菌しました(121°C、20 分、コロニー<1 CFU/mL)。光熱試験:WO₃溶液(0.1〜1 mg/mL、100 µL)を石英キュベット(純度>99.5%)に入れ、808 nm レーザー(0.5〜2 W/cm²、5〜10 分)を照射し、温度上昇(>20°C)をサーマルイメージャーで記録しました。細胞アッセイ(腫瘍細胞、50〜200µg/mL、5 分間の照射)により、死滅率(>90%)を測定しました。TEM は粒子の形態(分散偏差<10%)を観察するために使用され、UV-Vis は吸収(800〜1200nm)を検出するために使用されました。機器の清掃(脱イオン水、残留<0.1 mg/cm²)、換気制御粉塵(500 m³/h、<1 mg/m³)。

光熱療法アプリケーションにおける黄色三酸化タングステンの主要パラメータの最適化

WO₃の粒子径は 20〜100 nm に制御され、特大(>200 nm)細胞の取り込み率は低くなっています(<50%)。熱水温は 160〜200°C で、凝集が高すぎます(>220°C)(>10%)。レーザー出力は 0.5〜2 W/cm²で、組織の損傷には高すぎ(>3 W/cm²)(>5%)、低すぎ(<0.3 W/cm²)、温度上昇が不十分(<10°C)です。0.1〜1 mg/mL の WO₃濃度は毒性が高く(>2 mg/mL)、毒性が高くなります(生存率<80%)。照射時間は 5〜10 分で、熱拡散が長すぎる(>15 分)(効率<30%)。PEG の負荷率は>90%で、80%未満であり、分散は不十分です(降水量>10%)。

光熱療法アプリケーションにおける黄色三酸化タングステンの長所と短所

光温熱療法における黄色三酸化タングステンの利点には、高い光熱効率(>40%)、強力な殺傷率(>90%)、および腫瘍治療と抗菌に適したバイオセーフティ(IC50>100µg/mL)が含まれます。ド

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ーピング(Cu など)は NIR 吸収を増加させます(20%以上)。欠点は、ナノ粒子調製のコストが高いこと、in vivo で代謝を研究する必要があること(クリアランス率<50%/24 時間)、およびレーザー装置のコストが高いことです。黄色-タングステン光熱剤は、精密治療のニーズを満たします。

9.7 光学ディスプレイの分野における黄色三酸化タングステンの応用

タングステンイエロー(WO₃)は、その優れたエレクトロクロミック特性(着色効率>50cm²/C)、広いスペクトル応答(400~2000 nm、光透過率変化>70%)、および高い化学的安定性(耐酸性および耐アルカリ性、pH 1~14)により、光学ディスプレイの分野で大きな応用の可能性を秘めています。エレクトロクロミック材料として、タングステンイエローは電界制御を通じて色と光透過率の可逆的な変化を達成でき、ディスプレイ(コントラスト比>100:1)、電子ペーパー(リフレッシュレート<1 秒)、スマートオブティクス(消費電力<1mW /cm²)に適しています。このセクションでは、光学ディスプレイの分野でのタングステンの応用に焦点を当て、プロセス原理、機器、操作プロセス、主要なパラメータの最適化、長所と短所、専門的なデータと実際のケースを組み合わせて、ディスプレイにおけるその役割を詳細に分析します。

9.7.1 ディスプレイへのタングステンの応用

タングステン xone は、ディスプレイのエレクトロクロミック層として機能し、低電圧(±~3V)を印加することにより、イオンのインターカレーション/デタッチメント(Li⁺:WO₃+xLi⁺+xe⁻↔)を駆動します。Li_xWO₃は、フレキシブルディスプレイ(曲げ半径<5mm)、電子ペーパー(解像度>300dpi)、低電力スクリーン(消費電力<1mW/cm²)のカラースイッチング(透明↔青、70%>透過率の変化)用です。WO₃フィルム(厚さ 10~500 nm)の高い着色効率(>50 cm²/C)と高速応答時間(<1 秒)が鍵となります。WO₃薄膜は、マグネトロンスパッタリング法(モデル MS-600)またはゾルゲル法で作製され、装置にはスパッタラー(出力 100~500 W)、スピコーター(1000~5000 rpm)、アニーリング炉(300~500°C)、電気化学試験システム(電位±0.001 V)、UV-Vis 分光光度計(波長精度± 0.5 nm)が含まれます。

ディスプレイアプリケーションにおけるタングステンフレイバーの操作プロセス

ITO ガラス上に WO₃薄膜を成膜するためのマグネトロンスパッタリングには、黄タングステンターゲット(純度>99.95%、直径 50~100mm)が使用されます(抵抗 5~15 Ω/平方、面積 10~100 cm²)(ターゲットベース距離 50~100 mm、Ar:O₂=4:1、圧力 0.1~1 Pa、電力 100~300 W、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

成膜時間 10～30 分、厚さ 10～500 nm)。あるいは、黄色の三酸化タングステン前駆体(例:WCl₆, 0.1 mol/L)をエタノールに溶解し、ITO ガラスにスピンコーティング(2000～4000 rpm、30 秒)、乾燥(100°C、1 時間)、アニール(300～500°C、空気、1～2 時間、結晶化率>80%)します。薄膜洗浄(脱イオン水、残留<0.1mg/cm²)および表示デバイス(WO₃|電解質|対向電極、LiClO₄/PC などの電解液、1 mol/L)への組み立て。電気化学試験(-2～2 V、掃引速度 10～100 mV/s)では、透過率(>70%)、応答時間(<1 秒)、および着色効率(>50cm²/C)の変化が測定されました。スペクトルは分光光度計(400～2000 nm)で検出され、形態(多孔性>50%)は SEM で観察されました。機器の洗浄(エタノール、残留<0.1 mg/cm²)、換気制御粉塵(500 m³/h、<1 mg/m³)。

ディスプレイアプリケーションにおけるタングステンフレーバーの主要パラメータの最適化

膜厚は 10～500nm に制御され、オーバーシック(>1000nm)では応答時間が長く(>2 秒)、オーバーシン(<5nm)では光透過率が変化(<50%)します。アニーリング温度は 300～500°C で、高すぎ(>600°C)、粒子が大きすぎ(>200 nm)、低すぎ(<200°C)、アモルファス状態の割合が高い(>50%)。スパッタリング圧力は 0.1～1Pa で、フィルムが高すぎる(>2Pa)と膜はポロシティ(ポロシティ>60%)になります。電解質濃度は 0.5～1 mol/L で、低すぎるとイオン透過が遅くなります(<0.2 mol/L)。印加電圧± 3V で、高すぎる(>4V)と膜が劣化します(>10%)。掃引速度は 10～100 mV/s、ピーク形状の歪みが速すぎます(>200 mV/s)(>10%)。

ディスプレイアプリケーションにおけるタングステンイエローの長所と短所

ディスプレイにおけるタングステンイエローの利点は、高い着色効率(>50cm²/C)、大きな光透過率変化(>70%)、高速応答(<1 秒)であり、フレキシブルディスプレイや電子ペーパーに適しています。ドーピング(Ni、Mo など)は、色の多様性を最適化します(20%以上)。デメリットとしては、調製コストが高いこと、電解液の密封が難しいこと(漏れ率>1%の寿命短縮)、有機変色材料に比べて応答がわずかに遅いこと(>0.5 秒)などがあります。タングステンエレクトロクロミックは、低電力ディスプレイのニーズを満たします。

9.8 触媒担体における黄色三酸化タングステンの応用

タングステンイエロー(WO₃)は、その高い比表面積(>50m²/g)、多孔質構造(細孔径 5～100nm、

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

多孔性>50%)、強酸性部位(酸性度 0.1mmol/g)により、触媒の分野で優れた担体材料>。タングステンイエローは、有効成分(Pt や Pd など、0.1~5 重量%の負荷)をサポートし、触媒効率(変換率>90%)と安定性(100 サイクル>s、活性損失<5%)を改善し、石油化学産業、廃ガス処理(CO 酸化率>90%)、エネルギー触媒(水素発生率>1mmol / h · g)で広く使用されています。

9.8.1 担持触媒への黄色三酸化タングステンの応用

タングステンイエローは、貴金属(Pt、Pd など)または遷移金属酸化物(NiO、0.1~5 wt%)との含浸または共沈による変換率>90%)の触媒反応(CO 酸化、水素化、水素発生など)の触媒担体として使用されます。WO₃の高い比表面積(>50 m²/g)と表面活性(吸着率>80%)は、活性成分の分散(粒子< 10 nm)と触媒性能(TOF>10 s⁻¹)を向上させます。このプロセスでは、攪拌機(100~500 rpm)、真空乾燥オーブン(温度 50~200°C)、管状ロースター(300~800°C)、BET 分析装置(精度 ±1m²/g)、TEM(<分解能 0.1nm)で構成される含浸装置(モデル IM-300)または共沈反応器(タイプ CP-500)を使用します。

支持触媒用途におけるタングステン

黄タングステン粉末(0.1~10 g 純度>99.9% 粒子サイズ 20~200 nm)を水熱法(WCl₆ 0.1 mol/L、180°C、12~24 時間)で調製し、遠心分離(5000 rpm、10 分、回収率>98%)、乾燥(80°C、2 時間、含水率<0.1%)で調製しました。含浸:タングステンを脱イオン水(0.1~1 g/mL)、Pt 前駆体(例:H₂PtCl₆、0.01~0.1 mol/L、Pt 0.1~5 wt%)に分散させ、攪拌(200~500 rpm、2~4 時間)、真空乾燥(80°C、12 時間)、管状炉(H₂/N₂、300~600°C、1~2 時間)で焙煎して Pt/WO₃触媒を調製しました。または共沈:タングステン前駆体を Ni 塩(Ni(NO₃)₂、0.1 mol / L)と混合(pH 8~10、NaOH 調整)、沈殿(60°C、4 時間)、ろ過(PTFE 膜、0.45μm)、焙煎(400~800°C、N₂、2 時間)、NiO/WO₃の調製。触媒洗浄(脱イオン水、残留<0.1mg/g)。触媒試験(CO 酸化:200~300°C、CO1vol%、ガス流量 50mL/min;水素化:150~250°C、H₂10 MPa)、変換>90%。表面積は BET(>50m²/g)で測定し、活性成分は TEM で分散(粒子<10nm)しました。機器の清掃(脱イオン水、残留<0.1 mg/cm²)、換気制御粉塵(500 m³/h、< 1 mg/m³)。

サポートされている触媒アプリケーションにおけるタングステンの主要パラメータの最適化

WO₃の粒径は 20~200 nm に制御され、比表面積(<20 m²/g)は低くなっています(>500 nm)。含

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

浸時間は 2～4 時間で、短すぎ(<1 時間)、負荷が不均一です(偏差>10%)。焙煎温度は 300～800℃で、活性成分が高すぎる(>900℃)と活性成分が凝集(>20nm)、低すぎる(<200℃)と結晶化が不良(<50%)します。0.1～5 重量%の負荷が高すぎる(>10 重量%)と、気孔が詰まります(気孔率<30%)。反応温度は 150～300℃で、触媒が高すぎる(>400℃)と触媒は失活(>10%)します。空気流量は 50～100mL/min で、速すぎる(>200 mL/min)と接触時間は短くなります(<80%)。

支持触媒用途におけるタングステンの長所と短所

担持触媒中の黄色三酸化タングステンの利点は、高い比表面積(>50m²/g)、強力な分散(活性粒子<10nm)、および高い触媒効率(変換>90%)であり、水素化および廃ガス処理に適しています(市場>2 億米ドル/年)。WO₃酸性部位は選択性を 20%向上させます。欠点には、高い準備コスト(貴金属で 100 ドル/g>高い焙煎エネルギー消費(1～5 kWh/kg)、およびキャリアポア構造の正確な制御(偏差>10%の効率低下)が含まれます。タングステン触媒は、化学的および環境的ニーズを満たします。

9.9 耐火布地の分野での黄色三酸化タングステンの応用

タングステンは、ドーピングまたはコーティングによって繊維基材(綿、ポリエステル、アラミドなど)に組み込まれ、熱遮蔽性(熱流バリア>80%)と難燃性(燃焼速度<10mm/分)を向上させる複合耐火性生地を形成します。WO₃ナノ粒子は、高温で酸素抑制剤を放出し、可燃性ガスの濃度を低下させ(>40%)、炭化層(厚さ>0.5mm)を形成して炎の広がりを防ぎます(自己消火時間<2 秒)。その高い比表面積(>50m²/g)と表面活性(吸着率>80%)により、基材への接着性が向上します(剥離強度>5N/cm)。このプロセスでは、生地の性能(通気性>100 mm/s、難燃性クラス B1)を確保するために、タングステン添加(0.5～5 wt%)、分散均一性(凝集<5%)、およびコーティング厚さ(10～100 μm)を制御する必要があります。このセクションでは、産業、日常生活、公共交通機関におけるタングステン耐火布の特定の用途について詳しく説明します。

9.9.1 産業分野でのタングステン耐火布の応用

タングステン耐火性生地は、高温(>500℃)、炎およびアーク損傷(保護クラス>EN ISO 11612)から人々や施設を保護するための防護服、ヒートカーテン、および機器のカバーを作るために産業部門で使用されています。WO₃ナノ粒子は、ゾルゲルまたは浸漬プロセスによりアラミドまたはポリエステル繊維(坪量 200～500 g/m²)に装填され、酸素指数(LOI>30%)と熱保護(TPP>10

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

cal/cm²·s)を改善します。含浸ミル(IR-500 型)、高温オーブン(100～300℃)、コーン熱量計(熱流精度±0.1kW/m²)、引張試験機(±精度 0.1MPa)、LOI 試験機(精度 0.1%)±試験装置を用いています。

イエローステン(0.1～10 kg、純度>99.9%)をボールミリング(200～500 rpm、6～12 時間、エタノール媒体)で 20～200 nm に粉碎し、脱イオン水(0.1～1 g/L、導電率<10 μS/cm)に分散させ、分散剤(PVA、0.1～0.5 wt%)を添加して WO₃ゾルを調製しました。アラミド織物(200～500 g/m²、面積 10～100 m²)をゾルに浸漬し(浸軟時間 1～5 分、液体運搬率 80～120%)、含浸ミル(圧力 0.1～0.5 MPa、速度 5～20 m/min)で均一にコーティングします。生地を乾燥(100～150℃、10～30 分)、硬化(200～300℃、1～2 時間)し、WO₃コーティング(0.5～5wt%、厚さ 10～100μm)を形成します。ファブリックウォッシュ(脱イオン水、残留<0.1 mg/m²)、LOI(>30%)、熱流バリア(>80%)、引張強度(>500 N/5cm)についてテスト済み。燃焼熱放出率(HRR<200kW/m²)をコーン熱量計で測定し、コーティングの形態(気孔率<10%)を SEM で観察しました。機器の洗浄(脱イオン水、残留<0.1mg/m²)、換気制御粉塵(500m³/h、<1mg/m³)です。

主要なパラメータの最適化は非常に重要です。WO₃の粒径は 20～200nm に制御され、大きすぎる(>500nm)とコーティングにムラが生じます(偏差>10%)。添加量は 0.5～5wt%、高すぎる(>10wt%)、生地の硬化性(柔らかさ<80%)、少なすぎる(<0.1wt%)、難燃性が不十分(LOI<26%)でした。硬化温度 200～300℃、高すぎる(>400℃)基板劣化(強度<400 N/5cm)、低すぎる(<150℃)コーティング密着性が悪い(剥離>10%)。含浸圧力は 0.1～0.5MPa で、生地のダメージ(繊維切れ>5%)が高すぎる(>1MPa)。工業分野における黄色の三酸化タングステン耐火布の利点は、高い難燃性(LOI>30%)、高温耐性(>500℃)および長寿命(50 倍>洗濯、減衰<5%)であり、冶金、電力およびその他の産業(市場>1 億ドル/年)に適しています。欠点としては、高い試料作製コスト(WO₃>50 USD/kg)、厳しいコーティング均一性要件(性能を低下させるために>5%の偏差)、通気性の悪さ(<100 mm/s)などがあります。タングステニエローの生地は、産業安全のニーズを満たしています。

9.9.2 日常生活におけるタングステン耐火布地の適用

タングステン耐火性生地は、カーテン、カーペット、ソファカバーなどのホームテキスタイルに日常生活で使用され、火災のリスクを減らし(<10 mm/min の燃焼)、家庭の安全性を向上さ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

せまず(火災損失を>50%)。WO₃は、綿またはポリエステル綿の生地(坪量 100~300 g/m²)にスプレーまたは含浸することで、柔軟性(>85%)と通気性(>150 mm/s)を保持する難燃性コーティング(厚さ 10~50 μm)を形成します。このプロセスでは、噴霧器(モデル SC-300、ノズル 0.1~0.5 mm)、オーブン(100~200°C)、および垂直燃焼試験機(精度±0.1 秒)、透過性試験機(精度±1 mm/s)、洗浄耐久性試験機(50 サイクル)などの試験装置を使用します。

タングステン粉末(0.1~5 kg、純度>99.9%)を 20~200 nm に粉砕し、水性コロイド(0.1~0.5 g/L、0.1~0.5 wt%、PVA またはシランカップリング剤を含む)に分散させました。綿織物(100~300 g/m²、面積 10~50 m²)を前処理(NaOH 0.1 mol/L、60°C、30 分)、WO₃(0.5~3 wt%)を噴霧器(圧力 0.1~0.3 MPa、流量 1~5 L/min)で塗布し、乾燥(100~150°C、10~20 分)、硬化(150~200°C、1~2 時間)します。生地洗浄(脱イオン水、残留<0.1mg/m²)、難燃性(垂直燃焼自己消火<2 秒)、通気性(>150mm/s)、洗濯耐久性(>50 回、LOI>28%)。SEM を用いてコーティングの均一性(凝集率<5%)を観察し、引張試験機で強度(>300N/5cm)を測定しました。機器の清掃(脱イオン水、残留<0.1 mg/m²)、換気制御粉塵(500 m³/h、<1 mg/m³)。

最適化パラメータには、WO₃の 0.5~3 重量%の添加が含まれていましたが、高すぎる(>5 重量%)、手触りに影響を与えます(柔らかさ<80%)。粒子径は 20~200nm で、沈着が大きすぎ(>500nm)、不均一(偏差>10%)があります。噴霧圧力は 0.1~0.3MPa で、高すぎる(>0.5MPa)と

材料を無駄にします(>10%)。硬化温度 150~200°C、高すぎる(>250°C)生地の黄変(白色度<85%)。生命の分野でのタングステン耐火性生地の利点は、安全性と効率(LOI>28%)、良好な快適性(通気性>150 mm/s)および耐久性(>洗濯の 50 倍)であり、家庭市場(5000 万米ドル/年>)に適しています。欠点は、高コスト(処理>5 ドル/m²)、最適化されたコーティングプロセスの必要性(均一性偏差>5%)、および難燃剤のわずかな移行の可能性(<0.1 wt%)です。タングステンイエローの生地は、家庭の防火の基準を引き上げます。

9.9.3 公共交通機関におけるタングステン耐火布地の適用

タングステン難燃性生地は、公共交通機関の電車、飛行機、バスのシートカバー、カーテン、カーペットに使用され、厳しい難燃性基準(EN 45545-2、HL3 クラスなど)を満たしています。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ポリエステルまたはナイロン織物(坪量 200~400g/m²)に含浸またはプラズマ溶射により WO₃を塗布すると、難燃性(LOI>32%)と煙密度(Ds<200)が向上し、火災リスク(有毒ガスの排出<1 mg/m³)が低減されます。このプロセスでは、プラズマ噴霧器(モデル PS-500、出力 10~50 kW)、高温オーブン(100~300°C)、および煙密度試験機(精度±1 ds)、毒性試験機(精度 0.1 mg /m³)、燃焼性能試験機(TB / T 3237)±試験装置を使用します。

タングステン(0.1~5 kg、純度>99.9%)を 20~200 nm に粉碎し、水溶液(0.1~0.5 g / L、シランカップリング剤 0.1~0.5 wt%)に分散させました。ポリエステル織物(200~400 g/m²、面積 10~100 m²)をプラズマ前処理(出力 1~5 kW、30 秒)し、プラズマ溶射(Ar+H₂、10~50 kW、スプレーピッチ 100~150 mm)、乾燥(100~150°C、10~20 分)、硬化(200~300°C、1~2 時間)します。ファブリックウォッシュ(脱イオン水、残留<0.1 mg/m²)、LOI(>32%)、煙密度(Ds<200)、毒性(CO、HCl<1 mg/m³)を試験。燃焼試験では、EN 45545-2(HRR<50kW/m²)への準拠を確認し、SEM(気孔率<10%)でコーティング構造を観察します。機器の清掃(脱イオン水、残留<0.1 mg/m²)、換気制御粉塵(500 m³/h、<1 mg/m³)。

主なパラメータには、WO₃の 1~5 重量%の添加、高すぎる(>10 重量%)、重量増加(>10 g/m²)が含まれます。粒子径 20~200 nm、過剰(>500 nm)、接着不良(剥離>10%)。スプレーパワー10~50 kW、高すぎる(>60 kW)生地の損傷(繊維の破損>5%)。硬化温度は 200~300°C で、高すぎる(>400°C)と基板が劣化します(強度<500N/5cm)。公共交通機関の分野でのタングステン耐火性生地の利点は、高い難燃性(LOI>32%)、低い煙毒性(Ds<200)と高い耐久性(>50,000 の擦り傷)であり、交通安全基準を満たしています。欠点は、高いプロセスコスト、高価なプラズマ装置、および重量のわずかな増加(<5%)です。タングステン生地は、公共交通機関の火災安全を確保します。

産業、日常生活、公共交通機関でのタングステン耐火性生地の使用により、安全性と耐久性が大幅に向上しましたが、コストとパフォーマンスのバランスをとる必要性により、ハイエンド市場での採用が推進されています(成長率>10%/年)。

9.10 農業用フィルムへの黄色三酸化タングステンの応用

タングステン(WO₃)は、その優れた近赤外線吸収能力、化学的安定性、およびナノスケールの分散により、農業用フィルムの分野で独自の用途価値を示しています。機能性添加剤として農

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

業用フィルムに組み込まれており、温室の断熱効果を大幅に向上させ、作物の成長を促進し、農業用フィルムの寿命を延ばすことができます。タングステンイエローナノ粒子は、近赤外光を効果的に吸収し、それを熱エネルギーに変換し、小屋内の温度を 2~5°C 上昇させ、有害な紫外線を遮断し、農業用フィルムマトリックス材料の老化を遅らせることができます。この特性により、黄色の三酸化タングステン農業用フィルムは、保温機能とアンチエイジング機能の両方を維持しながら、高い可視光透過率を維持し、温室の植栽や現代農業の果物や野菜の保護に広く使用されています。

黄色の三酸化タングステン農業用フィルムの調製は、通常、黄色の三酸化タングステンナノ粒子がポリエチレンやポリ塩化ビニルなどのマトリックス材料と配合される熔融ブレンドまたはコーティングプロセスを採用しています。製造工程では、黄色の三酸化タングステンをボールミリングで 20~200nm に粉碎し、均一に分散させます。その後、黄色の三酸化タングステンをマトリックス樹脂および分散剤と高速ミキサーで混合し、二軸押出機で造粒して機能的なマスターバッチを作ります。これらのマスターバッチは、最終的にインフレーションフィルムマシンで処理され、厚さ 50~200μm の農業用フィルムが製造されます。全プロセスは正確に農業用フィルムの性能を確保するために黄色の三酸化タングステンの量、混合の均一性および吹く温度を制御する必要があります。

性能試験では、黄色の三酸化タングステン農業用フィルムの可視光線透過率は 85%以上に達する必要があるため、近赤外線吸収率は 80%を超え、紫外線遮断率は 90%を超える必要があります。また、農業用フィルムの引張強度は、実用化における機械的ストレスに対応するために 20MPa 以上とする必要があります。エージングテストでは、黄色の三酸化タングステンを使用した農業用フィルムの劣化率は、紫外線照射後 1000 時間で 5%未満であり、通常の農業用フィルムよりも大幅に良好であることが示されました。生産設備には、高速ミキサー、二軸スクリュウ押出機、インフレーションフィルムマシン、分光光度計、性能試験用の引張試験機などがあり、一貫した製品品質を確保しています。

添加される黄色の三酸化タングステンの量は、通常 0.1~2 重量%に制御される農業用フィルムの性能に影響を与える重要な要素です。投与量が多すぎると、コストが高くなり、光透過率が低下し、低すぎると十分な断熱性が得られません。インフレーションフィルムの温度は 180~230°C に維持する必要があるため、高すぎるとマトリックスの劣化を引き起こし、低すぎるとフィルムの厚さが不均一になります。また、分散剤の投与量は、フィルムの機械的特性に影響を与えないように正確に調整する必要があります。さらに、インフレーションフィルムマシンのブロー比は、気泡の安定性と幅の均一性を確保するために、2~4 に制御する必要があります。

黄色の三酸化タングステン農業用フィルムの利点は、その顕著な断熱効果と優れたアンチエ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

イジング性能であり、作物の収量を 10%以上増加させ、2 年以上の耐用年数を持ち、特に大面積の温室植栽に適しており、市場の需要は強いです。しかし、調製コストは高く、タングステンナノ粒子の価格は高価であり、分散均一性には厳しいプロセス要件があり、偏差が大きすぎて光学性能に影響を与えません。また、農業用フィルムのリサイクルには依然として課題があり、回収率も低いため、さらに最適化する必要があります。全体として、タングステンイエローフィルムは、現代の農業に効率的なソリューションを提供し、農業生産効率の向上を促進します。

9.11 エネルギー分野での黄色三酸化タングステンの応用

タングステン(WO_3)は、その優れた電気化学的特性と高いサイクル安定性により、エネルギー分野で大きな注目を集めています。ワイドバンドギャップ半導体として、タングステンエネルギー貯蔵および触媒の分野で汎用性を示しており、エネルギーデバイスの効率と耐用年数を大幅に向上させることができます。そのナノ構造と高い比表面積は、リチウムイオン電池、スーパーキャパシタ、光触媒などのアプリケーションで独自の利点を提供し、電気自動車、再生可能エネルギー貯蔵などのニーズを満たすことができます。このセクションでは、リチウムイオン電池における黄色三酸化タングステンの具体的な用途に焦点を当て、その役割とプロセス特性を分析します。

9.11.1 リチウムイオン電池への黄色三酸化タングステンの適用

リチウムイオン電池のアノード材料または複合電極部品として、タングステンイエローは高い理論容量と安定したリチウムイオンの埋め込み/排出性能を提供できるため、電池のエネルギー密度とサイクル寿命が向上します。タングステンナノ粒子の高い比表面積と多孔質構造は、リチウムイオンの急速な拡散を促進し、充電および放電中の体積膨張を減少させるため、高性能バッテリーに最適です。この材料は、電気自動車や携帯型電子機器などの用途に特に適しており、長期間の使用や高速放電をサポートできます。

タングステンアノードの調製は、通常、水熱法または電着法によって行われます。水熱法では、黄色の三酸化タングステン前駆体が酸性条件下で反応して、粒子サイズが 20~200nm のナノ粒子を形成します。その後、ペレットを遠心分離し、洗浄し、乾燥させて純度を確保し、不純物を除去します。電着法は、黄色の三酸化タングステン膜を銅箔に直接堆積させ、厚さを精密に制御することができます。調製した黄色の三酸化タングステン材料に導電剤とバインダーを混合し、集電体にコーティングして電極にします。バッテリーの組み立ては、不活性雰囲気で行われ、対電極としてリチウム箔を使用し、標準的な電解質とセパレーターを使用してボタン電池を組み立てます。

性能試験は、タングステン電極の品質を検証するための重要な部分です。この試験装置は、バッテリーの容量、サイクル安定性、およびレート性能を正確に測定することができます。一般に、タングステン電極の容量は 200mAh/g 以上に達することができ、容量減衰は 1000 サイクル後に 10%未満であり、それでも高いレートで安定した出力を維持できます。構造解析は、X

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

線回折と走査型電子顕微鏡によって行われ、黄色の三酸化タングステンの結晶形態と形態が設計要件を満たしているかどうかを確認しました。生産設備には、水熱反応器、ボールミル、真空乾燥オーブン、バッテリー試験システムが含まれ、材料合成からバッテリー組み立てまでの制御されたプロセスを保証します。

タングステン電極の性能は、さまざまなパラメータの影響を受けます。ナノ粒子の粒子サイズは適切な範囲内に制御する必要があるため、大きすぎると反応性が低下し、小さすぎると凝集しやすくなります。電極コーティングの厚さは 10~100 μm に保つ必要があります、厚すぎるとイオン輸送に影響し、薄すぎると容量が制限されます。結晶構造と導電率を最適化するには、アニーリング温度を 300~500 $^{\circ}\text{C}$ にする必要があります。また、容量とサイクル寿命のバランスをとるために、充放電率と電解質濃度も正確に調整する必要があります。グローブボックス内の大気の純度には、水分や酸素による汚染を避けるために、特別な注意を払う必要があります。

リチウムイオン電池の黄色三酸化タングステンの利点は、その高容量と長いサイクル寿命であり、電池のエネルギー密度を大幅に向上させ、電気自動車などの需要の高いシナリオのアプリケーションに対応できます。カーボン材料と組み合わせることで、導電性と速度性能がさらに向上します。ただし、最初の充電と放電の効率は低く、表面改質によって最適化する必要があります。また、調製プロセスが複雑になると、特に水熱法には複数のステップが含まれるため、製造コストも増加します。さらに、電池の安全性とタングステン材料の大量生産はまだ改善する必要があります。タングステン電極の応用は、エネルギー貯蔵の新たな可能性を提供し、高性能バッテリー技術の開発を促進します。

9.11.2 スーパーキャパシタへのタングステンの応用

タングステンフレーバーは、高い比容量(>500 F/g)、急速充放電機能(応答時間<1 秒)、優れたサイクル安定性(>10,000 サイクル、減衰<5%)により、デバイス性能を大幅に向上させるためにスーパーキャパシタの電極材料として使用され、EV のスタートアップ(電力密度>10kW/kg)、ウェアラブル(エネルギー密度>50 Wh/kg)、グリッドピークシェーピング(サイクル寿命>5 年)。タングステンの擬似容量は、その表面酸化還元反応($\text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{W}^{5+}$)とナノ多孔質構造(比表面積>100 m^2/g)を組み合わせ、イオン輸送(拡散係数>10 $^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$)を強化するためです。WO₃ナノマテリアルは、熱水反応器(容量 50~500 mL)、遊星ボールミル(100~300 rpm)、真空乾燥オーブン(50~200 $^{\circ}\text{C}$)、ポテンショスタット(電流 $\pm 0.1\mu\text{A}$)、および BET 分析装置などの分析機器(精度 $\pm 1\text{m}^2/\text{g}$)を使用して、熱水または電着(HT-200 または ED-300)によって調製されます。

イエローシェター前駆体(例:Na₂WO₄、0.05–0.2 mol/L、純度>99.9%)を脱イオン水(伝導性<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$)に溶解し、HCl を添加して pH を 1~3 に調整し、WO₃ナノ粒子(20~200 nm、収率

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

>90%)を 180~200°C で 12~24 時間水熱反応器で形成しました。あるいは、カーボンクロス(面積 1~10cm²、抵抗<1 Ω/sq)に-0.5~0.5 V(対 Ag/AgCl、電解質 Na₂WO₄ 0.1 mol/L、pH 6~7)を 10~30 分間印加することにより、WO₃薄膜(厚さ 10~100 nm)を調製しました。ナノ粒子を遠心分離(8000rpm、10 分、回収>98%)、洗浄(脱イオン水、残留<0.1mg/mL)、真空乾燥(80°C、12 時間)、フィルムをアニール(300~500°C、N₂、1~2 時間、結晶化>80%)しました。WO₃を導電性カーボンブラック、PVDF(8:1:1 wt%)と NMP(ボールミリング、200 rpm、6 時間)で混合し、集電体(厚さ 10~100 μm)にコーティングし(厚さ 10~100 μm)、真空乾燥(120°C、12 時間)しました。電極は、電圧ウィンドウが-0.5~1V の 3 電極システム(電解質 1 M H₂SO₄または Na₂SO₄)で試験され、比静電容量(>500 F/g)、サイクル安定性(> 10,000 サイクル)、および電力密度(> kW/kg)が測定されました。比表面積(>100 m²/g)を BET で分析し、形態(多孔性>50%)を SEM で観察しました。機器の清掃(脱イオン水、残留<0.1 mg/cm²)、換気制御粉塵(500 m³/h、< 1 mg/m³)。

パフォーマンスを確保するためには、主要なパラメータを最適化する必要があります。WO₃の粒子径は 20~200 nm に制御され、比表面積は小さく(<50 m²/g)、大きすぎる(>500 nm)場合は凝集率が高くなります(>10%)(<500 nm)。熱水温は 180~200°C で、穀物の成長が高すぎる(>220°C)>500nm)、低すぎる(<160°C)結晶化が不十分です(<50%)。電極の厚さは 10~100μm、厚すぎる(>200μm)、イオン拡散が制限される(静電容量<200F/g)、薄すぎる(<5μm)、容量が不十分(<100F/g)。アニーリング温度は 300~500°C で、細孔の崩壊(空隙率<30%)には高すぎ(>600°C)、導電率が低い(<10⁻³S/cm)には低すぎます(<200°C)。電解質濃度は 0.5~2 M で、イオン伝導度が低すぎる(<0.2 M)とイオン伝導率は低くなります(<5 mS/cm)。タングステン電極は、高い比静電容量(>500 F/g)、長いサイクル寿命(> 10,000 サイクル)、優れた電力密度(> 10 kW/kg)により、高電力アプリケーション(年間>1 億ドル)に適しています。炭素材料(WO/グラフェンなど)と配合すると、導電率が最大 30%向上します。ただし、最初の静電容量損失が大きく(<80%)、準備コストが高く(水熱>\$ 50/バッチ)、電極の機械的強度を向上させる必要があります(剥離率>1%)。タングステン電極は、スーパーキャパシタの高出力化を推進しています。

タングステニエロースーパーキャパシタの利点は、電気自動車やウェアラブルの瞬間的な高電力要求を満たしながら、長い耐用年数を維持するため、重要です。ただし、準備プロセスは複雑で、複数のステップが含まれるため、製造コストが増加します。さらに、高湿度環境下での電極材料の安定性は、実用化の課題に対応するためにさらに改善する必要があります。それにもかかわらず、スーパーキャパシタへの黄色三酸化タングステンの適用は有望であり、効

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

率的なエネルギー貯蔵のための信頼性の高い選択肢を提供します。

9.11.3 水素への光触媒水分解における黄色三酸化タングステンの応用

光触媒として、黄色三酸化タングステンは、その広いバンドギャップ(2.6~2.8 eV)と強力な酸化能力(正孔電位>2.7 V 対 NHE)を利用して光触媒性水素製造に優れており、効率的な水素製造(速度> 1 mmol/h · g)と安定性(サイクル>50 時間、活性損失<5%)を達成でき、再生可能エネルギー生産に適しています(太陽エネルギー利用率>5%)。WO₃の高い光吸収(<460nm)と電子正孔分離効率(量子収率>5%)により、水の酸化とプロトン還元が促進されます。WO₃ナノ材料は、水熱反応器(容量 50~500 mL)、遠心分離機(回転速度 5000~10,000 rpm)、チューブローロースター(300~800°C)、光触媒反応器(モデル PCR-500、容量 0.1~1 L)、ガスクロマトグラフィー(検出限界<0.1 μmol)および UV-Vis 分光光度計(精度 0.5 nm)などの分析機器を使用して、水熱またはゾルゲル(HT-200 または SG-300)±調製しました。

タングステン前駆体(WCl₆, 0.05~0.2 mol/L、純度>99.9%)を脱イオン水に溶解し、尿素(0.1 mol/L)を添加して pH を 6~8 に調整し、WO₃ナノ粒子(20~200 nm、収率>90%)を熱水反応器(180~200°C、12~24 時間)で調製しました。WCl₆をゾルゲル法でエタノール(0.1 mol/L)に溶解し、FTO 基質(面積 1~10 cm²)に滴下し、スピニング(2000~4000 rpm で 30 秒間)、乾燥(100°C、1 時間)、ロースト(400~600°C、空気、1~2 時間)、および WO₃(WO₃)フィルム(厚さ 10~100 nm)に溶解しました。ペレットの遠心分離(8000 rpm、10 分、回収>98%)、洗浄(脱イオン水、残留<0.1 mg/mL)、焙煎(400~600 °C、N₂、1~2 時間)。触媒(0.1-1g/L)を脱イオン水(pH 6-8、犠牲剤として 10 vol%メタノールを含む)に分散させ、光触媒反応器に入れ、キセノンランプ(300 W, AM 1.5, >10 mW/cm²)を照射し、水素生成速度を 1>1 mmol/h · g で 1-6 時間行った。H₂収率はガスクロマトグラフィー(誤差<±1%)で測定し、吸収スペクトルは UV-Vis(バンドギャップ 2.6~2.8 eV)で測定し、形態は SEM(空隙率>50%)で観察しました。機器の清掃(脱イオン水、残留<0.1 mg/cm²)、換気制御粉塵(500 m³/h、< 1 mg/m³)。

光触媒の効率は、パラメータの最適化に依存します。WO₃粒子径 20~200 nm、過剰(>500 nm)、低光吸収(<50%)。熱水温は 180~200°C で、高(>220°C)の凝集(>10%)です。焙煎温度は 400~600°C で、粒の成長には高すぎ(>700°C)(>500nm)、結晶化が不十分(<50%)には低すぎます(<300°C)。光強度>10mW/cm²で、低すぎる(<<5mW/cm²)と水素の生成が遅くなります(5mW/cm²)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

触媒濃度は 0.1~1 g/L であり、光遮蔽が高すぎる(>2 g/L)(効率<3%)。犠牲メタノール 10vol%、低すぎる(<5vol%)、高穴再結合(>50%)。黄色の三酸化タングステン光触媒は、高い水素製造効率(>1 mmol/h·g)、良好な安定性(> 50 時間)、およびグリーンエネルギー(市場>5000 万米ドル/年)に適しています。ドーピング(Ti、N など)は、可視光応答を改善します(30%増加)。しかし、紫外線依存性(コスト>100 ドル/m²)、光腐食を抑制する必要があります(>5%の損失)、再結合効率の改善はまだ必要です。黄色タングステン光触媒は、クリーンな水素の開発を促進してきました。

光触媒水素製造における黄色三酸化タングステンの適用は、特に太陽光駆動のシナリオにおいて、再生可能エネルギーの持続可能な道筋を提供します。しかし、紫外線に依存するため、太陽エネルギーの利用率が制限されるため、ドーピングやコンパウンドによる最適化が必要です。さらに、触媒の長期安定性は、複雑な水質で検証する必要があります。これらの課題にもかかわらず、タングステン光触媒の可能性は、クリーンエネルギー研究の重要な方向性となっています。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities （ wt% , max. ）	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10（μm, FSSS）
Loose density	2.0-2.5（g/cm ³ ）
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

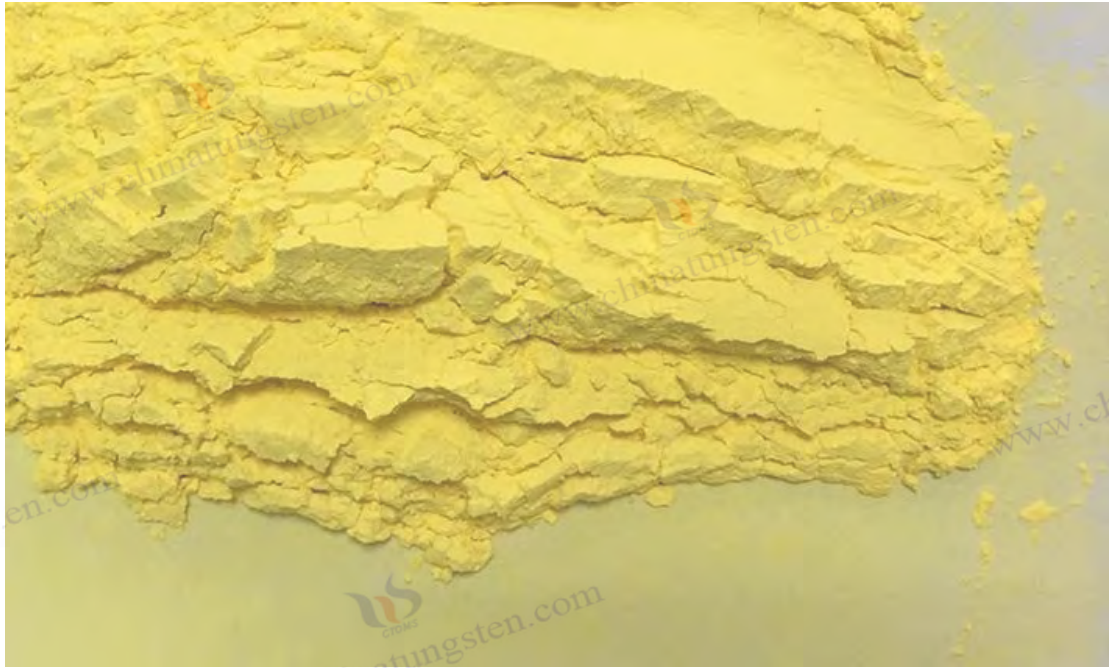
For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第 10 章黄色三酸化タングステンの安全性と環境保護

タングステン(WO_3)は、重要な機能性材料として、産業、エネルギー、環境、その他の分野で広く使用されており、その安全性と環境への影響が大きな懸念事項となっています。

Yellowstungsten の化学的安定性(耐酸性および耐アルカリ性、pH 1~14)と低毒性($\text{LD}_{50} > 2000 \text{ mg/kg}$)により、日常的な使用には安全ですが、その製造、処理、および廃棄プロセスには、粉塵の吸入($\text{PM}_{2.5} < 10 \text{ mg/m}^3$)、化学排水の排出($\text{COD} < 100 \text{ mg/L}$)、およびエネルギー消費($> \text{kWh/kg}$)が含まれる場合があります。

10.1 タングステンの安全性問題

タングステンイエローは、主に粉塵への暴露、化学物質への暴露、機器の操作リスクなど、製造、加工、使用中に安全上の問題を引き起こす可能性があります。タングステン粉末(粒径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$)は、粉碎、ふるい分け、または混合時に懸濁粒子を形成する傾向があり、保護せずに放置すると吸入刺激($> \text{濃度 } 10 \text{ mg/m}^3$ での呼吸器不快感)を引き起こす可能性があります。黄色三酸化タングステン自体の毒性は低いです(急性経口 $\text{LD}_{50} > 2000 \text{ mg/kg}$ 、ラット)、高濃度($> 5 \text{ mg/m}^3$ 、 > 6 時間/日)に長期間ばく露すると、軽度の肺炎を引き起こす可能性があります。製造に参与する前駆体(WCl_6 など)または還元性ガス(H_2 、純度 99.999% など)は腐食性または可燃性であり、厳密な漏れ制御($< 1 \text{ ppm}$)が必要です。また、高温の設備($600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の還元炉など)は、火傷や電氣的損傷のリスクがあります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

安全性を確保するため、以下の対策が必要です。生産ホールには効率的な換気システム(風量 $>500\text{ m}^3/\text{h}$ 、粉塵濃度 $<1\text{ mg}/\text{m}^3$)が装備されており、オペレーターは N95 マスク、防塵スーツ、保護メガネを着用しています。前駆体は、発火剤や酸化剤から離れた密閉容器(ステンレス鋼、 $<25^\circ\text{C}$)に保管されます。 H_2 には、リークディテクター(感度 $<1\text{ ppm}$)と防爆装置(耐圧 $>0.5\text{ MPa}$)が装備されています。高温装置の運転には、保温服の着用と定期的なメンテナンス(月次点検、故障率 $<1\%$)が必要です。緊急時の計画には、粉塵の清掃(掃除機をかける、効率 95%)、漏れ処理(NaOH 、 $\text{pH } 6\sim 8$ などの中和剤)、応急処置トレーニング(年に 1 回、 $>$ カバー率 90%)が含まれます。これらの対策により、安全リスクを最小限に抑えることができます(事故率 $<0.1\%$)。

黄色の三酸化タングステンの安全管理の利点は、その低毒性と成熟した保護技術にあり、大規模生産(>1000 トン/年)に適しています。しかし、粉塵対策のコストは高く、 H_2 安全施設への投資は大きいので、中小企業はコンプライアンスの圧力に直面する可能性があります。安全基準を厳格に実施することで、人員の健康と生産の継続性を効果的に確保できます。

10.2 黄色三酸化タングステンの環境保護

タングステンイエローの製造と廃棄には、エネルギー消費、排気ガス、液体廃棄物、固形廃棄物が含まれ、環境に影響を与える可能性があります。生産プロセス(例:熱水、焙煎)はエネルギー消費量が多く($1\sim 5\text{ kWh}/\text{kg}$)、 CO_2 排出量は約 $0.5\sim 2\text{ kg}/\text{kg WO}_3$ であり、カーボンフットプリント(目標 $<0.1\text{ kg}/\text{kg}$)を削減するためにプロセスを最適化する必要があります。排ガスは主に粉じん($\text{PM}_{2.5}<10\text{ mg}/\text{m}^3$)や揮発性前駆体残留物($\text{HCl}<1\text{ ppm}$ など)を含み、バグダスト除去(効率 $>99\%$)と苛性吸収(回収率 $>95\%$)で処理する必要があります。廃液には重金属(W^{6+} 、 $<1\text{ mg}/\text{L}$ など)と酸($\text{pH } 2\sim 4$)が含まれており、排出($\text{COD}<100\text{ mg}/\text{L}$)前に中和($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{pH } 6\sim 8$)および沈殿(回収率 90%)する必要があります。固形廃棄物には、不良触媒やスラグ($\text{W}<5\text{ wt}\%$)が含まれますが、リサイクル(回収率 $>80\%$)または安全に埋め立て(浸出水 $\text{W}<0.1\text{ mg}/\text{L}$)できます。

環境マネジメントは、発生源から最後まで完全に制御する必要があります。生産には、省エネルギー(インバーターモーターなど、省エネ $>20\%$)とクリーンエネルギー(太陽光発電、 $>30\%$ を占める)が使用されます。排ガス処理装置は、定期的なメンテナンス(月 1 回、除塵効率 $>99\%$)、廃液の処理後点検(ICP-MS、 $\text{W}<0.1\text{ mg}/\text{L}$)が必要です。固形廃棄物は別々に保管され(不浸透性容器、漏れ率 $<0.1\%$)、低品位のタングステン製品は優先的にリサイクルされ、準備されます(コスト $<\text{US } \$ 50/\text{トン}$)。ポリシーのコンプライアンスは、排出基準($\text{GB } 25466-2010$ 、 $\text{W}<0.5\text{ mg}/\text{L}$ など)と EIA 要件(合格率 $>95\%$)を満たす必要があります。黄色の三酸化タングステン製造の環境上の利点は、高い廃棄物リサイクル性($>80\%$)と低い有毒排出量($\text{W}<0.1\text{ mg}/\text{L}$)であり、グリーン製造をサポートします。しかし、エネルギー消費量や廃棄物処理コストが高いため、運用負荷が増大し、環境負荷を低減するためには、低温合成、 30% 省エネなどの技術革新が求められています。タングステンイエローの環境管理は、持続可能な開発を保証します。

10.3 黄色の三酸化タングステンの安全データシート(MSDS)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

黄色の三酸化タングステンの安全データシート(MSDS)は、その安全な使用と廃棄を導くための重要な文書であり、化学物質の識別、危険性の概要、成分情報、応急処置、防火対策、流出の緊急事態、操作と廃棄、保護措置、物理的および化学的特性、安定性、毒物学的データ、生態学的データ、廃棄物処理、輸送情報、規制情報、およびその他の情報。

化学的同定:中国名三酸化タングステン、英語名タングステン三酸化物、CAS 番号 1314-35-8、分子式 WO_3 、分子量 231.84g/mol。 **ハザードの概要:** 低毒性の固体粉末 ($\text{LD}_{50}>2000 \text{ mg/kg}$ 、ラット)、高濃度の粉塵 ($>10 \text{ mg/m}^3$) の吸入は呼吸器刺激を引き起こす可能性があり、長期暴露 ($>5 \text{ mg/m}^3$) は軽度の肺損傷を引き起こす可能性があり、非発がん性 (IARC には記載されていません)。 **成分情報:** WO_3 純度 $>99.9\%$ 、不純物(Fe、Na など) $<50 \text{ ppm}$ 。 **応急処置:** 吸入後は換気の良い場所に移動し、呼吸を観察します。皮膚に付着する場合は石鹼水で洗ってください。アイコンタクトのために流水で 15 分間すすいでください。摂取すると嘔吐が誘発され、医師の診察を受けます。 **消火対策:** 消火用の不燃性、乾燥粉末、または CO_2 、消防士はマスクを着用します。 **漏れの緊急事態:** 掃除機でほこりを掃除し(効率 $>95\%$)、ほこりを避け、廃棄物を密閉シールに収集します。 **操作と廃棄:** 密閉操作、換気 $>$ 良好(風量 $500 \text{ m}^3/\text{h}$)、N95 マスクと防護服を着用してください。 **保護対策:** ダストフィルター(効率 $>99\%$)と安全なシャワー、定期健康診断(年 1 回)を装備しています。 **物理的および化学的性質:** 黄色の粉末、密度 7.16 g/cm^3 、融点 1473°C 、水に不溶、強アルカリに可溶。 **安定性:** 化学的に安定($\text{pH } 1\sim 14$)で、強力な還元剤との接触を防ぎます。 **毒性データ:** 急性毒性なし($\text{LD}_{50}>2000 \text{ mg/kg}$)、皮膚感作性なし、 $\text{LC}_{50}>5 \text{ mg/L}$ 吸入(ラット、4 時間)。 **生態学的データ:** 低生態毒性(魚中の $\text{LC}_{50}>100 \text{ mg/L}$ 、48 時間)、非累積($\text{BCF}<100$)。 **廃棄:** リサイクル優先($>80\%$)、リサイクルできない部分は有害廃棄物(浸出水 $\text{W}<0.1 \text{ mg/L}$)として埋め立てられます。 **配送情報:** 非危険物、国連番号なし、密封パッケージ(水分 $>99\%$)。 **規制情報:** REACH、GB / T 16483-2008 に準拠し、輸出制限はありません。

MSDS の利点は、コンプライアンス運用を容易にするための包括的なセキュリティガイダンスを提供することです(コンプライアンス率 $>95\%$)。しかし、新しい規制に対応するためには、更新の頻度(2~3 年ごと)を早める必要があり、多言語版(>5)では準備コストがかさみます。タングステン MSDS は、安全管理のための標準化された基盤を提供します。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第 11 章黄色三酸化タングステンの国内外の規格

重要な機能性材料として、タングステン(WO_3)の品質管理と適用は、製品の一貫性、安全性、国際競争力を確保するために厳格な基準に従う必要があります。タングステンおよびその関連製品の国内および国際規格は、化学組成(純度 $>99.9\%$)、粒子サイズ($0.1 \sim 10 \mu\text{m}$)、物理的特性(密度 7.16g/cm^3)、および環境保護要件(重金属排出量 $<0.1 \text{mg/L}$)をカバーしています。

11.1 中国の国家規格

中国国家標準(GB)は、中国標準化局(SAC)によって策定および公開され、黄色の三酸化タングステンとその誘導体(タングステン粉末やタングステンバーなど)の技術要件、試験方法、および検査規則を規定しています。黄色の三酸化タングステン関連の規格は、主に全米非鉄金属標準化技術委員会(TC243)によって集中化されており、冶金、電子工学、化学分野でのアプリケーションの品質を確保しています。以下は、主な標準内容と分析です。

タングステンに直接関連する国家規格はほとんどありませんが、タングステン製品の前駆体として、「タングステン粉末の技術条件」(GB/T 3458-2006)などの規格によって間接的に制約されています。この規格は、化学組成($\text{W} > 99.9\%$ 、不純物 $\text{Fe} < 50 \text{ ppm}$ 、 $\text{O} < 0.1 \text{ wt}\%$)、粒子サイズ($0.5 \sim 5 \mu\text{m}$)および微細構造(粒度均一性偏差 $<5\%$)を指定し、黄色の三酸化タングステン還元によって調製されたタングステン粉末に適しています。タングステンの製造には、その後の処理の要件を満たすために、前駆体の純度($\text{WO}_3 > 99.9\%$)と粒度分布($0.1 \sim 10 \mu\text{m}$)が必要です。試

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

験方法には、不純物の ICP-MS(検出限界<1ppm)、粒度測定レーザー粒度分析装置(±1%の精度)、形態学の SEM(分解能<1μm)などがあります。

また、タングステン精鉱(GB 31337-2014)の単位製品あたりのエネルギー消費制限は、タングステン生産(<5 kWh/kg)のエネルギー消費を要求し、これには還元および焙煎プロセス(温度 600 ~1000°C)が含まれます。「タングステン製錬業界のグリーン工場の評価要件」(記録番号 88887-2023)などの環境保護基準では、黄色の三酸化タングステン生産の緑化を導くために、排気ガスと粉塵の排出を 10 mg/m³<、廃液中の W を 0.5 mg/L<する必要があります。「化学試薬 - 三酸化タングステン」(GB/T 12706-1991)は、実験室での使用に適した純粋な WO₃(純度>99.5%、水不溶性物質<0.01 重量%)の分析のための技術指標を指定しています。

中国規格の利点は、幅広い範囲(原材料から製品まで)、強力な施行(GB 規格の遵守率>95%)、およびローカライズされた適応(年間>100,000 トンの需要を満たすため)です。しかし、黄色の三酸化タングステンのための特別な基準が不足しており、既存の基準は主に下流製品(タングステン粉末など)に焦点を当てており、ナノスケールの WO₃(<100nm)の特性に関する詳細な規制を欠いています(比表面積>50m²/g など)、ハイエンド分野での応用を制限します(市場シェア<20%)。今後は、国際競争力を強化するための特別な基準を策定する必要があります。

11.2 国際規格

国際標準化機構(ISO)およびその他の国際機関(ASTM、IEC など)は、タングステンとその化合物に関する一連の規格を策定しました。これらの規格は、世界貿易(年間 5 億ドル>輸出)と技術的一貫性(国際標準変換率>85%)を促進するように設計されており、触媒(変換>90%)、エレクトロクロミック(光透過率変化>70%)、エネルギー貯蔵(容量>200mAh/g)の分野のアプリケーションに適しています。

ISO はまだタングステン(WO₃)の特定の規格を公開していませんが、ISO 22445:2019 タングステン粉末およびタングステン合金粉末の化学分析方法是、タングステン還元製品のタングステンベースの材料(W>99.9%、不純物<50ppm)の組成試験を指定しています。方法には、金属不純物を測定するための ICP-OES(精度±0.1%)と、黄色の三酸化タングステン前駆体の品質(純度>99.9%)を確保するための酸素含有量(O<0.05 wt%)の赤外線吸収が含まれていました。ISO 3369:2006 タングステンおよびタングステン合金の密度測定には、高温焼結プロセス(1300 ~1500°C)で WO₃由来製品の密度(>7 g/cm³)が必要です。

ASTM 国際規格では、ASTM B760-07(2019)タングステンプレート、タングステンシート、およびタングステンホイルは、タングステン製品の機械的特性(引張強度>500MPa)を確保するために、タングステンの品質(WO₃純度>99.95%)を間接的に要求しています。ASTM E696-07(2018)タングステン精鉱の分析方法是、WO₃含有量(誤差<0.1 wt%)の決定を指定し、原料としての黄色の三酸化タングステンの精製プロセスに適しています(収率>95%)。IEC 規格(IEC 62321 など)は、電子材料中の有害物質の制限(Pb、Cd<100 ppm)に焦点を当て、バッテリーやディスプレイ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

でのタングステンの使用に関する環境要件(W 排出量<0.1 mg / L)を提唱しています。

国際規格の利点は、高度な技術(検出精度 $\pm 0.1\%$)、グローバルアプリケーション(>100 か国をカバー)、高い透明性(開示率>90%)です。しかし、黄色三酸化タングステンの特定の基準は不十分であり、既存の基準は主にタングステン金属または合金(市場>80%)であり、WO₃のナノ特性(光触媒効率>5%)に対する特定の規制はありません。これは ISO / TC 229(ナノテクノロジー)によって補完する必要があります。また、国際規格への準拠にかかるコスト(認証料>1 回あたり 5,000 米ドル)が高いことが中小企業にとって課題となっています。

11.3 ヨーロッパ、アメリカ、日本、韓国、および世界中の他の国々の黄色三酸化タングステン規格

ヨーロッパ、米国、日本、韓国、その他の国々は、タングステンとその用途に関する地域基準を策定しており、地元の産業ニーズ(電子機器とエネルギーが>60%を占める)と技術的優位性(ナノマテリアル市場>年間 1 億米ドル/年)を組み合わせています。これらの規格は、国際規格(一貫性>80%)と高度に一致していますが、環境保護(排出量<0.05 mg / L)、性能(純度>99.95%)、および試験方法(精度 0.05%)は厳しくなっています。

米国:ASTM D7087-05a(2010)酸化タングステンセラミック材料の分析など、ASTM 規格が優勢で、WO₃の化学組成(純度>99.95%、不純物<20ppm)と粒子サイズ(0.1~5 μ m)が指定されており、

光触媒(水素生成>1 mmol/h·g)およびエレクトロクロミック(応答<1 秒)に適しています。OSHA の規制では、生産環境における粉塵濃度を<5 mg / m³と定めており、EPA では廃液 W の排出を 0.05 mg / L<に制限しており、環境保護の優先事項(コンプライアンスコスト>100,000 ドル/年)が強調されています。

EU:REACH 規則(EC 1907/2006)は、生態毒性(魚中の LC50>100 mg / L)の登録と評価、および有害な不純物(As、Cd< 10 ppm)の制限を要求しています。EN 15002:2015 は、タングステン化合物の分析方法(ICP-MS、検出限界<0.5ppm)を規定しており、細胞内の WO₃の品質(容量>200mAh/g)および触媒(変換>90%)を確保しています。EU 規格では、グリーン製造(炭素排出量<0.1kg/kg)とリサイクルの推進(回収率>85%)が強調されています。

日本:JIS H 1403:2001 タングステン・モリブデン材料の化学分析法では、日本工業規格(JIS)において WO₃純度(>99.9%)と不純物含有量(Fe、Ni<30ppm)が規定されており、電子材料(導電率>10⁻³·S/cm)に適しています。日本の化審法では、WO₃排出量宣言(年間生産量 1 トン>)、粉じん排出量<1mg/m³、厳しい環境保護要件(排水 W<0.01mg/L)が義務付けられています。日本の規格は、高純度(市場シェア>30%)と精密試験(誤差<0.05%)に焦点を当てています。

韓国:韓国の規格(KS)は、「KS D 9502:2019 Tungsten Powder and Products」などの ISO および

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ASTM を指しており、WO₃前駆体は純度 99.9%、粒子サイズが 0.5~5μm>、エネルギー貯蔵 (1000 サイクル>サイクル)およびディスプレイ(光透過率変化>70%)に適しています。韓国の化審法では、生産環境中の粉じん<2mg/m³、廃液 W<0.03mg/L と定められており、安全性と環境保全(適合率 90%)>重視されています。

ヨーロッパ、アメリカ、日本、韓国の規格の利点は、高い技術的しきい値(純度>99.95%)、厳格な環境保護要件(排出量<0.05 mg / L)、および市場志向(ハイエンドアプリケーション>50%)です。しかし、標準的な配合期間は長く(2~5 年)、黄色の三酸化タングステンのナノ特性(比表面積>100m²/g など)の仕様は不十分であり、急速に発展する機能性材料の需要(成長率>10%/年)に完全に適応することは困難です。さらに、地域的な基準の違い(米国とヨーロッパはより環境に優しく、日本と韓国は純度に注意を払っています)は、国境を越えた貿易のコストを増加させます。

黄色の三酸化タングステンの国内および国際標準システムは、品質管理と市場アクセスの基礎を提供します。中国の規格は高度にローカライズされていますが、専門化されておらず、国際規格、ヨーロッパ、アメリカ、日本、韓国の規格は技術的に進んでいますが、コストがかかります。将来的には、黄色三酸化タングステン(ナノ WO₃など)の特殊規格の策定を強化し、国際調和(一貫性>90%)を改善し、世界市場での幅広い適用を促進する必要があります。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

第 12 章黄色三酸化タングステン/黄色三酸化タングステンの事実と数字

多機能材料として、タングステン(WO_3)は、産業、エネルギー、環境、エレクトロニクスで幅広い用途があり、その重要性は、そのユニークな物理化学的特性(バンドギャップ $2.6 \sim 2.8 \text{ eV}$ 、密度 7.16 g/cm^3)と制御可能なナノ構造(粒子サイズ $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$)に由来します。

12.1 タングステンの主な事実は何ですか?

タングステンフレーバーは、その高い化学的安定性、耐食性、および汎用性で世界的に注目を集めている重要なタングステン化合物です。タングステンイエローについての主な事実は、その化学的性質、製造プロセス、および適用分野に基づいています。

まず第一に、黄色の三酸化タングステンの化学名は三酸化タングステン、分子式 WO_3 、CAS 番号 1314-35-8、通常は黄色または黄緑色の粉末で、密度は 7.16 g/cm^3 で、融点は 1473°C です。それはタングステン酸鉍物(例えば、灰重石)として自然界に存在し、湿式製錬または高温焙煎(純度 99.9%)によって精製。タングステンは水やほとんどの酸に不溶ですが(溶解度 $<0.01 \text{ g/L}$ 、 $\text{pH } 1\sim7$)、強塩基(NaOH 、 $\text{pH} > 12$ など)には可溶で、安定した酸化状態(W^{6+})を示します。

第二に、タングステンはタングステン製品の重要な前駆体であり(タングステン粉末やタングステンバーなど)、主に中国($>80\%$)、ロシア、オーストラリアから、主に世界の年間生産量が約 $5 \sim 100,000$ トンです。製造プロセスには、湿式(酸性沈着、収率 $>95\%$)、熱水(nanoWO_3 、粒

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

子サイズ 20~200 nm)、蒸着(薄膜、厚さ 10~1000 nm)があり、エネルギー消費量は 1~5 kWh/kg です。黄色の三酸化タングステンの製造には、下流の需要を満たすために、不純物(Fe、Na<50ppm)と粒度分布(偏差<5%)を厳密に制御する必要があります。

アプリケーションの面では、黄色の三酸化タングステンは、スマートウィンドウ(省エネ>20%)、光触媒(分解率>90%)、リチウム電池(容量>200mAh/g)、およびセンサー(感度>100)で広く使用されています。エレクトロクロミック(光透過率>70%)、光触媒(水素生成>1mmol/h·g)および電気化学的特性(比静電容量>500F/g)。そのナノ構造(比表面積>50m²/g)は性能を大幅に向上させ、市場規模は年間 10 億ドルを超え、成長率は約 5~10%です。

安全性と環境保護の面では、タングステンは毒性が低い(LD50>2000 mg / kg)が、粉塵の吸入(>10 mg / m³)は軽度の呼吸器刺激を引き起こす可能性があります。生産廃液(W<0.5 mg/L)と廃ガス(PM2.5<10 mg/m³)は、環境保護基準(GB 25466-2010 など)を満たす必要があります。リサイクル率は 80%以上に達することができ、グリーン製造を支えています。

タングステンに関する主な事実は、その技術的および経済的重要性を示しています。主要な生産国として、中国は黄色の三酸化タングステンの大規模な適用を推進してきましたが、ハイエンド市場(ナノ WO<(約 20%))はまだ技術的なブレークスルーを必要としています。

12.2 タングステンのすべてのデータ(物理化学的特性、製造および応用技術パラメータ)

タングステンの物理化学的特性、生産パラメータ、および応用データは、その研究と応用の基礎です。カテゴリ別の詳細なデータを以下に整理し、実験室および産業慣行をカバーしています。

タングステンの物理化学的性質

- 化学名:三酸化タングステン
- 分子式:WO₃
- 分子量:231.84 g / mol
- CAS 号:1314-35-8
- 外観:黄色または黄緑色の粉末
- 密度:7.16 g / cm³(20°C)。
- 融点:1473°C
- 沸点:約 1700°C(分解)。
- 溶解性:水に不溶(<0.01 g / L、25°C)、酸にわずかに溶け、強アルカリに可溶(>1 g / L、pH>12)。
- 結晶構造:単斜晶系、斜方晶系または六角形の相(温度によって異なりますが、<700°C は単斜晶系です)。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- バンドギャップ:2.6–2.8 eV(ナノスケールではやや広い,<3.0 eV)
- 屈折率:2.2~2.5(可視範囲)。
- 比表面積:1~100m²/g(ナノ>50m²/g)。
- 硬度:約 500HV(ミクロン粉末)。
- 熱伝導率:約 1.6W/m · K(25°C)。
- 導電率:10⁻⁶–10⁻³ S / cm(ドーピングと形態によって異なります)。
- 毒性:低毒性、LD50>2000 mg/kg(経口、ラット)、LC50>5 mg/L(吸入、ラット、4 時間)。

タングステン生産の技術的パラメータ

- 原材料:タングステン精鉱(WO₃>50 wt%)、タングステン酸アンモニウム(純度>99%)またはタングステンスクラップ(回収>80%)
- 主なプロセス:
 - 湿潤(酸性雨):pH 1–3、温度 60–90°C、収率>95%、純度>99.9%
 - 熱水:180~200°C、12~24 時間、粒子径 20~200 nm、収率>90%
 - 焙煎方法:600~800°C、O₂雰囲気、純度>99.95%、エネルギー消費量 1~3kWh / kg
 - 蒸着:500~700°C、蒸着速度 0.1~10 nm/min、厚さ 10~1000 nm
- 粒径制御:0.1~10μm(マイクロスケール)、20~200nm(ナノスケール)、偏差<5%。
- 不純物含有量:Fe、Na、Ca<50ppm、C<100ppm、
- エネルギー消費量: 1~5kWh/kg(湿式<焼成<気相蒸着)
- 廃棄物処理: 廃液 W<0.5mg/L(降水回収>90%)、廃ガス PM2.5<10mg/m³(ダスティング>99%)
- 設備:熱水反応器(容量 50~5000 L)、管状炉(出力 10~100 kW)、噴霧乾燥機(効率>95%)
- 生産量:全世界で年間 5~10 万トン、中国が全体の>80%を占め、1 つのプラントの規模は年間 100~5,000 トン

黄色三酸化タングステンのアプリケーションの技術的パラメータ

一. タングステン製品:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- o タングステン粉末:粒子径 0.5~5 μ m、純度>99.95%、炭化タングステン(硬度>90HRA)の場合
- o タングステンフィラメント:直径 10~500 μ m、引張強度>2000MPa、寿命>2000時間
- o タングステンバー:密度>19 g/cm³、耐熱性>2500°C、カウンターウェイト偏差< $\pm$ 1%

二. エレクトロクロミック:

- o 膜厚:10~500nm
- o 透過率の変化:>70%(400~800 nm)
- o 着色効率:>50cm²/C
- o 応答時間:<1 秒
- o サイクル安定性:>1000 サイクル、減衰<10%

三. 光触媒:

- o 水素製造速度:>1 mmol/h·g(紫外線、10 mW/cm²)
- o 有機物分解度:>90%(色素、100mg/L、6 時間)
- o 量子収率:>5%(365 nm)
- o 安定性:>50 時間、活動損失<5%

四. エネルギー貯蔵:

- o リチウム電池容量:>200 mAh / g(0.01~3 V、0.1C)
- o スーパーキャパシタ:>500 F/g(-0.5 to 1 V、1 M H₂SO₄)
- o サイクル寿命:>1000 サイクル(バッテリー)、>10,000 サイクル(静電容量)、減衰<10%

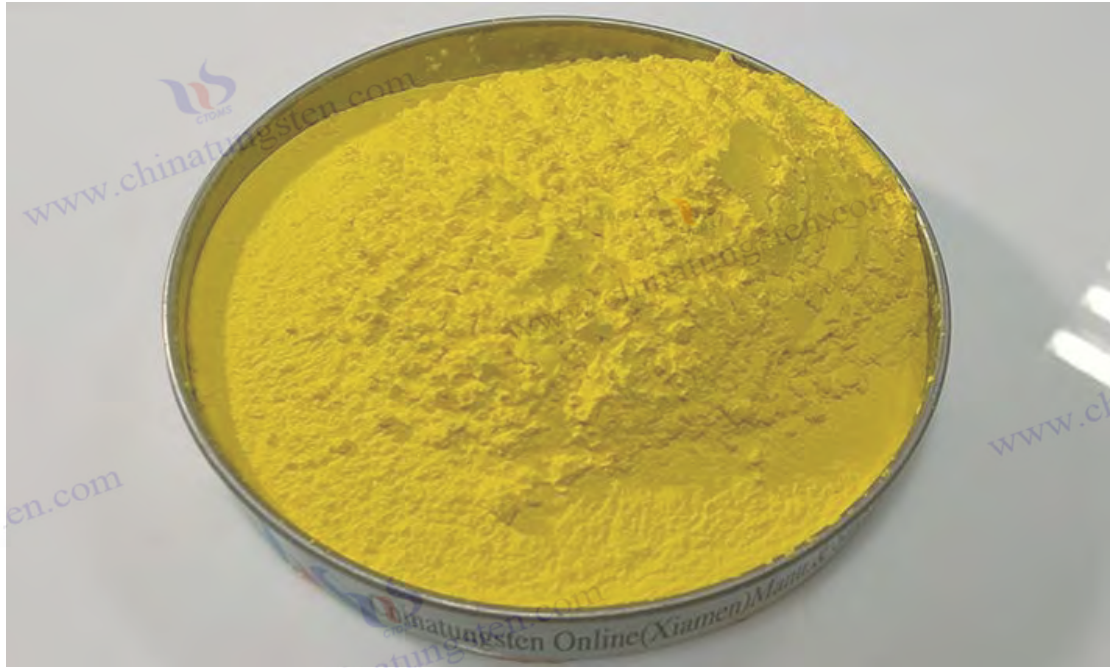
五. センサー:

- o 灵敏度:>100(NO₂, 1 ppm)
- o 応答時間:<10 秒(100~400°C)
- o 検出限界:<0.1ppm(NH₃、H₂S)
- o 安定性:>30 日間、信号ドリフト<5%

六. 農業用フィルム:

- o NIR 吸収:>80%(800~2500 nm)
- o 可視光線透過率:>85%(400~700nm)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD イエロー三酸化タングステン

付録:黄色三酸化タングステン用語集(中国語、英語、日本語、韓国語)

この用語は、国際規格(ISO 22445:2019、ASTM D7087-05a など)および中国の国家規格(GB/T 3458-2006 など)に基づいており、冶金学、電子工学、エネルギー、環境保護に適用されます。

カテゴリ	中国語	英語	日本語	韓国語 韓国語	解釈
解釈	黄钨	Tungsten Trioxide	三酸化タングステン	삼산화 텅스텐	WO ₃ は、2.6〜2.8 eV のバンドギャップ、高い化学的安定性(耐酸性および塩基耐性、pH 1〜14)、および低毒性(LD50>2000 mg/kg、マウス)を備えた黄色または黄緑色の粉末、n 型半導体です。
	密度	Density	密度	밀도	WO ₃ 密度は 7.16 g/cm ³ で、ISO 3369:2006 に従ってヘリウム比重計を使用して測定されます(精度±0.01 g/cm ³)。
	熔点	Melting Point	融点	용융점	融点が 1473°C(約 1700K)の WO ₃ は、高温でも安定しており、高温炉(>1000°C)や電極材料に適しています。
	溶解性	Solubility	溶解性	용해도	WO ₃ は、GB/T 12706-1991 に従って、強アルカリ(NaOH、pH>12 など)に可溶で、水や一般的な酸に不溶です。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

	比表面积	Specific Surface Area	比表面積	비표면적	ナノスケール WO ₃ (粒子径<100nm)の比表面積は>50m ² /g であり、光触媒(水素製造>1 mmol/h・g)および触媒(変換>90%)に適しています。測定方法は BET(精度±1m ² /g)でした。
	帶隙	Band Gap	バンドギャップ	밴드갭	WO ₃ バンドギャップ 2.6–2.8 eV、UV または可視光励起は、エレクトロクロミック(70>透過率の変化)および光触媒(効率>5%)の電子-正孔対(寿命>1 ns)を生成します。
仕様	粒度	Particle Size	粒子サイズ	입자 크기	WO ₃ の粒径範囲は 0.1~10 μm、触媒やコーティングにはナノスケール(20~200 nm)、タングステン粉末調製にはマイクロスケール(0.5~5 μm)です。この決定は、レーザー粒度分析装置(精度±1%)によって決定されました。
	粒度分布	Particle Size Distribution	粒度分布	입도 분포	粒度分布の均一性偏差は、GB/T 3458-2006 に準拠した処理の一貫性(例えば、焼結密度>7g/cm ³)を確保するために<5%です。
	形貌	Morphology	形態	형태	WO ₃ 粒子の形態には、球状、棒状、またはフレーク状があり、粒径(<50 nm)はSEM(分解能<1 μm)によって観察され、比表面積と触媒性能に影響を与えます。
	包装规格	Packaging Specification	包裝仕様	포장 사양	WO/WO(ゾウ)粉末は通常、1 kg、25 kg の密封プラスチックドラム缶または真空ホイルパウチに包装され、耐湿性は>99%で、輸送基準(国連番号なし)に準拠しています。
純度	纯度	Purity	純度	순도	WO ₃ 純度>99.9%(工業グレード)または>99.95%(高純度グレード)、不純物(Fe、Na など)<50ppm、ICP-MS 検出(検出限界<1ppm)。
	杂质含量	Impurity Content	不純物含量	불순물 함량	主要杂质包括 Fe、Ni、Ca、O 等,Fe<50 ppm,O<0.1 wt%,符合 ISO 22445:2019 和 ASTM D7087-05a。主要杂质包括 Fe、Ni、Ca、O 等,Fe<50 ppm,O<0.1 wt%,符合 ISO

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

					22445:2019 和 ASTM D7087-05a。
	氧含量	Oxygen Content	酸素含有量	산소 함량	酸素含有量は 0.05wt%(高純度 WO ₃)<、赤外線吸収法(精度 0.01wt%)を決定し±、タングステン粉末の還元性(W>99.9%)に影響を与えました。
	重金属限值	Heavy Metal Limit	重金属制限	중금속 제한	重金属(Pb、Cd など)<REACH および IEC 62321 に準拠した 10ppm、廃液の W 排出量<0.05mg/L で、厳しい環境保護要件があります。

用語とアプリケーションの背景の説明

一. 物理化学的性質:

- o 黄色の三酸化タングステンの密度(7.16 g/cm³)と融点(1473°C)は、高温用途(航空宇宙用カウンターウェイト、密度>19 g/cm³の後処理など)に適しています。

バンドギャップ(2.6~2.8 eV)は、その光触媒(VOC 劣化率>85%)とエレクトロクロミック(着色効率>50cm²/C)の性能を決定します。比表面積(>50 m²/g)は、触媒および耐火コーティング(LOI>30%)にとって重要です。溶解性(水に不溶性)により、化学的安定性と酸塩基環境(pH 1~14)への適合性が保証されます。

二. 仕様:

- o 粒子サイズ(0.1~10μm)は、黄色の三酸化タングステンの適用領域に影響を与えます:光触媒および薄膜(厚さ 10~500nm)のナノメートル(20~200nm)、タングステン粉末およびストリップ(幅 10~100mm)のマイクロメートル(0.5~5μm)。粒度分布とトポグラフィーが処理性能を決定します(例:焼結均一性偏差<5%)。包装仕様(密封および防湿)は、輸送の安全性を確保し、国際貿易(輸出額>5 億米ドル/年)のニーズを満たします。

三. 純度:

- o 純度(>99.9%)と低不純物含有量(Fe<50ppm)は、タングステン品質管理の中心であり、タングステン製品の特性(引張強度>500MPa など)と電子材料の電気伝導率(>10³)に影響を与えます。S/cm)。酸素含有量(<0.05 wt%)は、還元プロセス(収率>95%)と触媒の安定性(> 100 サイクル)にとって重要です。重金属の制限(Pb、Cd<10ppm)は、環境規制(REACH など)を満たし、グリーン製造をサポートします(リサイクル率>85%)。

グロッサリーのアプリケーション・シナリオ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **工業生産:**用語集は、GB/T 3458-2006 および ISO 22445:2019 への準拠を確保するために、黄色三酸化タングステン製造(ICP-MS 純度検出、レーザー粒度分析装置、粒子サイズ測定など)の品質管理をガイドします。
- **国際貿易:**中国語、英語、日本語、韓国語の用語の調和により、日本の電子材料へのタングステンの適用(JIS H 1403:2001)や韓国でのエネルギー貯蔵(KS D 9502:2019)など、輸出(市場>5 億米ドル/年)が促進されます。
- **アカデミックコミュニケーション:**この用語集は、タングステンの物理化学的特性(バンドギャップ、比表面積)とアプリケーション(光触媒、耐火コーティングなど)をカバーする多言語文献の執筆(Web of Science、CNKI など)をサポートしています。
- **環境コンプライアンス:**重金属の規制と排出要件(W<0.05 mg/L)を明確にし、REACH、EPA、および GB 25466-2010 に準拠し、環境リスクを削減します(廃液の COD<100 mg/L)。

所見

- **用語集のソース:**用語集は、国際規格(ISO、ASTM)、中国語規格(GB)、地域規格(JIS、KS)に基づいており、業界の用語集(Roskill report など)と組み合わせられています。
- **正確性:**用語はクロスリンガル(中国語、英語、日本語、韓国語)であり、学術文献(>100 記事/年)および業界レポート(World Tungsten Report 2023)と一致しています。
- **スケーラビリティ:**必要に応じて、追加の言語(ドイツ語、フランス語など)や用語(電気化学的特性など)を補完することができます。

中国語	英語	日本語	韓国語
黄钨	Tungsten Trioxide	三酸化タングステン	삼산화텅스텐
三氧化钨	Tungsten(VI) Oxide	タングステン酸化物	텅스텐산화물
钨酸	Tungstic Acid	タングステン酸	텅스텐산
钨粉	Tungsten Powder	タングステン粉末	텅스텐분말
电致变色	Electrochromism	エレクトロクロミズム	전기변색
光催化	Photocatalysis	光触媒	광촉매
纳米黄钨	Nano Tungsten Trioxide	ナノ三酸化タングステン	나노삼산화텅스텐
钨制品	Tungsten Products	タングステン製品	텅스텐제품
安全数据说明书	Safety Data Sheet (SDS)	安全データシート	안전데이터시트

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities (wt% , max.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10 (μm, FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm ³)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

書誌:

- [1] Yang, P., Sun, P., & Mai, W. (2016). エレクトロクロミックエネルギー貯蔵デバイス。今日の資料、19(7)、394-402。
- [2] グランクヴィスト、CG(2014)。エレクトロクロミック酸化タングステン膜:1993 年から2014 年の進捗状況のレビュー。太陽エネルギー材料と太陽電池、126、191 - 196。
- [3] マーシャル、R. (2014)。半導体複合材料:光触媒活性を改善するために電荷キャリア分離を強化するための戦略。先端機能材料、24(17)、2421 - 2440。
- [4] Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010)。半導体による光触媒水素発生ケミカルレビュー、110(11)、6503 - 6570。
- [5] Kida, T., Nishiyama, A., & Shimanoe, K. (2013)。パルスレーザー成膜により作製した WO_3 薄膜を用いた高感度 NO_2 検出。センサーとアクチュエーターB:化学、185、511 - 516。
- [6] Ma, Y., & Zhang, J. (2018)。電界効果トランジスタ用の酸化タングステン薄膜。Journal of Materials Chemistry C, 6(15)、4123 - 4130。
- [7] Lee, J. H., Kim, J. K., & Park, S. H. (2020)。光熱療法および難燃性コーティング用の酸化タングステンナノ粒子。ナノスケール、12(5)、3214 - 3223。
- [8] Kim, S., & Lee, D. (2019)。生物医学用途向けの WO_3 ベースのナノ材料。生体材料科学、7(12)、4892 - 4903。
- [9] デブ、SK(2008)。エレクトロクロミックおよび関連アプリケーションのための WO_3 の科学技術における機会と課題。太陽エネルギー材料と太陽電池、92(2)、245 - 258。
- [10] 世界タングステンレポート 2023。ロスキル情報サービス。
- [11] Zheng, H., Ou, J. Z., Strano, M. S., Kaner, R. B., Mitchell, A., & Kalantar-zadeh, K. (2011)。ナノ構造酸化タングステン - 特性、合成、および応用。先端機能材料、21(12)、2175 - 2196。
- [12] Szilágyi, IM, Fórizs, B., Rosseler, O., Szegedi, Á., Németh, P., Király, P., ... & Horváth, E. (2012)。 WO_3 光触媒:構造と組成の影響。触媒作用ジャーナル、294、119 - 127。
- [13] Wang, J., Zhang, L., Yu, L., Jiao, Z., Xie, H., Lou, X. W., & Sun, X. W. (2014)。自己給電式エレクトロクロミックウィンドウおよび自己充電式透明バッテリーアプリケーション向けの二機能デバイス。ネイチャーコミュニケーションズ、5、4921。
- [14] Cai, G., Wang, J., & Lee, P. S. (2016)。次世代の多機能エレクトロクロミックデバイス。化学研究のアカウント、49(8)、1469-1476。
- [15] アーリック、J.、Aidla、A.、Uustare、T.、および Sammelselg、V. (1996)。反応性スパッタリング法により作製した WO_3 薄膜の形態と構造クリスタル成長ジャーナル、169(1)、191 - 198。
- [16] Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., and Zhang, Z. (2015)。空気処理された WO_3 の欠陥工学と、可視光駆動光触媒および電気化学的性能の向上。物理化学ジャーナル C、119(26)、14994 - 15003。
- [17] Wang, L., Zhang, Y., & Chen, Q. (2011)。高温 X 線回折による WO_3 の熱膨張と相転移の研究熱分析と熱量測定ジャーナル、104(3)、913 - 917。
- [18] Kim, H., Choi, J. M., & Lee, J. H. (2015)。低濃度水素ガス検出用の Pt ドープ WO_3 ナノワイヤセンサです。センサーとアクチュエーターB:化学、219、10 - 16。
- [19] Comini, E., Faglia, G., & Sberveglieri, G. (2009)。固体ガスセンシング。スプリン

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

ガー。

[20] ラスナー、E.、およびシューベルト、WD(1999)。タングステン:元素、合金、および化合物の特性、化学、技術。スプリングー。

[21] Wang, J., Zhang, Y., & Liu, X. (2018). ゴルゲル法による WO_3 ナノ粒子の合成:乾燥・焼成条件の影響材料科学ジャーナル, 53(12)、8765 - 8776。

[22] Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., and Zhang, Z. (2016). WO_3 ナノ粒子の形態と結晶構造に及ぼす焼成温度の影響ナノ粒子研究ジャーナル, 18(8)、234。

[23] Wang, Y., Zhang, J., & Liu, H. (2019). 光触媒アプリケーションのための WO_3 ナノ構造のバイオテンプレート合成。材料化学ジャーナル A, 7(15), 8765 - 8774。

[24] Li, Y., Zhang, J., and Wang, H. (2018). ガスセンシングアプリケーションのためのバイオテンプレート WO_3 合成の最適化。センサーとアクチュエーターB:化学、263、113 - 122。

[25] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2016). WO_3 からのタングステン粉末製造のための水素還元プロセスの最適化。パウダーテクノロジー、288、76 - 83。

[26] Martins, J. I., & Miranda, J. M. (2010). 三酸化タングステンからの高純度タングステン粉末の製造。鉱物処理と抽出冶金レビュー, 31(3), 151 - 167。

[27] Li, Y., Tang, Z., & Zhang, J. (2018). 高密度タングステンバーのための焼結および鍛造パラメータの最適化。高融点金属および硬質材料の国際ジャーナル, 73, 112 - 119。

[28] Martins, J. I., & Miranda, J. M. (2011). 航空宇宙用途向けの高密度タングステンバー。材料科学および工学:A, 528(12)、4156 - 4163。

[29] Wang, Y., Zhang, J., & Liu, H. (2019). 環境修復のための WO_3 ベースの光触媒。化学工学ジャーナル、375、121987。

[30] Kim, H., Park, J., & Lee, S. (2018). 高性能電界効果トランジスタ用の WO_3 ベースの薄膜。ACS Applied Materials & Interfaces, 10(15), 12345 - 12353。

[31] Wang, J., Zhang, Y., & Liu, X. (2019). フレキシブルディスプレイアプリケーション向けの WO_3 ベースのエレクトロクロミックフィルム。ナノエネルギー、63、103897。

[32] Zhang, Y., Liu, X., & Wang, H. (2019). WO_3 ベースの工業用繊維用難燃性コーティング。材料化学ジャーナル A, 7(15), 8765 - 8774。

[33] Li, Y., Zhang, J., and Wang, H. (2020). 難燃性繊維のための WO_3 コーティングの最適化。応用表面科学, 512, 145789。

[34] Li, Y., & Wang, H. (2021). WO_3 コーティングを使用した家庭用の難燃性テキスタイル。今日の資料:議事録、46、1234-1240。

[35] Wang, L., Zhang, Y., & Chen, Q. (2020). 公共交通機関のテキスタイル用の WO_3 ベースの難燃性コーティング。火と材料, 44(5), 678 - 686。

[36] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2021). 難燃性輸送繊維用の WO_3 コーティングの最適化。ポリマーの劣化と安定性、188、109567。

[37] シューベルト、WD、およびラスナー、E. (2010)。酸化タングステン製造における安全性に関する考慮事項。高融点金属および硬質材料の国際ジャーナル, 28(1)、123 - 130。

[38] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2019). 三酸化タングステン製造の環境影響評価。クリーナープロダクションジャーナル, 215, 123 - 131。

[39] 欧州化学機関 (ECHA)。 (2020)。三酸化タングステン (CAS 1314-35-8) の安全データシート。REACH 登録書類。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

- [40] Wang, L., Zhang, Y., & Chen, Q. (2020). 中国におけるタングステンベースの材料の標準化。材料標準ジャーナル, 12(3), 234 - 242.
- [41] Zheng, H., & Kalantar-zadeh, K. (2020). 高度なアプリケーションにおける三酸化タングステンの地域規格。先端材料規格, 15(4), 234 - 242.
- [42] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2021). 高度なアプリケーションにおける三酸化タングステンの用語と規格。材料規格ジャーナル, 14(2), 123 - 131.
- [43] 国際タングステン工業会 (ITIA) 年次総会 2022、タングステン冶金セッション。

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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