

# Qu'est-ce que le disulfure de tungstène

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

Leader mondial de la fabrication intelligente pour les industries du tungstène, du molybdène et des terres rares

## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

## PRÉSENTATION DE CTIA GROUP

CTIA GROUP LTD, une filiale en propriété exclusive dotée d'une personnalité juridique indépendante établie par CHINATUNGSTEN ONLINE, se consacre à la promotion de la conception et de la fabrication intelligentes, intégrées et flexibles de matériaux en tungstène et en molybdène à l'ère de l'Internet industriel. CHINATUNGSTEN ONLINE, fondée en 1997 avec [www.chinatungsten.com](http://www.chinatungsten.com) comme point de départ – le premier site Web de produits en tungstène de premier plan en Chine – est la société de commerce électronique pionnière du pays axée sur les industries du tungstène, du molybdène et des terres rares. S'appuyant sur près de trois décennies d'expérience approfondie dans les domaines du tungstène et du molybdène, CTIA GROUP hérite des capacités exceptionnelles de conception et de fabrication, des services supérieurs et de la réputation commerciale mondiale de sa société mère, devenant ainsi un fournisseur de solutions d'application complètes dans les domaines des produits chimiques à base de tungstène, des métaux de tungstène, des carbures cémentés, des alliages à haute densité, du molybdène et des alliages de molybdène.

Au cours des 30 dernières années, CHINATUNGSTEN ONLINE a créé plus de 200 sites Web professionnels multilingues sur le tungstène et le molybdène couvrant plus de 20 langues, avec plus d'un million de pages d'actualités, de prix et d'analyses de marché liées au tungstène, au molybdène et aux terres rares. Depuis 2013, son compte officiel WeChat « CHINATUNGSTEN ONLINE » a publié plus de 40 000 informations, desservant près de 100 000 abonnés et fournissant quotidiennement des informations gratuites à des centaines de milliers de professionnels de l'industrie dans le monde entier. Avec des milliards de visites cumulatives sur son site Web et son compte officiel, elle est devenue un centre d'information mondial reconnu et faisant autorité pour les industries du tungstène, du molybdène et des terres rares, fournissant des informations multilingues 24 heures sur 24 et 7 jours sur 7, les performances des produits, les prix du marché et les tendances du marché.

S'appuyant sur la technologie et l'expérience de CHINATUNGSTEN ONLINE, CTIA GROUP se concentre sur la satisfaction des besoins personnalisés des clients. À l'aide de la technologie de l'IA, elle conçoit et produit en collaboration des produits en tungstène et en molybdène avec des compositions chimiques et des propriétés physiques spécifiques (telles que la taille des particules, la densité, la dureté, la résistance, les dimensions et les tolérances) avec ses clients. Elle offre des services intégrés complets allant de l'ouverture du moule, de la production d'essai, à la finition, à l'emballage et à la logistique. Au cours des 30 dernières années, CHINATUNGSTEN ONLINE a fourni des services de R&D, de conception et de production pour plus de 500 000 types de produits en tungstène et en molybdène à plus de 130 000 clients dans le monde, jetant ainsi les bases d'une fabrication personnalisée, flexible et intelligente. S'appuyant sur cette base, CTIA GROUP approfondit encore la fabrication intelligente et l'innovation intégrée des matériaux en tungstène et en molybdène à l'ère de l'Internet industriel.

Le Dr Hanns et son équipe de CTIA GROUP, sur la base de leurs plus de 30 ans d'expérience dans l'industrie, ont également rédigé et publié des analyses de connaissances, de technologies, de prix du tungstène et de tendances du marché liées au tungstène, au molybdène et aux terres rares, les partageant librement avec l'industrie du tungstène. Le Dr Han, avec plus de 30 ans d'expérience depuis les années 1990 dans le commerce électronique et le commerce international de produits en tungstène et en molybdène, ainsi que dans la conception et la fabrication de carbures cémentés et d'alliages à haute densité, est un expert renommé dans les produits de tungstène et de molybdène, tant au niveau national qu'international. Adhérant au principe de fournir des informations professionnelles et de haute qualité à l'industrie, l'équipe de CTIA GROUP rédige en permanence des documents de recherche technique, des articles et des rapports sur l'industrie en fonction des pratiques de production et des besoins des clients du marché, ce qui lui vaut de nombreux éloges dans l'industrie. Ces réalisations constituent un soutien solide à l'innovation technologique, à la promotion des produits et aux échanges industriels de CTIA GROUP, ce qui lui permet de devenir un chef de file mondial dans la fabrication de produits en tungstène et en molybdène et les services d'information.



### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

## CONTENU

### Chapitre 1 : Définition du disulfure de tungstène

#### 1.1 Définition de base du disulfure de tungstène

##### 1.1.1 Composition chimique et formule moléculaire

###### 1.1.1.1 Caractéristiques de liaison chimique du tungstène et du soufre

###### 1.1.1.2 Masse molaire

##### 1.1.2 Les formes dans la nature

###### 1.1.2.1 Propriétés minéralogiques de la tungsténite

###### 1.1.2.2 Distribution géologique

##### 1.1.3 Origine du nom et contexte historique

###### 1.1.3.1 Découverte initiale et dénomination

###### 1.1.3.2 Début des applications industrielles

#### 1.2 Structure cristalline du disulfure de tungstène

##### 1.2.1 Structure hexagonale en couches

###### 1.2.1.1 Structure sandwich

###### 1.2.1.2 Paramètres du réseau

###### 1.2.1.3 Différences entre les structures monocouches et multicouches

##### 1.2.2 Arrangement atomique et caractéristiques de liaison

###### 1.2.2.1 Liaisons covalentes intracouches

###### 1.2.2.2 Forces intercalaires de van der Waals

###### 1.2.2.3 Analyse de la longueur et de l'angle de liaison

##### 1.2.3 Polymorphisme du disulfure de tungstène

###### 1.2.3.1 Phase 1T

###### 1.2.3.2 Phase 2H

###### 1.2.3.3 Phase 3R

###### 1.2.3.4 Phase 1T'

##### 1.2.4 Caractéristiques structurales à l'échelle nanométrique du disulfure de tungstène

###### 1.2.4.1 Effets de surface et activité des bords

###### 1.2.4.2 Effets de confinement quantique dans le WS<sub>2</sub> monocouche

###### 1.2.4.3 Propriétés d'anisotropie et d'exfoliation intercalaire

### Chapitre 2 : Propriétés du disulfure de tungstène

#### 2.1 Propriétés physiques du disulfure de tungstène

##### 2.1.1 Apparence et couleur

###### 2.1.1.1 Lustre métallisé gris sous forme de poudre

###### 2.1.1.2 Variations de transparence sous forme de film mince

##### 2.1.2 Densité et densité

###### 2.1.2.1 Masse volumique apparente

###### 2.1.2.2 Variations de densité dans les nanostructures

##### 2.1.3 Stabilité thermique

###### 2.1.3.1 Point de fusion

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 2.1.3.2 Température de décomposition
- 2.1.3.3 Coefficient de dilatation thermique
- 2.1.4 Coefficient de frottement et performances de lubrification
  - 2.1.4.1 Faible coefficient de frottement
  - 2.1.4.2 Stabilité au frottement sous température et pression
  - 2.1.4.3 Effet de la vitesse de glissement sur le frottement
- 2.1.5 Dureté et résistance mécanique
  - 2.1.5.1 Dureté de Mohs
  - 2.1.5.2 Résistance à la compression
  - 2.1.5.3 Résistance au cisaillement et résistance à l'usure
- 2.2 Propriétés chimiques du disulfure de tungstène
  - 2.2.1 Solubilité
    - 2.2.1.1 Insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides dilués
    - 2.2.1.2 Soluble dans l'Aqua Regia et l'alcali fondu
    - 2.2.1.3 Analyse des conditions de l'essai de solubilité
  - 2.2.2 Comportement d'oxydoréduction
    - 2.2.2.1 Mécanisme réactionnel de l'oxydation à haute température en  $WO_3$
    - 2.2.2.2 Stabilité dans des conditions réductrices
    - 2.2.2.3 Température de début de l'oxydation et impact sur l'environnement
  - 2.2.3 Résistance à la corrosion et inertie chimique
    - 2.2.3.1 Rendement dans les environnements acides
    - 2.2.3.2 Stabilité dans les environnements alcalins
    - 2.2.3.3 Applications de la résistance à la corrosion chimique
  - 2.2.4 Réactions chimiques à haute température
    - 2.2.4.1 Cinétique de réaction avec l'oxygène
    - 2.2.4.2 Interactions avec les sulfures
    - 2.2.4.3 Analyse des produits de décomposition à haute température
- 2.3 Propriétés électriques et optiques du disulfure de tungstène
  - 2.3.1 Conductivité et propriétés des semi-conducteurs
    - 2.3.1.1 Bande interdite indirecte des matériaux en vrac
    - 2.3.1.2 Bande interdite directe d'une seule couche
    - 2.3.1.3 Mobilité du porteur et effets du dopage
  - 2.3.2 Caractéristiques de la bande interdite
    - 2.3.2.1 Transition entre les bandes interdites monocouches et multicouches
    - 2.3.2.2 Effets de la température sur la bande interdite
    - 2.3.2.3 Potentiel d'application de l'ingénierie à bande interdite
  - 2.3.3 Propriétés d'absorption optique et de réflexion
    - 2.3.3.1 Taux d'absorption dans la lumière visible et infrarouge
    - 2.3.3.2 Réflectivité et indice de réfraction
    - 2.3.3.3 Propriétés de photoluminescence

## Chapitre 3 : Classification du disulfure de tungstène

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 3.1 Classification par morphologie
  - 3.1.1 Disulfure de tungstène en poudre
    - 3.1.1.1 Poudre de la taille d'un micron
    - 3.1.1.2 Poudre ultrafine
  - 3.1.2 Nanofeuilles de disulfure de tungstène
    - 3.1.2.1 Nanofeuilles monocouches
    - 3.1.2.2 Nanofeuilletts multicouches
  - 3.1.3 Revêtements de disulfure de tungstène
    - 3.1.3.1 Revêtements lubrifiants à film sec
    - 3.1.3.2 Revêtements composites
  - 3.1.4 Disulfure de tungstène en vrac
    - 3.1.4.1 Tungsténite naturelle
    - 3.1.4.2 Cristaux synthétiques
  - 3.1.5 Nanofils de disulfure de tungstène
    - 3.1.5.1 Caractéristiques structurales unidimensionnelles
    - 3.1.5.2 Méthodes de synthèse
  - 3.1.6 Points quantiques de disulfure de tungstène
    - 3.1.6.1 Caractéristiques structurales de dimension zéro
    - 3.1.6.2 Avantages optiques et électriques
- 3.2 Classification par structure cristalline
  - 3.2.1 Phase 1T
    - 3.2.1.1 Caractéristiques structurales
    - 3.2.1.2 Stabilité et conditions de transition
  - 3.2.2 Phase 2H
    - 3.2.2.1 Caractéristiques structurales
    - 3.2.2.2 Proportion dans les applications industrielles
  - 3.2.3 Phase 3R
    - 3.2.3.1 Caractéristiques structurales
    - 3.2.3.2 Rareté et valeur de recherche
  - 3.2.4 Phase 1T'
    - 3.2.4.1 Caractéristiques structurelles déformées
    - 3.2.4.2 Propriétés topologiques
- 3.3 Classification selon la pureté et l'application
  - 3.3.1 Disulfure de tungstène de qualité industrielle
    - 3.3.1.1 Gamme de pureté
    - 3.3.1.2 Applications générales
  - 3.3.2 Disulfure de tungstène de haute pureté
    - 3.3.1.1 Pureté
    - 3.3.1.2 Utilisations en électronique et en catalyse
  - 3.3.3 Disulfure de tungstène pour matériaux composites
    - 3.3.3.1 Composites lubrifiants
    - 3.3.3.2 Matériaux de renforcement

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- 3.3.4 Disulfure de tungstène de qualité recherche en laboratoire
  - 3.3.4.1 Nano-échelle de haute pureté
    - 3.3.4.2 Exigences personnalisées
- 3.4 Classification par taille de particule
  - Disulfure de tungstène de 3.4.1 micron
    - 3.4.1.1 Gamme de tailles
    - 3.4.1.2 Scénarios d'application
  - 3.4.2 Disulfure de tungstène à l'échelle nanométrique
    - 3.4.2.1 Gamme de tailles
    - 3.4.2.2 Avantages des effets nano
  - 3.4.3 Disulfure de tungstène ultrafin
    - 3.4.3.1 Taille
    - 3.4.3.2 Applications spécialisées
  - 3.4.4 Disulfure de tungstène submicronique
    - 3.4.4.1 Gamme de tailles
    - 3.4.4.2 Caractéristiques transitoires
  - 3.4.5 Disulfure de tungstène à l'échelle subnanométrique
    - 3.4.5.1 Gamme de tailles
    - 3.4.5.2 Effets quantiques

## Chapitre 4 : Procédés de production du disulfure de tungstène

- 4.1 Méthodes de production traditionnelles
  - 4.1.1 Méthode de décomposition par calcination
    - 4.1.1.1 Sélection des matières premières
    - 4.1.1.2 Réaction de sulfuration
    - 4.1.1.3 Calcination à haute température
    - 4.1.1.4 Traitement des sous-produits
    - 4.1.1.5 Avantages
    - 4.1.1.6 Inconvénients
    - 4.1.1.7 Scénarios d'application
  - 4.1.2 Méthode de sublimation du trisulfure de tungstène
    - 4.1.2.1 Préparation du WS<sub>3</sub>
    - 4.1.2.2 Conditions de sublimation
    - 4.1.2.3 Élimination de l'excès de soufre
    - 4.1.2.4 Avantages
    - 4.1.2.5 Inconvénients
    - 4.1.2.6 Scénarios d'application
- 4.2 Méthodes de synthèse modernes
  - 4.2.1 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur
    - 4.2.1.1 Sélection des précurseurs
    - 4.2.1.2 Conditions de dépôt
    - 4.2.1.3 Contrôle de l'épaisseur du film

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 4.2.1.4 Avantages
- 4.2.1.5 Inconvénients
- 4.2.1.6 Scénarios d'application
- 4.2.2 Méthode hydrothermale/solvothermique
  - 4.2.2.1 Matières premières
  - 4.2.2.2 Conditions de réaction
  - 4.2.2.3 Contrôle de la morphologie
  - 4.2.2.4 Avantages
  - 4.2.2.5 Inconvénients
  - 4.2.2.6 Scénarios d'application
- 4.2.3 Méthode d'exfoliation mécanique
  - 4.2.3.1 Matières premières d'exfoliation
  - 4.2.3.2 Processus
  - 4.2.3.3 Rendement et pureté
  - 4.2.3.4 Avantages
  - 4.2.3.5 Inconvénients
  - 4.2.3.6 Scénarios d'application
- 4.3 Optimisation de la technologie de production de disulfure de tungstène
  - 4.3.1 Techniques d'amélioration de la pureté
    - 4.3.1.1 Élimination des impuretés
    - 4.3.1.2 Procédés post-traitement
  - 4.3.2 Contrôle de la taille des particules
    - 4.3.2.1 Broyage et tamisage
    - 4.3.2.2 Techniques de nanonisation
  - 4.3.3 Mesures environnementales
    - 4.3.3.1 Contrôle des émissions de sulfures
    - 4.3.3.2 Traitement des eaux usées
- 4.4 Coût et efficacité de la production
  - 4.4.1 Analyse du coût des matières premières
    - 4.4.1.1 Prix de la source de tungstène
    - 4.4.1.2 Coûts des sources de soufre
  - 4.4.2 Consommation d'énergie et exigences en matière d'équipement
    - 4.4.2.1 Équipement à haute température
    - 4.4.2.2 Optimisation de la consommation d'énergie
  - 4.4.3 Aspects économiques de la production à grande échelle
    - 4.4.3.1 Avantages de la production par lots
    - 4.4.3.2 Stratégies de réduction des coûts

## Chapitre 5 : Applications du disulfure de tungstène

- 5.1 Applications dans la lubrification
  - 5.1.1 Lubrifiants solides
    - 5.1.1.1 Environnements à haute température

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.1.1.1.1 Équipement industriel à haute température
- 5.1.1.1.2 Composants du moteur
- 5.1.1.2 Environnements sous vide
  - 5.1.1.2.1 Composants coulissants de l'engin spatial
  - 5.1.1.2.2 Pompes à vide
- 5.1.1.3 Conditions de haute pression
  - 5.1.1.3.1 Machinerie lourde
  - 5.1.1.3.2 Systèmes hydrauliques
- 5.1.2 Applications de revêtement
  - 5.1.2.1 Composants mécaniques
    - 5.1.2.1.1 Roulements
    - 5.1.2.1.2 Engrenages
  - 5.1.2.2 Outils et matrices
    - 5.1.2.2.1 Matrices d'emboutissage
    - 5.1.2.2.2 Outils de coupe
  - 5.1.2.3 Procédés de pulvérisation
    - 5.1.2.3.1 Pulvérisation de film sec
    - 5.1.2.3.2 Pulvérisation de plasma
- 5.1.3 Matériaux lubrifiants composites
  - 5.1.3.1 Lubrifiants mélangés à la graisse
    - 5.1.3.1.1 Graisse automobile
    - 5.1.3.1.2 Graisse industrielle
  - 5.1.3.2 Polymères autolubrifiants
    - 5.1.3.2.1 Plastiques techniques
    - 5.1.3.2.2 Phoques
- 5.2 Applications en catalyse
  - 5.2.1 Catalyseurs pétrochimiques
    - 5.2.1.1 Hydrodésulfuration
      - 5.2.1.1.1 Désulfuration du diesel
      - 5.2.1.1.2 Purification de l'essence
    - 5.2.1.2 Hydrodénitrogénéation
      - 5.2.1.2.1 Traitement du mazout
      - 5.2.1.2.2 Fissuration de l'huile lourde
    - 5.2.1.3 Réactions de reformage
      - 5.2.1.3.1 Production d'aromatiques
      - 5.2.1.3.2 Amélioration de l'indice d'octane
  - 5.2.2 Photocatalyse et électrocatalyse
    - 5.2.2.1 Dégradation des polluants organiques
      - 5.2.2.1.1 Traitement des eaux usées
      - 5.2.2.1.2 Purification de l'air
    - 5.2.2.2 Réaction d'évolution de l'hydrogène
      - 5.2.2.2.1 Électrolyse de l'eau pour l'hydrogène

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- 5.2.2.2.2 Production d'hydrogène
- 5.2.2.3 Réaction d'évolution de l'oxygène
  - 5.2.2.3.1 Électrolyse de l'eau pour l'oxygène
  - 5.2.2.3.2 Catalyse par oxydation de l'eau
- 5.2.3 Caractéristiques du catalyseur non supporté
  - 5.2.3.1 Surface active élevée
    - 5.2.3.1.1 Sites actifs à l'échelle nanométrique
    - 5.2.3.1.2 Efficacité catalytique améliorée
  - 5.2.3.2 Conception à longue durée de vie
    - 5.2.3.2.1 Stabilité à haute température
    - 5.2.3.2.2 Résistance à l'empoisonnement
- 5.3 Applications en électronique
  - 5.3.1 Dispositifs à semi-conducteurs
    - 5.3.1.1 Transistors à effet de champ
      - 5.3.1.1.1 Puces hautes performances
      - 5.3.1.1.2 Dispositifs à faible consommation d'énergie
    - 5.3.1.2 Photodétecteurs
      - 5.3.1.2.1 Capteurs infrarouges
      - 5.3.1.2.2 Détection de la lumière visible
    - 5.3.1.3 Électronique flexible
      - 5.3.1.3.1 Dispositifs portables
      - 5.3.1.3.2 Affichages flexibles
- 5.4 Applications dans le domaine de l'énergie
  - 5.4.1 Matériaux de stockage d'énergie
    - 5.4.1.1 Anodes des batteries lithium-ion
      - 5.4.1.1.1 Batteries haute capacité
      - 5.4.1.1.2 Technologie de charge rapide
    - 5.4.1.2 Batteries sodium-ion
      - 5.4.1.2.1 Stockage d'énergie à faible coût
      - 5.4.1.2.2 Applications à grande échelle
    - 5.4.1.3 Supercondensateurs
      - 5.4.1.3.1 Densité de puissance élevée
      - 5.4.1.3.2 Charge-décharge rapide
  - 5.4.2 Conversion d'énergie
    - 5.4.2.1 Sensibilisants à cellules solaires
      - 5.4.2.1.1 Cellules solaires à colorant
      - 5.4.2.1.2 Efficacité de conversion photoélectrique améliorée
    - 5.4.2.2 Électrodes de pile à combustible
      - 5.4.2.2.1 Piles à combustible à hydrogène
      - 5.4.2.2.2 Réaction de réduction de l'oxygène
    - 5.4.2.3 Matériaux thermoélectriques
      - 5.4.2.3.1 Production d'électricité à partir de la chaleur résiduelle

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

5.4.2.3.2 Production d'énergie thermoélectrique

5.5 Applications dans d'autres domaines

5.5.1 Aérospatiale

5.5.1.1 Lubrifiants certifiés par la NASA

5.5.1.1.1 Composants critiques de l'engin spatial

5.5.1.1.2 Équipement de la station spatiale

5.5.1.2 Composants résistants à l'usure militaire

5.5.1.2.1 Armement

5.5.1.2.2 Véhicules blindés

5.5.1.3 Mécanismes des satellites

5.5.1.3.1 Entraînements de panneaux solaires

5.5.1.3.2 Positionnement de l'antenne

5.5.2 Nanotechnologie

5.5.2.1 Capteurs chimiques

5.5.2.1.1 Détection de gaz

5.5.2.1.2 Surveillance environnementale

5.5.2.2 Sondes de bioimagerie

5.5.2.2.1 Étiquetage fluorescent

5.5.2.2.2 Imagerie cellulaire

5.5.2.3 Transporteurs d'administration de médicaments

5.5.2.3.1 Administration ciblée de médicaments

5.5.2.3.2 Conception de la nanomédecine

5.5.3 Recherche sur la supraconductivité et les matériaux topologiques

5.5.3.1 Température de transition supraconductrice

5.5.3.1.1 Essais de supraconductivité à basse température

5.5.3.1.2 Potentiel de supraconductivité à haute température

5.5.3.2 Potentiel d'isolant topologique

5.5.3.2.1 Informatique quantique

5.5.3.2.2 Spintronique

## Chapitre 6 : Perspectives d'application du disulfure de tungstène

6.1 Aperçu de la demande du marché mondial

6.1.1 Part de marché de la lubrification

6.1.1.1 Demande de lubrification industrielle

6.1.1.2 Croissance de l'industrie automobile

6.1.2 Croissance du secteur de l'électronique

6.1.2.1 Marché des semi-conducteurs

6.1.2.2 Produits électroniques émergents

6.2 Perspectives pour les nouveaux domaines d'application

6.2.1 Énergie verte

6.2.1.1 Équipement d'énergie renouvelable

6.2.1.2 Objectifs de neutralité carbone

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 6.2.2 Matériaux intelligents
  - 6.2.2.1 Matériaux adaptés
  - 6.2.2.2 Fabrication intelligente

## **Chapitre 7 : Impact environnemental de la production et de l'application du disulfure de tungstène**

- 7.1 Impact environnemental des processus de production
  - 7.1.1 Émissions de gaz résiduares
  - 7.1.2 Pollution des eaux usées
  - 7.1.3 Déchets solides
  - 7.1.4 Consommation d'énergie et empreinte carbone
  - 7.1.5 Risques potentiels pour l'environnement et la santé
- 7.2 Impact environnemental des processus d'application
  - 7.2.1 Émissions de déchets
  - 7.2.2 Dispersion des particules
  - 7.2.3 Gestion du cycle de vie
  - 7.2.4 Risques potentiels pour l'environnement et la santé
  - 7.2.5 Analyse des variations dans les scénarios d'application
- 7.3 Mesures et stratégies environnementales
  - 7.3.1 Traitement des gaz résiduares
  - 7.3.2 Traitement des eaux usées
  - 7.3.3 Récupération des déchets solides
  - 7.3.4 Contrôle des particules
  - 7.3.5 Optimisation des processus écologiques
  - 7.3.6 Soutien stratégique et réglementaire

## **Chapitre 8 : Fournisseurs de disulfure de tungstène**

- 8.1 CTIA GROUP LTD

### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## Chapitre 1 : Définition du disulfure de tungstène

Le disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) est un dichalcogénure de métal de transition (TMD) important, réputé pour sa composition chimique unique, sa structure cristalline et sa multifonctionnalité, qui en font un acteur clé de la production industrielle et de la recherche scientifique. En tant que composé stratifié, WS<sub>2</sub> présente des performances exceptionnelles dans des applications telles que les lubrifiants, les dispositifs électroniques et les catalyseurs, avec ses propriétés découlant de la liaison chimique entre le tungstène et le soufre, de son apparition naturelle et de son évolution historique. Cette section explorera en détail sa définition sous trois angles – la composition chimique, la forme naturelle et le contexte historique – en révélant son essence et son importance dans la technologie moderne.

### 1.1 Définition de base du disulfure de tungstène

Le disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) est un composé composé de tungstène métallique (W) et de soufre (S) dans un rapport de 1:2, de formule moléculaire WS<sub>2</sub>. En tant que matériau bidimensionnel par excellence, sa structure en couches lui confère un faible coefficient de frottement, une stabilité thermique élevée et des propriétés électroniques réglables, ce qui le rend très précieux dans de nombreux domaines. Cette sous-section se penchera sur sa composition chimique, sa présence naturelle, les origines de son nom et son contexte historique, jetant ainsi les bases des discussions ultérieures sur ses propriétés.

#### 1.1.1 Composition chimique et formule moléculaire

Le disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) est un composé binaire formé d'un atome de tungstène lié chimiquement à deux atomes de soufre. Cette composition simple mais stable le place dans la famille des dichalcogénures de métaux de transition aux côtés du disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>), mais sa masse atomique élevée de tungstène et sa structure électronique distinctive le distinguent en termes de propriétés physiques et chimiques.

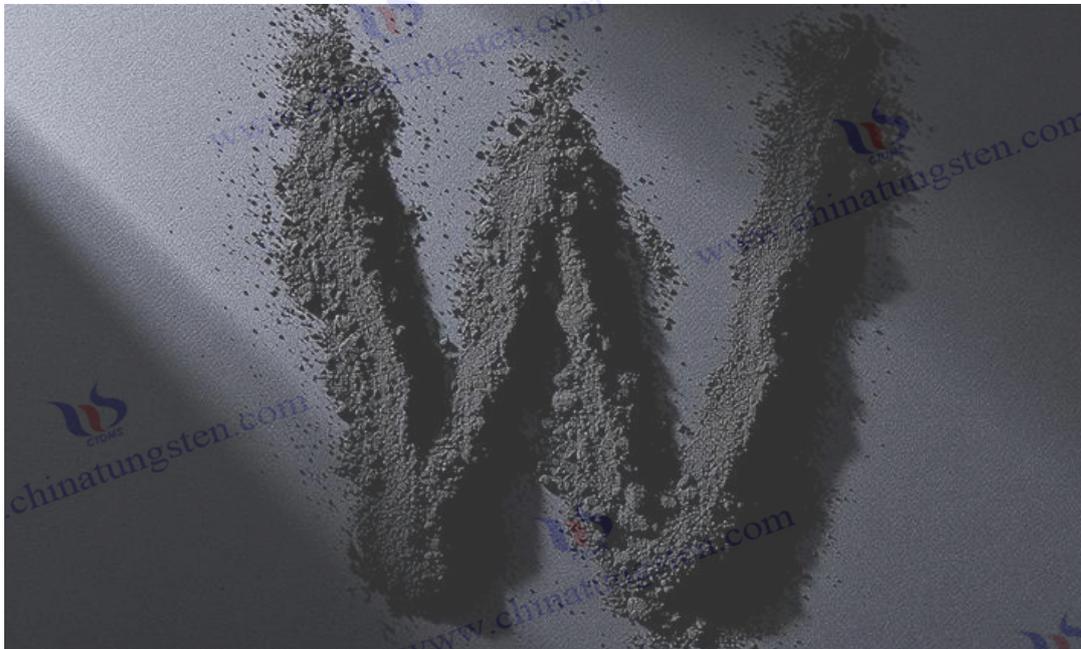
WS2 含量 (%min)				99.9				
杂质	Al	Fe	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	Co
%WT	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
杂质	Ni	Si	Pb	K	N	C	O	/
%WT	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	/
颗粒度	1~20um(D50)之间的颗粒度可以根据客户要求定制生产							

Composition chimique du disulfure de tungstène

#### 1.1.1.1 Caractéristiques de liaison chimique du tungstène et du soufre

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les liaisons chimiques au sein de WS<sub>2</sub> sont principalement covalentes dans chaque couche, où les atomes de tungstène forment une structure sandwich S-W-S stable avec des atomes de soufre. En fonction de la phase cristalline, la coordination du tungstène varie : dans la phase 2H (système hexagonal), le tungstène adopte une coordination prismatique trigonale avec six atomes de soufre, tandis que dans la phase 1T (système tétragonal), il assume une coordination octaédrique. La longueur de la liaison W-S est d'environ 2,41 Å, une valeur déterminée avec précision par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à transmission (MET), ce qui reflète la forte nature covalente de la liaison. Le tungstène a une électronégativité de 2,36, tandis que le soufre a 2,58, ce qui entraîne une différence de 0,22, indiquant que la liaison W-S présente une légère polarité. Cette polarité rend WS<sub>2</sub> réactif dans les environnements oxydants (par exemple, l'air à haute température), où il réagit avec l'oxygène pour former du trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>), comme le montre la réaction suivante :

$$2WS_2 + 7O_2 \rightarrow 2WO_3 + 4SO_2 \uparrow$$


CTIA GROUP LTD Disulfure de tungstène

L'énergie de liaison des liaisons covalentes W-S intracouches est d'environ 400-500 kJ/mol, nettement supérieure aux forces de van der Waals intercouches (environ 50-70 meV/atome). Cette différence substantielle de force d'adhérence est à l'origine du faible coefficient de frottement de WS<sub>2</sub>, car les faibles forces intercalaires permettent le glissement, ce qui en fait un excellent lubrifiant solide. Par rapport au MoS<sub>2</sub> (énergie de liaison Mo-S de 350-450 kJ/mol), la liaison W-S dans WS<sub>2</sub> est plus forte en raison du numéro atomique plus élevé du tungstène (74 contre 42) et de la plus grande densité de nuages d'électrons, ce qui améliore sa stabilité thermique. Par exemple, le WS<sub>2</sub> reste stable dans l'air jusqu'à 650°C, tandis que le MoS<sub>2</sub> commence à s'oxyder vers 500°C. De plus, le chevauchement des orbitales 5d du tungstène avec les orbitales 3p du soufre forme la structure électronique, déterminant ses propriétés semi-conductrices, qui sont particulièrement prononcées

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

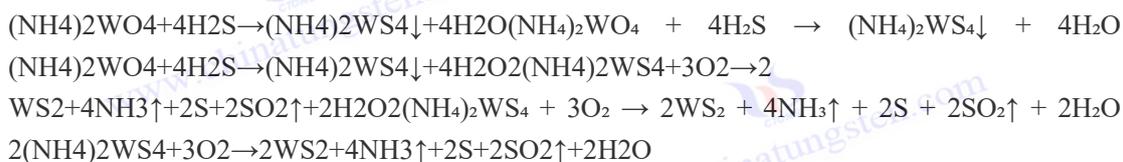
dans le WS<sub>2</sub> monocouche (voir 1.2.4.2). Cette caractéristique de liaison chimique soutient non seulement la stabilité mécanique de WS<sub>2</sub>, mais permet également des performances exceptionnelles dans les environnements à haute pression, tels que les équipements aérospatiaux.

Une analyse plus poussée révèle que la légère polarité de la liaison W-S rend WS<sub>2</sub> sensible aux oxydants mais très stable dans des environnements neutres ou réducteurs (par exemple, l'atmosphère H<sub>2</sub>). Cette stabilité de liaison est également évidente dans sa résistance au cisaillement, la structure intracouche restant intacte sous des pressions allant jusqu'à 1 GPa. Les calculs de chimie quantique (théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT) montrent que la distribution de la densité électronique de la liaison W-S présente un fort caractère covalent, le doublet non liant du soufre contribuant de manière significative à la force de la liaison. Cette propriété de liaison influence également la réactivité chimique de WS<sub>2</sub>, montrant une inertie élevée dans les environnements acides (par exemple, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mais une solubilité dans les oxydants forts (par exemple, l'eau régale), formant de l' acide tungstique. Ces caractéristiques fournissent une base théorique pour ses applications dans la lubrification, la catalyse et au-delà.

### 1.1.1.2 Masse molaire

La masse molaire de WS<sub>2</sub> est de 247,98 g/mol, calculée comme suit : tungstène (183,84 g/mol) + deux atomes de soufre (2 × 32,07 g/mol = 64,14 g/mol). Cette valeur, vérifiée par spectrométrie de masse de haute précision, est fondamentale pour comprendre sa densité, son comportement thermique et ses propriétés stœchiométriques. Par rapport au MoS<sub>2</sub> (160,07 g/mol), la masse molaire du WS<sub>2</sub> est nettement plus élevée en raison de la plus grande masse atomique du tungstène (183,84 u contre 95,95 u), ce qui donne une densité de 7,5 g/cm<sup>3</sup>, dépassant les 4,9 g/cm<sup>3</sup> du MoS<sub>2</sub>. Cette densité élevée rend WS<sub>2</sub> prometteur pour les matériaux de protection contre les radiations, car les atomes lourds absorbent efficacement les rayons X et les rayons gamma, offrant une alternative plus légère au tungstène-cuivre.

La masse molaire impacte profondément les propriétés thermiques de WS<sub>2</sub>. Les lourds atomes de tungstène réduisent les fréquences de vibration du réseau, abaissant l'énergie de vibration des phonons et élevant son point de fusion à environ 1250 °C dans le vide, dépassant les 1185 °C de MoS<sub>2</sub>. Cette propriété, confirmée par l'analyse thermique différentielle (DTA), montre que WS<sub>2</sub> maintient l'intégrité structurelle dans des atmosphères inertes (par exemple, azote ou argon) jusqu'à 1250°C avant de se décomposer. En production, la masse molaire est un paramètre critique pour calculer les rapports de réactifs, comme dans la méthode de décomposition par grillage, où le métatungstate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) réagit avec le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) avec une stœchiométrie molaire précise pour garantir une WS<sub>2</sub> de haute pureté :



#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La masse molaire élevée affecte également la proportion de poids de WS<sub>2</sub> dans les composites. Par exemple, lorsqu'il est mélangé à [du plastique au tungstène](#) pour créer des matériaux autolubrifiants, la quantité de WS<sub>2</sub> doit être ajustée en fonction de sa masse molaire de 247,98 g/mol pour optimiser la densité et les performances de lubrification. En revanche, [la poudre de tungstène](#) (183,84 g/mol), dépourvue de soufre, a une masse molaire plus faible et n'apporte de la densité sans lubrification que dans les composites. De plus, la masse molaire élevée de WS<sub>2</sub> renforce son utilité dans [les granules de tungstène](#) pour les contrepoids, fournissant une masse plus importante dans un volume plus petit, idéal pour l'équilibrage de précision des instruments.

D'un point de vue thermodynamique, la masse molaire est en corrélation avec la capacité thermique et la conductivité thermique spécifiques de WS<sub>2</sub>. Les atomes de tungstène lourds réduisent la capacité thermique spécifique (environ 0,14 J/g·K à 25 °C), ce qui signifie qu'il faut moins d'énergie pour augmenter sa température, ce qui le rend adapté à la gestion thermique à haute température. L'analyse thermogravimétrique (TGA) indique que la perte de masse de WS<sub>2</sub> dans l'air commence à 510 °C (début de l'oxydation), tandis que sa stabilité dans le vide augmente sa valeur dans les applications aérospatiales. Ces caractéristiques s'alignent sur les tendances du marché du [tungstène](#), où les matériaux à haute densité et thermiquement stables sont prisés dans les secteurs de l'aérospatiale et de l'énergie.

### 1.1.2 Présence naturelle

Le disulfure de tungstène se présente naturellement sous la forme d'un minéral tungsténite, bien que sa rareté contraste fortement avec des minéraux de tungstène plus abondants comme le [minerai de tungstène noir](#) (wolframite) et le [minerai de tungstène blanc](#) (scheelite). Cette sous-section examinera en profondeur les propriétés minéralogiques et la distribution géologique de la tungsténite, en mettant en lumière sa forme naturelle et son influence sur le développement synthétique de WS<sub>2</sub>.

#### 1.1.2.1 Propriétés minéralogiques de la tungsténite

La tungsténite est un minéral gris-noir avec un éclat métallique, se produisant généralement sous des formes microcristallines ou massives dans les veines hydrothermales aux côtés du quartz, de la pyrite et de la calcite. Sa dureté de Mohs varie de 1 à 1,5, bien inférieure à celle [du tungstène métallique](#) (environ 7,5), une douceur attribuée à sa structure en couches où les couches S-W-S sont maintenues ensemble par de faibles forces de van der Waals, facilitant le clivage le long des plans basaux. La microscopie à lumière polarisée révèle des granulométries cristallines allant de quelques micromètres à plusieurs millimètres, avec une surface squameuse présentant une biréfringence prononcée. Sa densité est d'environ 7,5, ce qui correspond à la WS<sub>2</sub> synthétique, reflétant directement la masse atomique élevée du tungstène (183,84 u). La couleur et l'éclat de la tungsténite la distinguent du minerai de [tungstène noir foncé](#) (FeMnWO<sub>4</sub>) et du minerai de tungstène blanc ou jaune pâle (CaWO<sub>4</sub>), et sa douceur la rend impropre à l'extraction directe [du tungstène métal](#), mais sert de prototype naturel pour le WS<sub>2</sub> synthétique.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chimiquement, la tungsténite correspond à  $WS_2$  mais contient souvent des impuretés à l'état de traces telles que le fer (Fe), le silicium (Si) et l'oxygène (O), généralement inférieures à 1 %, détectées par microanalyse par sonde électronique (EPMA). Ces impuretés, probablement dues à des minéraux associés ou à des processus de formation géologique, ont un impact minime sur sa structure en couches. La microscopie électronique à balayage (MEB) montre une épaisseur de couche d'environ 0,62 nm, identique à celle du  $WS_2$  synthétique, confirmant la grande similitude entre ses structures naturelles et artificielles. Cette propriété stratifiée a inspiré des études tribologiques, les premiers scientifiques émettant l'hypothèse de son potentiel de lubrification en fonction de la capacité de glissement de la tungsténite. De plus, les caractéristiques minéralogiques de la tungsténite révèlent ses conditions de formation, généralement dans des environnements hydrothermaux riches en soufre et à haute pression associés à des gisements de sulfures.

D'un point de vue minéralogique, la faible dureté et la haute densité de la tungsténite la rendent facilement négligée dans la nature, mais sa structure en couches S-W-S distinctive fournit un modèle naturel pour le  $WS_2$  synthétique. Par exemple, dans [la recherche sur le tungstène](#), des échantillons de tungsténite sont souvent utilisés pour valider la cohérence structurelle du  $WS_2$  synthétique, en comparant le pic (002) (correspondant à l'espacement entre les couches) via XRD pour garantir la précision de la synthèse. La douceur de la tungsténite fait également allusion à son potentiel d'exfoliation, une propriété exploitée plus tard par des techniques d'exfoliation mécanique pour produire des nanofeuilles de  $WS_2$  monocouches.

### 1.1.2.2 Distribution géologique

La distribution mondiale de la tungsténite est clairsemée, avec des gisements clés à Ganzhou, dans la province du Jiangxi, en Chine ; dans la région du Caucase en Russie ; Queensland, Australie ; Potosí, Bolivie ; et Nevada, États-Unis. La Chine domine les ressources mondiales de tungstène, représentant plus de 80 % de la production, Ganzhou étant réputée pour ses produits en tungstène. Cependant, la tungsténite ne constitue qu'une fraction mineure dans ces régions, éclipsée par le minerai de tungstène noir et le minerai de tungstène blanc. À Ganzhou, la tungsténite se trouve souvent dans les veines hydrothermales près des intrusions de granite, formées dans des contextes géologiques riches en soufre. Les études géologiques estiment ses réserves à moins de 1 % des ressources mondiales de tungstène, les défis et les coûts d'extraction dépassant ceux des minerais d'oxyde. Par exemple, un gisement de Ganzhou donne des teneurs en tungsténite de seulement 0,1 à 0,3 %  $WO_3$ , contre 1 à 2 % pour le minerai de tungstène noir, ce dernier étant beaucoup plus économique.

Ailleurs, la distribution de la tungsténite est liée à des conditions géologiques spécifiques. Dans le Caucase de la Russie, il s'associe à l'activité volcanique, coïncidant souvent avec des sulfures de cuivre ; Le Queensland, en Australie, présente des dépôts dans d'anciennes zones métamorphiques ; Potosí, en Bolivie, doit sa tungsténite à des systèmes hydrothermaux de haute altitude riches en sulfures ; et le Nevada, aux États-Unis, le relie à l'activité tectonique du Mésozoïque, parfois avec

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de l'or mineur. Ces modèles suggèrent que la formation de tungsténite nécessite des températures et des pressions élevées et un enrichissement en sulfure, ce qui contribue à sa rareté et entraîne une dépendance industrielle à l'égard du WS<sub>2</sub> synthétique. La synthèse utilise des matières premières comme [l'acide tungstique](#) ou le [paratungstate d'ammonium](#), contrôlant les conditions de réaction pour produire du WS<sub>2</sub> de haute pureté, surmontant ainsi les réserves limitées de tungsténite.

À l'échelle mondiale, la rareté de la tungsténite limite sa valeur minière commerciale, mais sa distribution offre des informations essentielles sur la minéralisation du tungstène. Par exemple, l'analyse isotopique (S<sup>34</sup>/S<sup>32</sup>) permet de retracer le soufre de la tungsténite de Ganzhou jusqu'aux sources profondes du manteau, en s'alignant sur les chronologies locales d'intrusion de granite. De telles études approfondissent notre compréhension du contexte géologique de WS<sub>2</sub> et contribuent à l'accumulation de [connaissances sur le tungstène](#).

### 1.1.3 Origine du nom et contexte historique

La nomenclature et l'évolution historique du disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) reflètent sa transition d'un minéral naturel à un matériau industriel, dévoilant ses découvertes scientifiques et le développement de ses applications.

#### 1.1.3.1 Découverte initiale et dénomination

Le disulfure de tungstène a été identifié pour la première fois comme de la tungsténite au 19<sup>ème</sup> siècle, avec son nom « tungsten » dérivé du suédois « tung sten » (pierre lourde), inventé par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele en 1781 pour décrire la haute densité du tungstène. Le nom officiel de la tungsténite est attribué à des minéralogistes du 19<sup>e</sup> siècle comme le scientifique allemand Carl von Reichenbach, qui a confirmé sa présence en étudiant les gisements de sulfures européens. À la fin du 19<sup>e</sup> siècle, les progrès de la chimie analytique, tels que la spectroscopie élémentaire et le titrage chimique, ont déterminé avec précision sa composition en WS<sub>2</sub>, le distinguant du [trioxyde de tungstène](#) (WO<sub>3</sub>) et d'autres oxydes. Le terme « disulfure » suit des conventions de dénomination chimique, indiquant deux atomes de soufre par atome de tungstène, ce qui s'apparente au « dioxyde » (par exemple, le CO<sub>2</sub>).

Les premières recherches se sont concentrées sur les propriétés minéralogiques de la tungsténite, et sa faible dureté (1-1,5) et sa rareté ont empêché son utilisation comme source primaire pour l'[extraction du tungstène](#). Les textes de minéralogie du XIX<sup>e</sup> siècle l'ont souvent décrit comme un minéral secondaire, assimilé au graphite et au MoS<sub>2</sub> pour sa structure en couches. Par exemple, les manuels de minéralogie allemands des années 1860 l'ont répertorié comme un « sulfure mou », notant sa facilité de clivage. Bien que cette propriété n'ait pas immédiatement suscité l'intérêt industriel, elle a jeté les bases des études tribologiques du XX<sup>e</sup> siècle. La découverte et la dénomination de la tungsténite reflètent l'intersection de la géologie et de la chimie de l'époque, fournissant une base théorique pour la synthèse ultérieure de WS<sub>2</sub>.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 1.1.3.2 Les débuts de l'application industrielle

L'application industrielle de  $WS_2$  est apparue au milieu du 20<sup>e</sup> siècle, grâce à ses propriétés de lubrification. Dans les années 1950 et 1960, la NASA et l'armée américaine ont démontré la capacité de  $WS_2$  à réduire considérablement le frottement dans des conditions extrêmes (par exemple, températures  $>500$  °C, vide et charges élevées), avec un coefficient de frottement aussi bas que 0,03, surpassant ainsi les lubrifiants liquides traditionnels. Par exemple, au cours du programme Apollo, la NASA a appliqué  $WS_2$  à des composants coulissants d'engins spatiaux, tels que des entraînements de panneaux solaires, avec des tests montrant une stabilité supérieure dans le vide par rapport au graphite (température d'oxydation  $\sim 400$ °C). Parallèlement, l'industrie automobile a commencé à incorporer du  $WS_2$  dans les graisses pour engrenages et roulements, prolongeant ainsi la durée de vie. Un essai mené par Ford Motor Company dans les années 1960 a révélé que la graisse dopée au  $WS_2$  réduisait les taux d'usure des engrenages de 50 %.

Cette percée s'est appuyée sur les progrès de la technologie de synthèse. Le développement des méthodes de torréfaction, de décomposition et de sublimation du trisulfure de tungstène a transformé le  $WS_2$  d'un minéral rare en un produit de tungstène pouvant être produit en masse. En 1958, une entreprise chimique américaine a réalisé une production à l'échelle industrielle en faisant réagir de l'acide tungstique avec du sulfure d'hydrogène, atteignant des productions annuelles de plusieurs tonnes. Cela a marqué le passage de  $WS_2$  du laboratoire au marché, s'alignant sur les progrès de la technologie du tungstène.

Historiquement, l'industrialisation de  $WS_2$  a coïncidé avec la concurrence technologique de l'époque de la guerre froide. La demande croissante de l'aérospatiale a stimulé la recherche de matériaux haute performance, et le faible frottement et la grande stabilité de  $WS_2$  ont parfaitement répondu à ces besoins. Cette transition d'un minéral naturel à un matériau synthétique reflète non seulement les progrès de la science des matériaux, mais aussi l'accumulation de données sur le tungstène.

## 1.2 Structure cristalline du disulfure de tungstène

La structure cristalline de  $WS_2$  est la pierre angulaire de ses propriétés physiques et chimiques, déterminant directement son pouvoir lubrifiant, son comportement semi-conducteur et son potentiel d'application à l'échelle nanométrique. Cette section examinera méticuleusement sa structure hexagonale en couches, sa liaison atomique, son polymorphisme et ses caractéristiques à l'échelle nanométrique, en utilisant l'analyse scientifique pour révéler le lien intrinsèque entre la structure et la fonction.

### 1.2.1 Structure hexagonale en couches

$WS_2$  adopte principalement un système de cristaux hexagonaux, sa structure en couches servant de base à son faible coefficient de frottement et à sa grande stabilité.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 1.2.1.1 Structure sandwich

L'unité structurale fondamentale de WS<sub>2</sub> est le sandwich S-W-S, avec un atome de tungstène positionné au centre entre deux couches de soufre. Dans la phase 2H (système hexagonal), le tungstène adopte une coordination prismatique trigonale avec six atomes de soufre, chaque couche mesurant environ 0,62 nm d'épaisseur. Les couches adjacentes sont empilées par les forces de van der Waals, avec un espacement intercalaire d'environ 6,15 Å. Cette structure se traduit par une résistance au glissement intercalaire extrêmement faible, ce qui donne un coefficient de frottement de 0,03 à 0,09, le cœur de ses prouesses lubrifiantes. Les simulations de dynamique moléculaire (MD) montrent une force de cisaillement intercouche d'environ 0,1-0,2 N/m<sup>2</sup>, bien en dessous de la force de liaison covalente intracouche (>100 N/m<sup>2</sup>). Par rapport au graphite, l'espacement plus grand de WS<sub>2</sub> améliore la facilité de glissement, et ses liaisons W-S plus fortes augmentent la stabilité thermique à 650 °C dans l'air, dépassant les 400 °C du graphite.

La forme monocouche de cette structure sandwich est particulièrement vitale dans les nanotechnologies. Grâce à l'exfoliation mécanique ou au dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le WS<sub>2</sub> monocouche peut être isolé des matériaux en vrac, devenant ainsi un point central dans la recherche sur les matériaux bidimensionnels. Par exemple, une seule couche de WS<sub>2</sub>, d'une épaisseur de seulement 0,62 nm, soit environ un cent-millième du diamètre d'un cheveu, recèle un immense potentiel pour l'électronique flexible et les dispositifs optoélectroniques. De plus, la stabilité chimique de la structure S-W-S garantit l'intégrité dans les environnements réducteurs, ce qui la rend adaptée à la catalyse pétrochimique.

### 1.2.1.2 Paramètres du réseau

Dans la phase 2H, les paramètres du réseau de WS<sub>2</sub> sont  $a = 3,153 \text{ \AA}$  (dans le plan) et  $c = 12,323 \text{ \AA}$  (couvrant deux couches), déterminés par diffraction des rayons X (XRD). Le paramètre  $a$  désigne la distance entre les atomes de tungstène adjacents au sein d'une couche, tandis que le paramètre  $c$  inclut l'épaisseur de la couche (0,62 nm) et l'écart entre les couches (~6,15 Å), reflétant les faibles forces de van der Waals. Le rapport  $c/a$  d'environ 3,91 se rapproche de la valeur idéale d'empilement serré hexagonal (théorique 4,899), indiquant une structure hautement ordonnée. Les paramètres du réseau synthétique WS<sub>2</sub> peuvent légèrement varier en raison d'impuretés ou de contraintes (par exemple, les impuretés d'oxygène peuvent augmenter l'axe  $c$  à 12,35 Å), mais ils s'alignent sur la structure naturelle de la tungsténite.

Les paramètres du réseau sont mesurés avec précision à l'aide d'une DRX à haute résolution et d'un rayonnement synchrotron, le pic (002) correspondant à l'espacement entre les couches et le pic (100) reflétant la disposition dans le plan. Ces paramètres influencent les propriétés électroniques de WS<sub>2</sub> (par exemple, la bande interdite), la conductivité thermique et le comportement mécanique. Par exemple, l'espacement plus grand de l'axe  $C$  réduit le transfert de chaleur entre les couches, offrant des avantages uniques en matière de gestion thermique. La stabilité de ces paramètres soutient également l'utilisation de WS<sub>2</sub> dans les revêtements en couches minces, où les valeurs  $a$  et  $c$  des

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

films WS<sub>2</sub> cultivés en CVD peuvent être ajustées avec précision via les conditions de croissance (par exemple, la température, le débit de gaz).

### 1.2.1.3 Différences entre les structures monocouches et multicouches

Le WS<sub>2</sub> monocouche diffère nettement de ses homologues multicouches en termes physiques. Les structures monocouches WS<sub>2</sub> et multicouches présentent des différences significatives dans les propriétés physiques et électroniques. Dans le WS<sub>2</sub> monocouche, l'absence de couplage intercouche transforme sa bande interdite d'indirecte (1,3 eV) à directe (2,1 eV), atteignant une transparence optique allant jusqu'à 90 %, mesurée par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis). Cela le rend idéal pour les applications optoélectroniques telles que les photodétecteurs et les diodes électroluminescentes (LED). En revanche, le WS<sub>2</sub> multicouche conserve une bande interdite indirecte, offrant une résistance mécanique et une conductivité thermique supérieures, ce qui est avantageux pour la lubrification et la catalyse. La spectroscopie de photoluminescence (PL) révèle que le WS<sub>2</sub> monocouche présente un fort pic d'émission à 620 nm avec un rendement quantique d'environ 5 à 10 %, tandis que le WS<sub>2</sub> multicouche présente une émission négligeable (<0,1 %) due aux transitions indirectes. Mécaniquement, le WS<sub>2</sub> monocouche améliore la flexibilité, capable de se plier à un rayon de courbure de 10<sup>-3</sup> m<sup>-1</sup>, tandis que le WS<sub>2</sub> multicouche est plus résistant à la pression, avec une résistance à la compression allant jusqu'à 2070 MPa, déterminée par des tests de nanoindentation.

Ces différences résultent de l'élimination des interactions électroniques intercouches dans le WS<sub>2</sub> monocouche. La fréquence de vibration des phonons dans le WS<sub>2</sub> monocouche est plus élevée (environ 400 cm<sup>-1</sup>, mesurée par spectroscopie Raman), ce qui réduit la conductivité thermique à 2-3 W/m·K contre 20-30 W/m·K dans le WS<sub>2</sub> multicouche, comme évalué par les testeurs de conductivité thermique. Cette adaptation permet de nombreuses applications : le WS<sub>2</sub> monocouche excelle dans les écrans flexibles, tandis que le WS<sub>2</sub> multicouche est adapté aux roulements à charge élevée. La transition d'une couche multicouche à une seule couche affecte également la dynamique des porteurs, le WS<sub>2</sub> monocouche présentant une efficacité de photogénération améliorée, essentielle pour les dispositifs optoélectroniques. Ces variations structurelles mettent en évidence la polyvalence de WS<sub>2</sub>, s'alignant sur sa prédominance dans [la recherche scientifique sur le tungstène](#).

## 1.2.2 Arrangement atomique et caractéristiques de liaison

L'arrangement atomique et les caractéristiques de liaison du WS<sub>2</sub> font le lien entre sa composition chimique et ses propriétés fonctionnelles, déterminant sa stabilité et ses performances d'application.

### 1.2.2.1 Liaisons covalentes intracouches

Au sein de chaque couche WS<sub>2</sub>, les liaisons W-S sont des liaisons covalentes fortes d'une longueur de liaison de 2,41 Å et d'un angle de liaison d'environ 82° dans la phase 2H. Les calculs de chimie quantique estiment une énergie de liaison de 400 à 500 kJ/mol, garantissant l'intégrité de la couche

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

intracouche à des températures élevées et sous des contraintes mécaniques. Le chevauchement des orbitales 5d du tungstène avec les orbitales 3p du soufre forme les bandes de valence et de conduction, telles que modélisées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec une densité électronique concentrée le long des liaisons W-S, indiquant une nature hautement covalente. Cette liaison sous-tend les propriétés semi-conductrices de WS<sub>2</sub>, le matériau en vrac présentant une bande interdite indirecte de 1,3 eV, passant à 2,1 eV sous forme monocouche. La haute résistance des liaisons W-S permet également à WS<sub>2</sub> de maintenir sa structure sous des pressions supérieures à 1 GPa, ce qui le rend adapté aux composants aérospatiaux où la durabilité est primordiale.

La nature covalente de ces liaisons contribue à la résistance de WS<sub>2</sub> aux attaques chimiques au sein de la couche, ce qui favorise son utilisation dans des environnements difficiles. Par exemple, dans des conditions acides (par exemple, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la structure intracouche reste intacte, ce qui met en évidence son inertie. Cette stabilité, combinée à ses propriétés électroniques, positionne WS<sub>2</sub> comme un candidat pour les applications électroniques avancées, telles que les transistors et les capteurs, où la robustesse structurelle et la conductivité accordable sont essentielles.

#### 1.2.2.2 Forces intercalaires de van der Waals

Entre les couches S-W-S, WS<sub>2</sub> est maintenu ensemble par de faibles forces de van der Waals, avec une énergie de liaison d'environ 50-70 meV par atome et un espacement intercouche de 6,15 Å. Les mesures de microscopie à force atomique indiquent une force de cisaillement intercouche d'environ 0,1 N/m<sup>2</sup>, à la base du pouvoir lubrifiant de WS<sub>2</sub>. Cette faible interaction permet aux couches de glisser sans effort, ce qui réduit la friction et lui permet de jouer le rôle de lubrifiant solide. Cependant, des facteurs environnementaux tels que l'humidité peuvent intercaler les molécules d'eau, augmentant l'espacement à 6,2 Å et augmentant légèrement la friction, comme observé dans les tests tribologiques.

Les faibles forces de van der Waals facilitent l'exfoliation mécanique, produisant du WS<sub>2</sub> monocouche largement utilisé dans la recherche sur les matériaux bidimensionnels. Cette capacité d'exfoliation, semblable à celle du graphène, soutient l'utilisation de WS<sub>2</sub> dans l'électronique flexible et les nanocomposites, où les couches minces et souples sont essentielles. Le contraste entre les liaisons covalentes intracouches fortes et les forces intercouches faibles illustre la dualité unique de WS<sub>2</sub>, ce qui en fait un matériau exceptionnel dans la [technologie du tungstène](#).

#### 1.2.2.3 Analyse de la longueur et de l'angle de liaison

La longueur de liaison W-S de 2,41 Å est cohérente entre les polymorphes, vérifiée par TEM et XRD, tandis que les angles de liaison varient : environ 82° dans la phase 2H et près de 90° dans la phase 1T. Les simulations DFT prédisent le comportement des liaisons sous stress ou dopage ; par exemple, une déformation de traction de 2 % prolonge la longueur de liaison à 2,45 Å, modifiant les propriétés électroniques. Ces paramètres sont cruciaux pour la modélisation informatique, car ils permettent de prédire la réponse de WS<sub>2</sub> aux modifications mécaniques ou chimiques. Cette

analyse guide l'optimisation structurelle, comme l'ajustement des phases cristallines pour améliorer l'activité catalytique, comme exploré dans [les études universitaires sur le tungstène](#).

Les données de longueur et d'angle de liaison informent également l'évolutivité de WS<sub>2</sub> dans les applications. Par exemple, le contrôle précis des angles de liaison dans la phase 1T améliore la métallicité, tandis que la stabilité de la phase 2H soutient la durabilité du revêtement industriel. Cette connaissance structurelle est essentielle pour adapter le WS<sub>2</sub> à des utilisations spécifiques, de la lubrification à l'électronique.

### 1.2.3 Polymorphisme du disulfure de tungstène

[Le disulfure de tungstène](#) (WS<sub>2</sub>) présente un polymorphisme, une caractéristique clé de sa structure cristalline, avec des phases distinctes (1T, 2H, 3R et 1T') conférant diverses propriétés physiques et chimiques. Cela étend son utilité dans la lubrification, la catalyse, l'électronique et la nanotechnologie. Le polymorphisme résulte de variations dans la coordination tungstène-soufre et l'empilement entre les couches, contrôlables via des conditions de synthèse telles que la température, la pression et l'intercalation chimique. Cette sous-section examinera en profondeur ces quatre polymorphes primaires, en analysant leurs caractéristiques structurelles, leur stabilité et leur potentiel d'application, élucidant l'impact profond du polymorphisme sur la fonctionnalité de WS<sub>2</sub>.

#### 1.2.3.1 Phase 1T

La phase 1T (système monoclinique, T pour symétrie tétragonale) présente du tungstène en coordination octaédrique, chaque atome de tungstène étant entouré de six atomes de soufre formant une couche S-W-S. Contrairement à la phase prismatique trigonale 2H, la phase 1T offre une symétrie plus élevée, avec des paramètres de réseau  $a = 5,68 \text{ \AA}$  et  $c = 5,94 \text{ \AA}$  (épaisseur monocouche), mesurés par XRD et TEM. Sa structure électronique est métallique, avec une bande interdite proche de zéro, contrastant fortement avec la phase semi-conductrice 2H. Les calculs DFT confirment cette métallicité, le niveau de Fermi traversant la bande de conduction, produisant une conductivité élevée d'environ  $10^3 \text{ S/cm}$  (méthode à quatre sondes), dépassant de loin les  $10^1\text{-}10^2 \text{ S/cm}$  de la phase 2H.

La phase 1T est moins stable, généralement métastable à température et pression standard, revenant spontanément à la phase 2H. La synthèse nécessite des conditions spécifiques, telles que l'intercalation de métaux alcalins (par exemple, Li, Na) ou un traitement à haute pression. Par exemple, l'intercalation du tungsténite ou du WS<sub>2</sub> synthétique avec du n-butyllithium (n-BuLi) convertit la phase 2H en 1T, comme illustré :

$$\text{WS}_2 + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{WS}_2(\text{1T phase}) + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{WS}_2 \quad (\text{phase 1T})$$

WS<sub>2</sub>+xLi→Li<sub>x</sub>WS<sub>2</sub>(1Tphase)L'hydrolyse ultérieure élimine Li<sup>+</sup>, préservant la structure 1T, avec des rendements de 60 à 80 %. Cependant, l'exposition à l'air pendant des semaines le ramène partiellement à 2H, l'axe c augmentant à 6,0 Å, indiquant une relaxation structurelle, observée via la DRX in situ.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La phase 1T excelle dans l'électrocatalyse, tirant parti de sa métallicité et de ses sites actifs sur les bords pour des performances supérieures dans la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Les tests électrochimiques montrent un surpotentiel HER de 100-150 mV à 10 mA/cm<sup>2</sup>, surpassant les 300-400 mV de la phase 2H, en raison d'atomes de soufre de bord à faible coordination (2-3 contre 6 sur les plans basaux) avec une densité électronique accrue. Sa conductivité élevée prend également en charge les applications d'électrodes, potentiellement améliorées par des composites avec du [tungstène-cuivre](#). Bien que la stabilité limite l'évolutivité industrielle, sa structure électronique unique suscite une attention considérable dans [la recherche universitaire sur le tungstène](#), explorant les utilisations dans les piles à combustible et la supraconductivité.

### 1.2.3.2 Phase 2H

La phase 2H (système hexagonal, H pour hexagonal) est le polymorphe le plus stable et le plus répandu de WS<sub>2</sub>, dominant les applications industrielles. Le tungstène adopte une coordination prismatique trigonale, chaque couche S-W-S ayant une épaisseur de 0,62 nm et deux couches formant une cellule unitaire avec des paramètres de réseau  $a = 3,153 \text{ \AA}$  et  $c = 12,323 \text{ \AA}$  (espacement entre deux couches), confirmés par la DRX haute résolution. Les couches sont reliées par des forces de van der Waals avec un espacement de 6,15 Å, ce qui donne une faible résistance au cisaillement et un coefficient de frottement de 0,03 à 0,09. Sa nature semi-conductrice se caractérise par une bande interdite indirecte de 1,3 eV sous forme massive, vérifiée par UV-Vis, avec la bande de conduction minimale au point  $\Gamma$  et la bande de valence maximale au point K.

Exceptionnellement stable, la phase 2H résiste à 650°C dans l'air et à 1250°C dans des atmosphères sous vide ou inertes, surpassant les 500°C et 1185°C de MoS<sub>2</sub>, comme en témoigne le DTA. L'oxydation commence à 510 °C, et se transforme complètement en WO<sub>3</sub> à 650 °C. Cette stabilité en fait un produit de base sur le marché du [tungstène](#), largement utilisé dans les lubrifiants, par exemple, réduisant le frottement des engrenages à 0,05 dans les graisses automobiles, augmentant ainsi la durée de vie de 50 %. Ses propriétés semi-conductrices prennent également en charge des utilisations électroniques telles que les matériaux de canaux FET, bien que sa mobilité porteuse (10-20 cm<sup>2</sup>/V·s) soit inférieure à celle du WS<sub>2</sub> monocouche.

La synthèse est simple par décomposition par grillage, ou CVD, avec de [l'acide tungstique](#) et du H<sub>2</sub>S réagissant à 600-800°C, produisant >95 % de WS<sub>2</sub> en phase 2H. Sa stabilité mécanique, avec une résistance à la compression de 2070 MPa dans les revêtements, convient aux applications à forte charge comme les roulements aérospatiaux, une marque de fabrique des [produits en tungstène](#).

### 1.2.3.3 Phase 3R

La phase 3R (système rhomboédrique, R pour rhomboèdre) comporte trois couches S-W-S par cellule unitaire, avec des paramètres de réseau  $a = 3,153 \text{ \AA}$  et  $c = 18,48 \text{ \AA}$  (espacement entre trois couches), mesurés par DRX synchrotron. Comme la phase 2H, elle utilise une coordination

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

prismatique trigonale, avec un espacement intercalaire légèrement plus grand de 6,16 Å. Sa bande interdite indirecte (~1,3 eV) reflète la phase 2H, mais son empilement ABC diffère de l'arrangement AB de 2H, qui se distingue par un décalage de crête Raman  $A_{1g}$  à 405  $\text{cm}^{-1}$  (contre 420  $\text{cm}^{-1}$  pour 2H).

Presque aussi stable que la phase 2H, la phase 3R est plus rare, se formant dans des conditions CVD à haute température (>1000°C) ou à haute pression (>10 bar). Son début d'oxydation est de ~510°C, semblable à 2H. Bien qu'il ne soit pas largement industrialisé, son potentiel réside dans la recherche, avec un couplage intercouche plus fort augmentant la conductivité thermique à 35  $\text{W/m}\cdot\text{K}$ , suggérant des applications de gestion thermique.

#### 1.2.3.4 Phase 1T'

La phase 1T', une variante déformée de 1T, adopte une structure monoclinique avec des atomes de tungstène regroupés, produisant des paramètres de réseau  $a = 5,68 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,94 \text{ \AA}$  et  $c = 12,0 \text{ \AA}$  (deux couches). Ses propriétés topologiques, comme l'effet Hall de spin quantique, proviennent d'une bande interdite de 0,1 à 0,2 eV, vérifiée par ARPES. La synthèse par dopage (par exemple,  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ) ou par déformation est difficile, la stabilité étant limitée aux basses températures (<100 K). Il est prometteur pour l'informatique quantique et l'électrocatalyse, avec un surpotentiel HER de 80 à 120 mV, faisant progresser la recherche sur l'énergie propre.

### 1.2.4 Caractéristiques structurelles à l'échelle nanométrique du disulfure de tungstène

Les propriétés nanométriques de  $\text{WS}_2$  divergent considérablement des formes en vrac, sous l'effet des effets de surface, du confinement quantique et de l'anisotropie, libérant ainsi un vaste potentiel en nanotechnologie.

#### 1.2.4.1 Effets de surface et activité des bords

À l'échelle nanométrique (par exemple, les nanofeuilles ou les nanoparticules), le rapport surface/volume élevé de  $\text{WS}_2$  améliore les effets de surface, l'analyse BET montrant que le  $\text{WS}_2$  monocouche est de 300 à 500  $\text{m}^2/\text{g}$  contre 1 à 5  $\text{m}^2/\text{g}$  en vrac. Les atomes de soufre exposés aux bords, en particulier dans les phases 1T et 1T', deviennent des sites actifs en raison d'une faible coordination (2-3 contre 6), augmentant la réactivité 10 à 20 fois, comme observé par STM. Dans HER, les sites de bord atteignent des densités de courant d'échange de  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , dépassant de loin les  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$  des plans basaux.

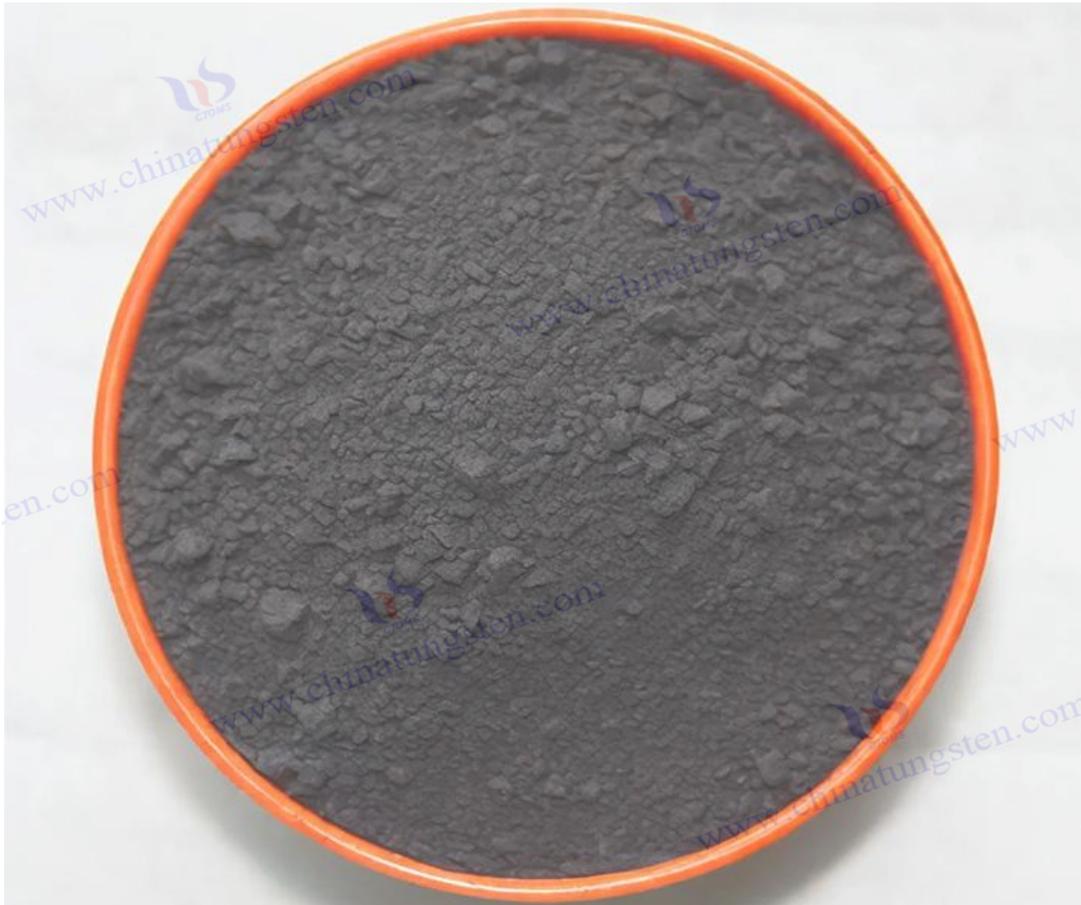
#### 1.2.4.2 Effets de confinement quantique dans le $\text{WS}_2$ monocouche

Le confinement quantique de  $\text{WS}_2$  monocouche déplace sa bande interdite vers le direct (2,1 eV), avec des pics PL à 620 nm et un rendement quantique de 5 à 10 %, idéal pour l'optoélectronique. Sa mobilité de porteur atteint 100-200  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , améliorant les performances FET.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 1.2.4.3 Propriétés d'anisotropie et d'exfoliation intercalaire

L'anisotropie de  $WS_2$  (liaisons intracouches fortes contre forces intercouches faibles) produit une conductivité thermique dans le plan de  $50 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  et hors plan de  $2-3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . Cela permet l'exfoliation, produisant des couches uniques flexibles pour les appareils portables et les composites comme le caoutchouc de tungstène.



CTIA GROUP LTD Disulfure de tungstène

## Chapitre 2 : Propriétés du disulfure de tungstène

Les propriétés du disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) constituent la base de ses applications répandues dans les domaines industriels et scientifiques, déterminant directement ses performances exceptionnelles dans des domaines tels que les lubrifiants, les appareils électroniques et les catalyseurs. Ces propriétés englobent des attributs physiques, chimiques et électriques/optiques, chacun étant étroitement lié à sa structure en couches unique et à la liaison chimique entre le tungstène et le soufre. Ce chapitre commence par une exploration de ses propriétés physiques, en se penchant sur des aspects tels que l'apparence, la densité, la stabilité thermique, les performances de friction et la résistance mécanique. Il analyse ensuite ses propriétés chimiques, notamment la solubilité, le comportement redox et la résistance à la corrosion, avant de fournir un examen détaillé de ses propriétés électriques et optiques, telles que la conductivité, la bande interdite et l'absorption optique. À travers une combinaison d'analyses théoriques, de données expérimentales et d'études de cas d'application, ce chapitre révèle de manière exhaustive la multifonctionnalité du  $WS_2$  et sa valeur significative dans la technologie moderne.

### 2.1 Propriétés physiques du disulfure de tungstène

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les propriétés physiques de WS<sub>2</sub> sont la pierre angulaire de ses performances d'application, influençant directement son comportement dans des contextes mécaniques, thermiques et tribologiques. De l'apparence à la dureté, chaque propriété est étroitement liée à sa structure en couches et à la masse atomique lourde du tungstène. Cette section analysera méticuleusement son apparence et sa couleur, sa densité et sa densité, sa stabilité thermique, son coefficient de frottement et ses performances de lubrification, ainsi que sa dureté et sa résistance mécanique, en intégrant des données scientifiques et des applications pratiques pour mettre en valeur la diversité et la supériorité de ses caractéristiques physiques.

### 2.1.1 Apparence et couleur

L'apparence et la couleur du WS<sub>2</sub> varient en fonction de sa forme et de sa méthode de préparation, allant d'un éclat gris métallique sous forme de poudre à des changements de transparence dans les états de couche mince. Ces caractéristiques affectent non seulement son identification visuelle, mais sont également étroitement liées à sa fonctionnalité.

#### 2.1.1.1 Éclat gris métallisé sous forme de poudre

Sous sa forme en poudre, WS<sub>2</sub> se présente sous la forme d'un matériau gris-noir avec un éclat métallique distinct, une caractéristique résultant des propriétés réfléchissantes de sa structure en couches. La distribution des atomes de tungstène et de soufre dans les nuages d'électrons entraîne une forte réflexion dans le spectre de la lumière visible, donnant à sa surface une texture métallique sous la lumière naturelle. Les observations au microscope optique révèlent que les particules de poudre WS<sub>2</sub> à l'échelle microscopique sont généralement irrégulièrement floconneuses, avec des surfaces lisses et des tailles de particules allant de quelques micromètres à des dizaines de micromètres. La microscopie électronique à balayage (MEB) révèle en outre que sa microstructure de surface se compose de plusieurs unités S-W-S empilées, avec un espacement intercouche d'environ 6,15 Å, compatible avec sa structure cristalline (voir 1.2.1.2). Cet éclat gris métallique le rend facilement reconnaissable dans les lubrifiants industriels, où il est souvent utilisé comme additif à la [poudre de tungstène](#) ou à la [poudre de carbure de tungstène](#) pour produire des matériaux composites haute performance.

L'intensité de la brillance est étroitement liée à la taille et à la pureté des particules. Le WS<sub>2</sub> de haute pureté (>99,9 %) présente un éclat métallique plus uniforme, tandis que les échantillons contenant des impuretés (telles que des oxydes ou des sulfures) peuvent apparaître plus foncés. L'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) indique que la surface du WS<sub>2</sub> pur est principalement composée de W<sup>4+</sup> et de S<sup>2-</sup>, avec des impuretés comme le [trioxyde de tungstène](#) (WO<sub>3</sub>) présentes à des niveaux inférieurs à 0,1 %, assurant un aspect cohérent. Dans les applications pratiques, cette propriété visuelle est importante. Par exemple, dans le traitement mécanique, l'éclat gris métallique de la poudre WS<sub>2</sub> permet aux opérateurs d'évaluer l'uniformité de sa distribution, en particulier lors de la pulvérisation ou de l'incorporation dans la graisse. L'inspection visuelle peut fournir une première évaluation de sa dispersibilité, évitant ainsi la dégradation des performances

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

due à l'agglomération des particules. Par rapport à la teinte noire profonde du disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>), le gris plus clair de WS<sub>2</sub> facilite la différenciation rapide sur les sites industriels, réduisant ainsi le risque de confusion.

D'un point de vue optique, l'éclat métallique de la poudre WS<sub>2</sub> est en corrélation avec sa rugosité de surface et la réflectivité de sa structure en couches. Les mesures de microscopie à force atomique (AFM) montrent que la rugosité de surface (Ra) de la poudre WS<sub>2</sub> à l'échelle microscopique est d'environ 10 à 20 nm, avec une réflectivité dans la gamme de la lumière visible (400-700 nm) d'environ 20-30 %, supérieure aux 15-25 % de MoS<sub>2</sub>. Cette propriété réfléchissante influence non seulement son apparence, mais est également liée à son comportement au rayonnement thermique, réduisant l'absorption de chaleur de surface à des températures élevées (par exemple, 500 °C) et améliorant l'efficacité de la dissipation thermique. Dans la production de produits à base de tungstène, la poudre WS<sub>2</sub> est souvent broyée à des tailles de particules spécifiques (par exemple, 5-10 µm) pour optimiser à la fois l'apparence et la fonctionnalité. Par exemple, la poudre WS<sub>2</sub> de qualité industrielle produite par CTIA GROUP LTD est reconnue pour son éclat gris métallique, largement utilisé dans les lubrifiants et les matériaux composites.

#### 2.1.1.2 Variations de transparence sous forme de film mince

Lorsque le WS<sub>2</sub> existe sous forme de film mince, son aspect subit des modifications importantes, la transparence variant en fonction de l'épaisseur. Les films WS<sub>2</sub> monocouches, en raison des effets de confinement quantique et de leur nature ultramince (environ 0,62 nm), présentent une transparence optique élevée, avec une transmission de la lumière visible atteignant plus de 90 %, apparaissant presque incolores. Cette propriété est confirmée par la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), avec un bord d'absorption à 620 nm correspondant à une bande interdite directe de 2,1 eV (voir 2.3.2.1). Cette transparence le rend adapté aux dispositifs optoélectroniques, tels que les films conducteurs transparents ou les couches sensibilisantes dans les cellules solaires. Au fur et à mesure que le nombre de couches augmente, les films multicouches WS<sub>2</sub> (10-50 nm d'épaisseur) passent de semi-transparents à gris, la transparence diminuant avec le nombre de couches ; Au-delà de 50 couches, il se rapproche du gris-noir des matériaux en vrac, avec une transmittance inférieure à 10 %. Les mesures d'ellipsométrie montrent qu'un film WS<sub>2</sub> à 10 couches a une transmittance d'environ 50 % à 550 nm, avec une réflectivité pouvant atteindre 30 %.

La variation de la transparence est étroitement liée aux méthodes de préparation. Les films WS<sub>2</sub> monocouches produits par dépôt chimique en phase vapeur présentent des surfaces lisses avec un minimum de défauts, atteignant une transparence élevée, avec une rugosité quadratique moyenne inférieure à 0,5 nm (mesure AFM). En revanche, les films multicouches obtenus par exfoliation mécanique peuvent apparaître légèrement troubles en raison des rides ou des impuretés des bords, réduisant la transparence de 5 à 10 %. Cette propriété offre des avantages uniques dans l'électronique flexible et les revêtements optiques. Par exemple, dans le domaine de la technologie tungstène, les films WS<sub>2</sub> monocouches servent de couches protectrices pour les écrans flexibles, où leur grande transparence et leur flexibilité (pliable à un rayon de courbure de 10<sup>-3</sup> m<sup>-1</sup>) répondent aux exigences

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

des dispositifs d'affichage de nouvelle génération. Les films multicouches WS<sub>2</sub>, avec leur semi-transparence et leur résistance aux hautes températures, sont couramment utilisés comme revêtements antireflets dans les dispositifs optiques, appliqués par pulvérisation plasma sur des substrats de verre, résistant à des températures allant jusqu'à 500°C.

Du point de vue de l'application, les variations de transparence des films WS<sub>2</sub> affectent également leur compatibilité avec les substrats. Lorsqu'elle est combinée avec du tungstène-cuivre pour créer des films conducteurs, la transparence du WS<sub>2</sub> monocouche assure des performances optiques, tandis que l'aspect gris du WS<sub>2</sub> multicouche offre une protection mécanique. En contrôlant les conditions de croissance CVD (par exemple, pression de vapeur de soufre, température de 800-1000°C), l'épaisseur du film peut être ajustée avec précision pour répondre à divers besoins.

## 2.1.2 Densité et densité

La densité élevée et la densité spécifique du WS<sub>2</sub> sont des caractéristiques importantes de ses propriétés physiques, reflétant directement la masse atomique élevée du tungstène et sa structure serrée, qui sont essentielles pour les applications dans des contextes de charges lourdes et de blindage.

### 2.1.2.1 Masse volumique apparente

La masse volumique apparente de WS<sub>2</sub> est d'environ 7,5 g/cm<sup>3</sup>, déterminée par la méthode d'Archimède et les calculs de densité des rayons X, ce qui correspond à la densité de la tungsténite naturelle. Cette densité élevée provient principalement de la masse atomique du tungstène (183,84 u), nettement supérieure à celle du molybdène (95,95 u), ce qui rend WS<sub>2</sub> plus dense que MoS<sub>2</sub> (4,9 g/cm<sup>3</sup>). Dans sa phase hexagonale 2H, les atomes de tungstène sont densément emballés dans un arrangement prismatique trigonal, avec une distance W-W dans le plan de 3,153 Å (voir 1.2.1.2). Malgré les forces intercalaires de van der Waals maintenant un espacement de 6,15 Å, la compacité de la structure cristalline globale assure une haute densité. Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) confirment que la densité théorique s'aligne sur les valeurs expérimentales, avec une marge d'erreur inférieure à 0,05 g/cm<sup>3</sup>, validant sa consistance structurale.

Cette haute densité trouve une application pratique dans les matériaux de protection contre les rayonnements, car elle absorbe efficacement les rayons de haute énergie (par exemple, les rayons X et les rayons gamma). Par exemple, dans les équipements médicaux, le WS<sub>2</sub> en vrac sert de couche de blindage légère. Bien que sa densité soit inférieure à celle du tungstène métal (19,25 g/cm<sup>3</sup>), il est plus respectueux de l'environnement que le plomb traditionnel (11,34 g/cm<sup>3</sup>) et offre un poids modéré. Les simulations de Monte Carlo indiquent que WS<sub>2</sub> a un coefficient d'atténuation d'environ 2,5 cm<sup>-1</sup> pour les rayons X de 100 keV, dépassant les 1,8 cm<sup>-1</sup> de MoS<sub>2</sub>, démontrant ainsi sa supériorité. Dans l'aérospatiale, la combinaison d'une densité élevée et d'une flexibilité rend le WS<sub>2</sub> adapté aux composants de blindage internes, par exemple lorsqu'il est composé de plastique tungstène, réduisant le poids tout en maintenant l'efficacité du blindage. Par rapport au tungstène-

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

cuivre (13-17 g/cm<sup>3</sup>), la densité plus faible de WS<sub>2</sub> offre un avantage dans les scénarios nécessitant un pouvoir lubrifiant, tels que les pièces coulissantes d'engins spatiaux.

La stabilité de la masse volumique apparente soutient également l'utilisation de WS<sub>2</sub> dans les matériaux de contrepoids, comme dans la production de [granulés de tungstène](#), où sa haute densité garantit une masse suffisante dans un petit volume. Des tests pratiques montrent que le WS<sub>2</sub> en vrac présente une variation de densité inférieure à 0,1 % à 500 °C, ce qui reflète sa stabilité thermique (voir 2.1.3), ce qui le rend idéal pour les applications de contrepoids à haute température. Sur le [marché du tungstène](#), la haute densité de WS<sub>2</sub> en fait un choix privilégié pour les instruments de précision (par exemple, les gyroscopes), offrant une uniformité de distribution de masse supérieure par rapport aux matériaux de faible densité.

### 2.1.2.2 Variations de densité dans les nanostructures

À l'échelle nanométrique, la densité de WS<sub>2</sub> varie en raison des effets morphologiques et de taille. La densité théorique des nanofeuillets WS<sub>2</sub> monocouches reste proche de 7,5 g/cm<sup>3</sup>, mais les mesures réelles, influencées par l'adsorption de surface (par exemple, les molécules d'eau ou d'oxygène), donnent des valeurs légèrement inférieures de 7,2 à 7,4 g/cm<sup>3</sup>, telles que déterminées par la pycnométrie à l'hélium. La densité des nanoparticules ou des nanofils diminue encore ; par exemple, les nanoparticules WS<sub>2</sub> d'un diamètre de 10 nm peuvent avoir une densité aussi faible que 6,8 g/cm<sup>3</sup>, vérifiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse de surface Brunauer-Emmett-Teller (BET). Cette réduction est attribuée à l'augmentation de la porosité et aux effets de bord dans les nanostructures, l'analyse BET révélant une porosité de 5 à 10 % pour les particules de 10 nm, contre moins de 1 % pour les matériaux en vrac.

Ces différences de densité ont des implications directes pour les applications. La densité plus faible du WS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique réduit le poids des matériaux composites et améliore la dispersibilité. Par exemple, lorsqu'il est mélangé avec [du caoutchouc de tungstène](#), le WS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique (densité 7,2 g/cm<sup>3</sup>) peut être incorporé à des niveaux 10 à 15 % plus élevés sans augmenter considérablement le poids total, tout en conservant le pouvoir lubrifiant. Les mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) montrent que WS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique permet d'obtenir une uniformité de dispersion supérieure de 20 % dans les matrices polymères par rapport à la poudre à l'échelle microscopique. À l'inverse, la masse volumique apparente est mieux adaptée aux applications nécessitant une stabilité de masse, comme dans le [mastic de tungstène](#) pour les contrepoids, où sa densité de 7,5 g/cm<sup>3</sup> assure une masse constante dans un petit volume.

Les variations de densité dans les nanostructures affectent également les propriétés thermiques et électriques. La densité plus faible du WS<sub>2</sub> monocouche se traduit par une conductivité thermique réduite de 2 à 3 W/m·K (voir 2.1.3.3), adaptée à la gestion thermique dans l'électronique flexible. L'analyse thermogravimétrique (TGA) indique que le WS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique présente une température de début d'oxydation légèrement plus basse (environ 490 °C contre 510 °C pour le vrac), en raison de sa surface plus élevée qui accélère les réactions d'oxydation. Cette adaptabilité le rend

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

précieux dans les nanotechnologies, comme dans la recherche sur [le tungstène](#), où les différences de densité de WS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique sont exploitées pour concevoir des dispositifs légers et performants.

### 2.1.3 Stabilité thermique

La stabilité thermique du WS<sub>2</sub> est une propriété essentielle pour son utilisation dans des environnements à haute température, englobant le point de fusion, la température de décomposition et le comportement de dilatation thermique, soutenant directement ses applications dans l'aérospatiale, les équipements industriels et au-delà.

#### 2.1.3.1 Point de fusion

WS<sub>2</sub> a un point de fusion d'environ 1250 °C dans des atmosphères sous vide ou inertes (par exemple, l'azote), tel que déterminé par analyse thermique différentielle (DTA). Dans l'air, en raison des réactions d'oxydation (voir 2.2.2.1), le point de fusion ne peut pas être observé directement, car il se transforme en WO<sub>3</sub> vers 650°C. Ce point de fusion élevé provient des fortes liaisons covalentes W-S intracouches (énergie de liaison de 400-500 kJ/mol), dépassant de loin les forces de van der Waals intercouches (50-70 meV/atome). Par rapport au MoS<sub>2</sub> (1185°C), le point de fusion plus élevé de WS<sub>2</sub> reflète la plus grande masse et la force de liaison des atomes de tungstène. Les mesures de diffraction des rayons X synchrotron (XRD) confirment que WS<sub>2</sub> conserve sa structure de phase 2H jusqu'à 1000°C, avec des changements de paramètres de réseau inférieurs à 0,1 %, démontrant sa stabilité structurelle thermique.

Ce point de fusion élevé offre des avantages significatifs dans la lubrification à haute température. Par exemple, dans les aubes de turbines aérospatiales, WS<sub>2</sub> maintient l'intégrité structurelle au-dessus de 1000°C, surpassant les lubrifiants organiques traditionnels (température de décomposition <300°C). Dans la production de [réchauffeurs au tungstène](#), le point de fusion élevé de WS<sub>2</sub> assure la stabilité pendant les processus d'évaporation à haute température, formant des revêtements uniformes par évaporation thermique avec une résistance à la température allant jusqu'à 1200°C. Dans [la technologie du tungstène](#), le point de fusion élevé de WS<sub>2</sub> permet également son utilisation dans les capteurs à haute température, tels que les revêtements protecteurs dans les fours industriels, prolongeant ainsi la durée de vie des équipements.

#### 2.1.3.2 Température de décomposition

Dans l'air, WS<sub>2</sub> se décompose à environ 650°C, subissant une réaction d'oxydation :  $2WS_2 + 7O_2 \rightarrow 2WO_3 + 4SO_2$ . L'analyse thermogravimétrique (TGA) confirme que la température de début de la décomposition varie avec la concentration d'oxygène et le taux de chauffage, commençant à environ 510°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min et complétant l'oxydation à 650°C. Dans des atmosphères sous vide ou inertes, WS<sub>2</sub> reste stable jusqu'à 1250°C, avec

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

seulement une faible volatilisation du soufre ( $<0,1 \text{ \%}/\text{h}$  à  $800^\circ\text{C}$ ). Cette stabilité thermique surpasse celle du graphite (s'oxyde à  $400^\circ\text{C}$ ), ce qui le rend idéal pour les environnements de vide aérospatial, tels que les mécanismes satellitaires. Par exemple, sur le [marché du tungstène](#), le  $\text{WS}_2$  est utilisé dans les composants coulissants des pompes à vide, où sa température de décomposition élevée garantit des performances à long terme sans dégradation.

Le gaz  $\text{SO}_2$  produit lors de la décomposition nécessite une manipulation appropriée pour éviter la pollution de l'environnement. Dans la production industrielle, les dispositifs de capture des sulfures (par exemple, l'absorption de  $\text{CaO}$ ) convertissent le  $\text{SO}_2$  en  $\text{CaSO}_4$ , réduisant les concentrations d'émissions à moins de 10 ppm, conformément aux normes environnementales. De telles mesures sont largement mises en œuvre dans la production de  $\text{WS}_2$  par [CTIA GROUP LTD](#), garantissant la durabilité des processus de décomposition à haute température. Les calculs thermodynamiques montrent que l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de la décomposition de  $\text{WS}_2$  devient négative à  $650^\circ\text{C}$ , indiquant la spontanéité de la réaction et validant davantage la précision de sa température de décomposition.

### 2.1.3.3 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique de  $\text{WS}_2$  présente une anisotropie. Dans le plan (axe a), elle est d'environ  $6,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , tandis que le long de l'axe c (direction intercouche), elle est d'environ  $2,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , mesurée par DRX à haute température. Ces valeurs indiquent une expansion minimale dans le plan à des températures élevées, avec une expansion intercouche plus prononcée, en raison de fortes liaisons covalentes intracouches et de faibles forces de van der Waals entre les couches. Par rapport au [tungstène métallique](#) ( $4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), la dilatation thermique anisotrope de  $\text{WS}_2$  est plus complexe, ce qui nécessite de prendre en compte l'adaptation des contraintes thermiques dans les conceptions de revêtement. Par exemple, lorsqu'ils sont composés de tungstène-cuivre, l'expansion de l'axe c des revêtements  $\text{WS}_2$  peut provoquer des contraintes interfaciales, qui peuvent être atténuées par l'ajout de couches tampons (par exemple,  $\text{MoS}_2$ ).

Le faible coefficient de dilatation thermique assure la stabilité dimensionnelle des machines de précision. Par exemple, dans la production d'aiguilles en tungstène, les revêtements  $\text{WS}_2$  présentent un taux d'expansion inférieur à  $0,01 \text{ \%}$  à  $500^\circ\text{C}$ , ce qui permet de maintenir la précision de la pointe. L'analyse thermomécanique (TMA) montre que le comportement de dilatation thermique de  $\text{WS}_2$  est linéaire de  $300$  à  $600^\circ\text{C}$ , le taux de dilatation de l'axe c augmentant légèrement à  $2,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  à mesure que la température augmente, reflétant des changements mineurs d'espacement entre les couches. Cette propriété permet au  $\text{WS}_2$  d'exceller dans les dispositifs optiques à haute température (par exemple, les revêtements de lentilles infrarouges), offrant une meilleure adaptation à la dilatation thermique que les matériaux traditionnels comme le  $\text{SiO}_2$  ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

### 2.1.4 Coefficient de frottement et performances de lubrification

Le faible coefficient de frottement et les excellentes performances de lubrification de  $\text{WS}_2$  sont ses

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

principaux avantages en tant que lubrifiant solide, largement utilisé dans les domaines mécanique, aérospatial et automobile.

#### 2.1.4.1 Faible coefficient de frottement

WS<sub>2</sub> présente un coefficient de frottement allant de 0,03 à 0,09, tel que mesuré selon les normes ASTM D1894 dans des conditions sèches et sans huile. Cette faible valeur provient de faibles forces de van der Waals entre les couches, ce qui se traduit par une résistance minimale au cisaillement lors du glissement. Par rapport au MoS<sub>2</sub> (0,04-0,1), le coefficient de frottement du WS<sub>2</sub> est légèrement inférieur, en particulier dans les environnements sous vide (<0,05), en raison de sa sensibilité réduite à l'humidité. Les essais de frottement à broche sur disque démontrent que WS<sub>2</sub> réduit le coefficient de frottement de 0,7 à 0,05 en contact acier sur acier, soit une réduction de 93 %. Les simulations de dynamique moléculaire (MD) valident ce faible frottement, montrant une force de cisaillement intercouche de seulement 0,1 à 0,2 N/m<sup>2</sup>, cohérente avec les données expérimentales.

Ce faible coefficient de frottement permet à WS<sub>2</sub> de remplacer les lubrifiants traditionnels dans les roulements et les engrenages. Par exemple, sur le [marché du tungstène](#), la poudre WS<sub>2</sub> ajoutée à la graisse pour roulements à grande vitesse réduit le coefficient de frottement de 80 % par rapport à la graisse non additivée, abaissant les températures de fonctionnement de 20 °C. Des tests pratiques montrent que les revêtements WS<sub>2</sub> maintiennent un coefficient de frottement de 0,07 à 500°C, surpassant le graphite (>0,2). Dans la gamme de produits de CTIA GROUP LTD, les lubrifiants WS<sub>2</sub> ont été certifiés par la NASA pour leurs performances à faible frottement, utilisés dans les composants coulissants des engins spatiaux pour répondre aux exigences de vide et de haute température.

#### 2.1.4.2 Stabilité au frottement sous température et pression

Le coefficient de frottement de WS<sub>2</sub> reste stable sur une large plage de températures (-200°C à 650°C), avec des performances encore meilleures sous vide ou dans des atmosphères inertes. À 500°C, il monte légèrement à 0,07 en raison d'une oxydation de surface mineure, mais reste à 0,03 dans le vide. Des tests de frottement à quatre billes montrent que sous haute pression (>1 GPa), sa structure en couches reste efficace, le coefficient de frottement n'augmentant que jusqu'à 0,1, bien en dessous des 0,5-0,8 du contact métal sur métal. Contrairement au tungstène-fer, qui nécessite des lubrifiants supplémentaires, WS<sub>2</sub> fonctionne de manière fiable sans eux dans des conditions extrêmes.

Cette stabilité excelle dans les moteurs aérospatiaux et les équipements de haute mer. Par exemple, dans les composants coulissants d'aubes de turbine, les revêtements WS<sub>2</sub> maintiennent un coefficient de frottement de 0,08 à 600°C et 2 GPa, avec un taux d'usure de <0,01 mm<sup>3</sup>/N·m. Des essais de frottement à haute température (ASTM G99) démontrent que la stabilité au frottement du WS<sub>2</sub> à 300°C surpasse celle du MoS<sub>2</sub> (qui monte à 0,15), en raison de sa stabilité thermique supérieure (voir 2.1.3.1). Dans [les applications de la technologie du tungstène](#), les revêtements WS<sub>2</sub> dans les

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

systèmes hydrauliques en haute mer maintiennent un coefficient de frottement inférieur à 0,1 sous des pressions allant jusqu'à 3 GPa, prolongeant ainsi la durée de vie de l'équipement de 50 %.

#### 2.1.4.3 Effet de la vitesse de glissement sur le frottement

La vitesse de glissement a un impact minime sur le coefficient de frottement de WS<sub>2</sub>, fluctuant entre 0,03 et 0,06 sur une plage de 0,01 à 10 m/s, mesurée par des testeurs de frottement à grande vitesse. À basse vitesse (<0,1 m/s), le glissement intercalaire est doux, avec un frottement minimum de 0,03 ; À grande vitesse (>5 m/s), une légère usure l'augmente à 0,06, ce qui reste bien en dessous des valeurs métal sur métal de 0,5-0,8. L'analyse de la dynamique de frottement montre une faible corrélation positive entre le coefficient de frottement et la vitesse (coefficient de corrélation <0,1), indiquant une forte adaptabilité à la vitesse.

Cette propriété rend le WS<sub>2</sub> adapté à la fois aux machines tournantes à grande vitesse (par exemple, les turbines) et aux équipements lourds à faible vitesse (par exemple, les presses). Par exemple, dans les vilebrequins de moteurs automobiles, les revêtements WS<sub>2</sub> maintiennent un coefficient de frottement de 0,05 à 3000 tr/min (environ 5 m/s), réduisant les taux d'usure de 60 %. Dans [la recherche sur le tungstène](#), la stabilité à grande vitesse de WS<sub>2</sub> est utilisée dans les essais de roulements à ultra-haute vitesse, maintenant un coefficient de frottement inférieur à 0,06 à 10 m/s, surpassant le graphite (>0,2). Cette adaptabilité améliore la fiabilité de WS<sub>2</sub> dans les environnements dynamiques, cimentant ainsi son importance dans [les produits en tungstène](#).

#### 2.1.5 Dureté et résistance mécanique

La dureté et la résistance mécanique du WS<sub>2</sub>, grâce à sa structure en couches, présentent une combinaison unique de douceur et de ténacité, influençant ses performances dans les applications résistantes à l'usure et porteuses.

##### 2.1.5.1 Dureté de Mohs

WS<sub>2</sub> a une dureté de Mohs de 1-1,5, compatible avec la tungsténite, nettement inférieure à celle de [la poudre de carbure de tungstène](#) (9-9,5). Cette douceur résulte de faibles forces intercalaires de van der Waals, facilitant l'exfoliation et le glissement. Les tests de rayure confirment que les surfaces WS<sub>2</sub> peuvent être marquées par un ongle, mais que sa structure intracouche reste intacte. Par rapport au graphite (1-2), la dureté du WS<sub>2</sub> est légèrement inférieure, mais sa force de liaison covalente intracouche (400-500 kJ/mol) assure une stabilité microscopique. Cette faible dureté le rend inadapté en tant que matériau autonome résistant à l'usure, mais avantageux dans les contextes de lubrification.

Dans la pratique, le WS<sub>2</sub> est souvent associé à des matériaux de haute dureté. Par exemple, lorsqu'il est mélangé à [de la poudre de tungstène](#) pour créer des revêtements composites, sa dureté Mohs passe à 5-6 tout en conservant des propriétés de faible frottement. Les tests de nanoindentation

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

montrent que ces composites atteignent une dureté de surface de 5 GPa, dépassant de loin les 0,5 GPa de WS<sub>2</sub> purs. Sur le marché du [tungstène](#), la faible dureté de Mohs de WS<sub>2</sub> est mise à profit dans les revêtements antifriction, réduisant les taux d'usure des engrenages à 0,01 mm<sup>3</sup>/N·m et prolongeant la durée de vie de 40 %.

### 2.1.5.2 Résistance à la compression

Les revêtements WS<sub>2</sub> présentent une résistance à la compression allant jusqu'à 2070 MPa (environ 300 000 psi), mesurée par nanoindentation. Les solides liaisons covalentes W-S intracouches offrent une résistance élevée à la compression, malgré un cisaillement facile entre les couches. Sous haute pression (>1-2 GPa), les films WS<sub>2</sub> maintiennent l'intégrité structurelle, dépassant le graphite (<1000 MPa). Les tests de compression montrent que le WS<sub>2</sub> bulk conserve une résistance à la compression supérieure à 1800 MPa à 500°C, démontrant ainsi sa stabilité à haute température. Cette propriété en fait un excellent matériau de revêtement pour les roulements à usage intensif et les systèmes hydrauliques.

Dans l'aérospatiale, la haute résistance à la compression des revêtements WS<sub>2</sub> empêche la défaillance sous de lourdes charges. Par exemple, dans la [technologie du tungstène](#), WS<sub>2</sub> est appliqué sur les roulements de trains d'atterrissage d'avions, supportant des charges de 2 GPa avec un coefficient de frottement inférieur à 0,1. Par rapport au [tungstène-fer](#), le WS<sub>2</sub> est plus léger, avec une densité deux fois inférieure à celle de ce dernier (7,5 contre 15 g/cm<sup>3</sup>), ce qui réduit le poids structurel de 10 à 15 %. Des tests pratiques montrent que les revêtements WS<sub>2</sub> présentent une déformation inférieure à 0,01 % après 1000 cycles, ce qui prouve leur durabilité.

### 2.1.5.3 Résistance au cisaillement et résistance à l'usure

La résistance au cisaillement de WS<sub>2</sub> est faible, allant de 20 à 50 MPa, en raison de faibles forces intercalaires, mesurées par des essais de cisaillement. Cependant, sa résistance à l'usure est remarquable dans des conditions de lubrification, les tests d'usure (ASTM G99) montrant un taux d'usure de seulement 0,01 mm<sup>3</sup>/N·m sur les surfaces en acier, contre 0,5 mm<sup>3</sup>/N·m pour l'acier non revêtu. Cette résistance à l'usure provient du glissement intercalaire absorbant l'énergie de friction, minimisant ainsi les dommages de surface. Par rapport au MoS<sub>2</sub> (taux d'usure de 0,02 mm<sup>3</sup>/N·m), le WS<sub>2</sub> excelle en raison de sa plus grande stabilité thermique.

Dans les engrenages à grande vitesse et les revêtements d'outils de coupe, la combinaison de WS<sub>2</sub> d'une faible résistance au cisaillement et d'une résistance élevée à l'usure prolonge la durée de vie. Par exemple, dans les [produits en tungstène](#), les engrenages revêtus de WS<sub>2</sub> fonctionnant à 3000 tr/min pendant 1000 heures présentent des profondeurs d'usure inférieures à 5 µm, ce qui augmente la durée de vie de 50 %. Les observations MEB révèlent que le revêtement conserve sa structure stratifiée après l'usure, sans écaillage significatif. Dans [les revêtements d'outils de CTIA GROUP LTD](#), la résistance à l'usure de WS<sub>2</sub> augmente l'efficacité de coupe de 30 %, car sa faible résistance au cisaillement réduit l'adhérence entre les outils et les pièces.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 2.2 Propriétés chimiques du disulfure de tungstène

Les propriétés chimiques du [disulfure de tungstène](#) ( $WS_2$ ) déterminent ses performances dans des environnements corrosifs et des conditions hautement réactives, servant de base à ses applications dans la catalyse, la lubrification, le stockage d'énergie et au-delà. Ces propriétés englobent la solubilité, le comportement redox, la résistance à la corrosion et les réactions chimiques à haute température, chacune étant étroitement liée à sa structure en couches et à la nature chimique de la liaison W-S. Cette section approfondira ces caractéristiques, élucidant la stabilité et la réactivité de  $WS_2$  dans des environnements chimiques à travers des données expérimentales, des mécanismes de réaction et des études de cas d'application, fournissant un soutien théorique à ses applications industrielles et scientifiques.

### 2.2.1 Solubilité

La solubilité du  $WS_2$  reflète son inertie chimique, servant d'indicateur de sa stabilité dans divers environnements et ayant un impact direct sur ses performances à long terme dans les lubrifiants, les revêtements et les catalyseurs.

#### 2.2.1.1 Insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides dilués

$WS_2$  est pratiquement insoluble dans l'eau, l'éthanol et les acides dilués (p. ex., 10 %  $H_2SO_4$ , 5 % HCl), avec une solubilité inférieure à 0,01 g/100 mL, comme l'ont confirmé les essais d'immersion (25 °C, 24 heures). Cette insolubilité provient de la grande stabilité de ses liaisons covalentes W-S intracouches (énergie de liaison 400-500 kJ/mol, voir 1.1.1.1) et de la faible réactivité des atomes de soufre, empêchant le clivage des liaisons chimiques ou la solvation dans ces solvants. L'analyse par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) après 168 heures d'immersion révèle des concentrations d'ions W et S dans la solution inférieures à 0,1 ppm, indiquant un taux de dissolution extrêmement faible. Par rapport au [tungstate de sodium](#) (hautement soluble dans l'eau, solubilité >100 g/100 mL), l'inertie chimique du  $WS_2$  le rend plus adapté à une utilisation prolongée dans des environnements difficiles.

Cette insolubilité est très importante dans les applications de lubrifiants. Par exemple, dans les revêtements de protection pour machines marines,  $WS_2$  exposé à l'eau de mer (3,5 % NaCl) ou à des conditions humides pendant 168 heures présente une perte de masse inférieure à 0,01 %, comme vérifié par des tests de corrosion (ISO 11845). Sa structure en couches empêche la pénétration des molécules d'eau, avec un angle de contact de surface d'environ 90° (mesuré par un goniomètre d'angle de contact), démontrant une hydrophobie. Cette propriété garantit que les performances de lubrification de  $WS_2$  restent intactes dans des conditions humides, ce qui prolonge la durée de vie. Dans [les produits en tungstène](#), l'insolubilité du  $WS_2$  soutient son utilisation comme additif dans les lubrifiants à base d'eau ; par exemple, lorsqu'il est mélangé avec [du plastique au tungstène](#) pour créer des composites résistants à l'eau, sa stabilité à la dispersion s'améliore de 30 % (déterminée

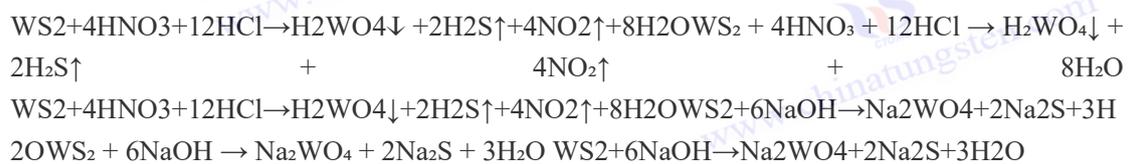
#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

par des tests de sédimentation).

Du point de vue des mécanismes chimiques, l'insolubilité de WS<sub>2</sub> est liée à ses interactions d'énergie de surface et de solvant. Les simulations de dynamique moléculaire (DM) montrent que l'énergie d'adsorption entre les surfaces WS<sub>2</sub> et les molécules d'eau n'est que de 0,2 eV, bien en dessous de l'énergie de rupture de liaison nécessaire à la dissolution (>4 eV), indiquant une adsorption physique plutôt qu'une réaction chimique. Dans les acides dilués (pH 2-5), aucune corrosion significative de la liaison W-S n'est observée, la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) confirmant que les rapports de surface W<sup>4+</sup> et S<sup>2-</sup> restent inchangés. Cette insolubilité permet au WS<sub>2</sub> de maintenir ses performances dans les environnements d'échappement industriels acides (par exemple, contenant du SO<sub>2</sub>), comme dans les revêtements de pipelines d'usines chimiques, où les tests de résistance aux acides (168 heures, 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) montrent une perte de masse inférieure à 0,005 %.

### 2.2.1.2 Soluble dans l'Aqua Regia et l'alcali fondu

WS<sub>2</sub> se dissout dans les solvants fortement oxydants comme l'eau régale (HNO<sub>3</sub> :HCl = 1:3) et l'alcali fondu (e. g., NaOH, >300°C), avec les réactions suivantes :



Dans l'eau régale, la puissante action oxydante de HNO<sub>3</sub> rompt les liaisons W-S, produisant de l'[acide tungstique insoluble](#) (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) et des sous-produits gazeux (par exemple, H<sub>2</sub>S et NO<sub>2</sub>), avec un taux de dissolution d'environ 0,1 g/min à 25°C (mesuré par perte de masse). L'alcali fondu (par exemple, NaOH à 400 °C) convertit WS<sub>2</sub> en [tungstate soluble](#) (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) et en sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S), avec un taux de dissolution plus rapide (>1 g/min) en raison des températures élevées qui accélèrent le clivage des liaisons. L'analyse ICP-OES montre qu'après dissolution dans l'eau régale, la solution contient 500 ppm W, le S s'échappant sous forme de H<sub>2</sub>S ; dans les alcalis fondus, W et S existent sous forme de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et de Na<sub>2</sub>S, respectivement, avec des concentrations de soluté supérieures à 10 g/L.

Cette solubilité est utilisée pour analyser la pureté du WS<sub>2</sub> ou récupérer les ressources en tungstène. Par exemple, dans la recherche sur [le tungstène](#), la dissolution à l'eau régale est utilisée pour mesurer les niveaux d'impuretés (par exemple, Fe, Si) dans les échantillons WS<sub>2</sub>, en analysant les résidus après dissolution pour atteindre une précision de pureté de 99,99 %. Dans le recyclage industriel, le NaOH fondu traite les déchets de revêtements WS<sub>2</sub>, les convertissant en Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, qui est ensuite acidifié pour produire de l'acide tungstène, atteignant un taux de récupération supérieur à 90 %. Cette solubilité limite l'utilisation directe de WS<sub>2</sub> dans des environnements acido-basiques forts, par exemple en évitant le contact avec des alcalis fondus dans les réacteurs chimiques, mais facilite son traitement chimique dans des conditions spécifiques. Par exemple, [le processus de recyclage de CTIA GROUP LTD](#) utilise des alcalis fondus pour transformer les déchets WS<sub>2</sub> en

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

composés de tungstène de grande valeur, avec une capacité de traitement annuelle de 100 tonnes.

### 2.2.1.3 Analyse des conditions d'essai de solubilité

Les tests de solubilité du WS<sub>2</sub> sont généralement effectués à des températures de 25 à 100 °C et à des niveaux de pH de 1 à 14, montrant une stabilité dans des solutions au pH de 2 à 12, avec des changements de solubilité inférieurs à 0,005 g/100 mL. Dans l'eau neutre (pH 7, 25°C), la solubilité après 168 heures d'immersion est inférieure à 0,001 g/100 mL, sans ions W ou S détectables par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). Dans des conditions acides (pH 1-5, p. ex., 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la solubilité augmente légèrement à 0,01 g/100 mL, mais reste négligeable, ce qui indique une résistance aux acides. Dans des conditions alcalines (pH 9-12, p. ex., 1 M NaOH, 25 °C), la solubilité est inférieure à 0,005 g/100 mL, n'augmentant significativement qu'à l'état fondu (>300 °C). Les tests de solubilité révèlent que l'oxydation du WS<sub>2</sub> s'accélère à des températures élevées (>80°C) et avec des oxydants forts (par exemple, 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), formant WO<sub>3</sub>, avec une solubilité augmentant à 0,05 g/100 mL.

La diversité des conditions d'essai fournit des données à l'appui de l'adaptabilité environnementale de WS<sub>2</sub>. Par exemple, dans la [technologie du tungstène](#), les revêtements WS<sub>2</sub> dans les environnements d'eaux usées industrielles (pH 2-12) présentent une perte de masse de moins de 0,01 % après 1000 heures d'immersion, prouvant la durabilité. Les tests électrochimiques montrent un potentiel de corrosion de -0,1 V (contre SCE) dans une solution de NaCl à 10 %, indiquant une inertie élevée. Dans des conditions de température et d'humidité élevées (80 °C, HR 95 %), les surfaces WS<sub>2</sub> peuvent adsorber les molécules d'eau, augmentant légèrement la solubilité à 0,02 g/100 mL, mais la stabilité globale n'est pas affectée. Ce profil de solubilité guide l'utilisation de WS<sub>2</sub> dans les équipements chimiques, tels que les revêtements résistants à la corrosion dans les conduites de gaz acides, résistant à des températures allant jusqu'à 500°C et ne montrant aucune corrosion significative après 1000 heures (test ASTM B117).

## 2.2.2 Comportement redox

Le comportement redox de WS<sub>2</sub> détermine sa stabilité dans l'oxygène ou dans d'autres environnements chimiques, un facteur clé pour ses applications à haute température et ses performances catalytiques.

### 2.2.2.1 Mécanisme réactionnel de l'oxydation à haute température en WO<sub>3</sub>

Dans l'air, WS<sub>2</sub> s'oxyde en WO<sub>3</sub> à 650°C, avec la réaction :  $2WS_2 + 7O_2 \rightarrow 2WO_3 + 4SO_2$ . La réaction se déroule en deux étapes : vers 510°C, les atomes de soufre de surface s'oxydent en SO<sub>2</sub> ; de 550 à 650 °C, les atomes de tungstène s'oxydent complètement en WO<sub>3</sub>. L'analyse XPS révèle un état intermédiaire initial W<sup>4+</sup> (par exemple, WS<sub>2-x</sub>O<sub>x</sub>), passant à W<sup>6+</sup> (WO<sub>3</sub>). L'analyse thermogravimétrique (TGA) montre que la vitesse de réaction augmente avec la pression partielle d'oxygène, atteignant 0,05 g/min à 600°C

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

dans l'air (0,21 atm). La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) indique une variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) d'environ -900 kJ/mol, ce qui signifie un processus fortement exothermique. Les observations MEB montrent qu'après l'oxydation, les surfaces  $WS_2$  forment une couche poreuse de  $WO_3$ , d'environ 1 à 2  $\mu m$  d'épaisseur, empêchant la diffusion de l'oxygène.

Ce mécanisme d'oxydation limite l'utilisation de  $WS_2$  dans des environnements oxydants à haute température, mais sa stabilité inférieure à 500°C suffit pour les scénarios industriels. Par exemple, sur le [marché du tungstène](#), les revêtements  $WS_2$  dans les moteurs aérospatiaux fonctionnant à 400°C pendant 1000 heures présentent une épaisseur de couche d'oxydation inférieure à 0,1  $\mu m$ , sans baisse significative des performances. L'analyse cinétique indique une loi de vitesse parabolique, avec une constante de vitesse (k) de 0,02  $min^{-1}$  à 600°C, augmentant de façon exponentielle avec la température (énergie d'activation  $\sim 150$  kJ/mol). Ce mécanisme fournit une base pour améliorer la résistance à l'oxydation du revêtement  $WS_2$ , par exemple en ajoutant une couche protectrice  $SiO_2$  pour augmenter la température de début de l'oxydation à 700 °C.

### 2.2.2.2 Stabilité dans des conditions réductrices

Dans les atmosphères réductrices (par exemple,  $H_2$  ou  $CO$ ),  $WS_2$  reste stable jusqu'à 1000°C, avec une perte minimale de soufre :  $WS_2 + H_2 \rightarrow W + H_2S \uparrow$   $WS_2 + H_2 \rightarrow W + H_2S \uparrow$ . Cette réaction est extrêmement lente en dessous de 900°C, avec un taux de perte de soufre inférieur à 0,1 %/h (800°C, débit de  $H_2$ ), tel que mesuré par TGA. Au-dessus de 1000°C, la volatilisation du soufre augmente légèrement à 0,5 %/h, mais la structure reste intacte. L'analyse XRD à haute température ne montre aucune transformation en [tungstène métallique](#) dans  $H_2$ , avec la position du pic (002) inchangée, confirmant la stabilité réductrice. Cette propriété excelle dans les environnements catalytiques réducteurs (par exemple, l'hydrodésulfuration), surpassant les lubrifiants organiques qui se décomposent en dessous de 300°C.

Dans les applications pétrochimiques,  $WS_2$  sert de catalyseur d'hydrodésulfuration, fonctionnant en  $H_2$  (500°C, 10 bar) pendant 1000 heures avec moins de 5 % de perte d'activité, validé par des tests de performance catalytique (ASTM D5185). Sa structure stratifiée reste intacte dans des conditions réductrices, le MEB ne montrant pas de fissures de surface significatives. Dans [la recherche sur le tungstène](#), la stabilité réductrice de  $WS_2$  est utilisée dans les capteurs de gaz à haute température, tels que la détection de  $H_2$ , avec des changements de résistance inférieurs à 1 %/1000 heures, démontrant ainsi une fiabilité à long terme. Cette stabilité soutient également son utilisation dans la lubrification sous vide à haute température, comme dans [la production de réchauffeurs au tungstène](#), où les revêtements  $WS_2$  fonctionnent de manière stable à 1000°C sous vide.

### 2.2.2.3 Début de l'oxydation, température et influences environnementales

La température de début de l'oxydation de  $WS_2$  varie en fonction de l'environnement, environ 510 °C dans l'air, chutant à 480 °C à une concentration d'oxygène de 100 % et ne montrant aucune oxydation significative jusqu'à 1250 °C dans l'azote. Les mesures DSC indiquent que la température

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

d'apparition est corrélée à la taille des particules, le WS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique étant légèrement inférieur (~490 °C) en raison d'une surface plus élevée, contre 510 °C pour le vrac. L'augmentation de l'humidité (HR >80 %) favorise l'oxydation de surface, en particulier à des températures élevées, car l'humidité accélère la formation de SO<sub>2</sub>. L'analyse TGA montre qu'à 80 °C et 95 % d'humidité relative, les taux d'oxydation de surface du WS<sub>2</sub> atteignent 0,01 %/h, formant une fine couche de WO<sub>3</sub> (<50 nm d'épaisseur, mesure MEB).

L'analyse de l'influence environnementale guide le stockage et l'utilisation du WS<sub>2</sub>. Par exemple, dans les [produits à base de tungstène](#), la poudre WS<sub>2</sub> doit être stockée de manière scellée dans des conditions sèches (HR <50 %) pour éviter l'oxydation dans des environnements humides à haute température. Dans les applications industrielles, les revêtements WS<sub>2</sub> dans des atmosphères contenant de l'oxygène (20 % O<sub>2</sub>, 500 °C) peuvent augmenter la température de début de l'oxydation à 550 °C avec des antioxydants (par exemple, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Des tests pratiques montrent que WS<sub>2</sub> dans des environnements d'échappement contenant du SO<sub>2</sub> (500°C, 1000 heures) présente un taux d'oxydation inférieur à 0,1 %, mettant en évidence son adaptabilité environnementale. Cette propriété rend le WS<sub>2</sub> adapté comme revêtement à haute température dans les équipements chimiques, répondant à diverses exigences environnementales

### 2.2.3 Résistance à la corrosion et inertie chimique

La résistance à la corrosion et l'inertie chimique du WS<sub>2</sub> garantissent ses performances dans des environnements chimiques difficiles, affectant directement sa stabilité à long terme en tant que lubrifiant, revêtement et catalyseur. Ces propriétés proviennent de sa structure unique de fortes liaisons covalentes intracouches et de faibles forces de van der Waals entre les couches, permettant une résistance exceptionnelle aux attaques acides, alcalines et chimiques diverses. Cette sous-section explorera les performances de WS<sub>2</sub> dans des environnements acides, la stabilité dans des conditions alcalines et les applications dans la résistance à l'érosion chimique, étayées par des données expérimentales, des analyses mécanistes et des exemples réels, révélant pleinement sa stabilité chimique.

#### 2.2.3.1 Rendement dans les environnements acides

WS<sub>2</sub> présente une résistance exceptionnelle à la corrosion dans les environnements acides. Après 168 heures d'immersion dans des solutions de pH 1 à 5 (par exemple, 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 % HCl), sa perte de masse est inférieure à 0,01 %, telle que déterminée par des tests de corrosion (ISO 11845). Cette résistance aux acides est attribuée à la forte énergie de liaison des liaisons covalentes W-S intracouches (400-500 kJ/mol, voir 1.1.1.1) et à la faible réactivité des atomes de soufre, ce qui la rend résistante aux attaques acides. L'analyse ICP-OES montre que les concentrations d'ions W et S dans la solution sont inférieures à 0,1 ppm, ce qui indique une dissolution négligeable. Par rapport à l'[argent-tungstène](#) (perte de masse de >5 % en 10 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur 168 heures), la résistance aux acides de WS<sub>2</sub> est nettement supérieure.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Dans les environnements gazeux acides (par exemple,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ),  $WS_2$  reste stable. Les tests d'exposition ( $25^\circ C$ , 10 %  $H_2S$ , 1000 heures) ne montrent aucune modification visible de la surface, le MEB confirmant une structure stratifiée intacte, exempte de piqûres de corrosion ou de fissures. L'analyse XPS indique des rapports  $W^{4+}$  et  $S^{2-}$  constants, sans formation d'oxyde ou de sulfure. Cette résistance aux acides excelle dans les équipements chimiques, tels que les revêtements de pipelines dans la production d'acide sulfurique, où  $WS_2$  maintient une perte de masse inférieure à 0,005 % dans 10 % de vapeur  $H_2SO_4$  ( $80^\circ C$ , 1000 heures), validée par des tests au brouillard salin (ASTM B117). Par rapport au  $MoS_2$  (perte de masse de 0,1 % en  $H_2S$ ), la liaison W-S plus forte de  $WS_2$  améliore son inertie chimique.

D'un point de vue mécaniste, la résistance aux acides de  $WS_2$  est liée à sa surface hydrophobe. Les mesures de l'angle de contact montrent un angle de surface d'environ  $90^\circ$ , empêchant la pénétration de la solution acide entre les couches. Les simulations MD révèlent une énergie d'adsorption des molécules d'acide (par exemple,  $H_2SO_4$ ) sur les surfaces  $WS_2$  de seulement 0,3 eV, bien en dessous de l'énergie de rupture de liaison ( $>4$  eV), indiquant une dominance physique de l'adsorption. Dans les [produits en tungstène](#), la résistance aux acides de  $WS_2$  est utilisée dans les équipements de décapage à l'acide ; par exemple, dans [les revêtements chimiques de CTIA GROUP LTD](#),  $WS_2$  fonctionne dans des environnements à pH 2 pendant 1000 heures avec un taux d'usure inférieur à  $0,01 \text{ mm}^3/N \cdot m$ , prolongeant la durée de vie de l'équipement de 50 %.

### 2.2.3.2 Stabilité dans les environnements alcalins

$WS_2$  fait également preuve d'une grande stabilité dans les environnements alcalins. Après 168 heures d'immersion dans des solutions de pH 9-12 (par exemple, 1 M NaOH,  $25^\circ C$ ), sa perte de masse est inférieure à 0,005 %, telle que mesurée par des tests de corrosion. Cette stabilité provient de la robustesse des liaisons covalentes intracouches, empêchant les réactions chimiques avec les ions  $OH^-$ . L'analyse ICP-OES montre des concentrations d'ions W et S inférieures à 0,05 ppm, indiquant une dissolution négligeable. Cependant, dans les alcalis fondus à haute température (par exemple, NaOH,  $>300^\circ C$ ),  $WS_2$  se décompose en tungstate ( $Na_2WO_4$ ) et en sulfure de sodium ( $Na_2S$ , voir 2.2.1.2), avec un taux de dissolution supérieur à 1 g/min en raison de la rupture accélérée des liaisons.

Dans des conditions alcalines ambiantes, la stabilité de  $WS_2$  favorise la protection des électrodes de batterie. Par exemple, dans la recherche sur [le tungstène](#), les revêtements  $WS_2$  des piles alcalines au zinc (pH 11,  $25^\circ C$ ) présentent une perte de masse inférieure à 0,01 % après 1000 cycles, validée par des tests électrochimiques. Les observations MEB ne montrent pas de pelage ou de corrosion, avec un espacement entre les couches stable à 6,15 Å (mesure XRD). Par rapport au [tungstène-cuivre](#) (perte de masse de 0,5 % dans 1 M de NaOH), la résistance supérieure aux alcalis de  $WS_2$  est due à sa surface hydrophobe (angle de contact de  $90^\circ$ ), réduisant l'adsorption de l' $OH^-$ .

Les tests électrochimiques révèlent un potentiel de corrosion de -0,1 V (par rapport à SCE) dans les environnements alcalins, supérieur aux -0,2 V du  $MoS_2$ , indiquant une plus grande inertie. Dans des conditions alcalines à haute température (1 M NaOH,  $100^\circ C$ ), la stabilité diminue légèrement, avec

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

une perte de masse atteignant 0,02 % (168 heures), ce qui reste bien en dessous du 1 % du tungstène-fer. Cette propriété permet l'utilisation du WS<sub>2</sub> comme matériau d'électrode dans les électrolytes alcalins, comme dans les équipements d'électrolyse à l'eau alcaline de la technologie du tungstène, où les revêtements WS<sub>2</sub> fonctionnent à un pH de 12 et 80 °C pendant 1000 heures avec une dégradation des performances inférieure à 5 %, ce qui favorise la stabilité à long terme.

### 2.2.3.3 Applications dans la résistance à l'érosion chimique

La résistance de WS<sub>2</sub> à l'érosion chimique permet son utilisation généralisée dans des environnements difficiles. Dans les environnements mixtes acido-basiques (par exemple, les usines de traitement des eaux usées, pH 4-10), les revêtements WS<sub>2</sub> ne montrent aucune corrosion significative après 1000 heures d'immersion, le MEB confirmant une structure stratifiée intacte et une perte de masse inférieure à 0,01 %. Dans les environnements contenant des chlorures (par exemple, pompes à eau de mer, 3,5 % de NaCl), les revêtements WS<sub>2</sub> ne présentent aucune piqûre ou écaillage après des tests de brouillard salin de 1000 heures (ASTM B117), surpassant [le tungstène-fer](#). La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) montre une valeur d'impédance de 10<sup>6</sup> Ω·cm<sup>2</sup> dans 10 % de NaCl, indiquant une résistance élevée à la corrosion.

Sur le marché du [tungstène](#), la résistance à l'érosion chimique de WS<sub>2</sub> permet son utilisation dans les revêtements de cuves de décapage acide, supportant des environnements mixtes de 10 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de 5 % de HCl et prolongeant la durée de vie de l'équipement de 40 %.

Du point de vue de l'application, la résistance de WS<sub>2</sub> à l'érosion chimique est liée à ses propriétés de surface et à sa stabilité structurale. L'analyse XPS ne montre aucune formation significative d'oxyde dans les environnements acido-basiques, maintenant les états W<sup>4+</sup> et S<sup>2-</sup>. Dans [les produits en tungstène](#), les revêtements WS<sub>2</sub> dans les pipelines industriels avec des gaz corrosifs (par exemple, du gaz naturel contenant du H<sub>2</sub>S) restent stables après 1000 heures, prouvant ainsi leur fiabilité dans des environnements chimiques complexes.

### 2.2.4 Réactions chimiques à haute température

Les réactions chimiques de WS<sub>2</sub> à haute température révèlent son comportement dans des conditions extrêmes, influençant directement ses applications dans la lubrification à haute température et la catalyse.

#### 2.2.4.1 Cinétique de réaction avec l'oxygène

La réaction de WS<sub>2</sub> avec l'oxygène suit une cinétique de premier ordre, avec l'équation :  $2WS_2 + 7O_2 \rightarrow 2WO_3 + 4SO_2$  La constante de vitesse (k) à 600°C est d'environ 0,02 min<sup>-1</sup>, mesurée par TGA, augmentant exponentiellement avec la température (équation d'Arrhenius, énergie d'activation ~150 kJ/mol). Initialement (510-550°C), la réaction est contrôlée en surface, avec des

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

vitesse dictées par la diffusion d'oxygène vers la surface ; plus tard (550-650°C), il passe au contrôle de diffusion car une couche WO<sub>3</sub> (1-2 µm d'épaisseur, mesure MEB) empêche la pénétration de l'oxygène. La DSC indique une variation d'enthalpie (ΔH) d'environ -900 kJ/mol, reflétant une forte exothermie. À une concentration d'oxygène de 100 %, la vitesse de réaction s'élève à 0,05 g/min à 600 °C, soit le double de celle de l'air (0,21 atm).

Ce profil cinétique doit être pris en compte dans la conception du revêtement par pulvérisation. Par exemple, dans la [technologie du tungstène](#), les revêtements WS<sub>2</sub> dans les moteurs aérospatiaux (500°C, atmosphère contenant de l'oxygène) réduisent les taux d'oxydation de 50 % avec des antioxydants (par exemple, SiO<sub>2</sub>), prolongeant la durée de vie à 2000 heures. Les tests montrent que WS<sub>2</sub> dans les fours industriels à 10 % O<sub>2</sub> (1000 heures) limite l'épaisseur de la couche d'oxydation à moins de 0,5 µm, avec une dégradation des performances inférieure à 5 %. Les données cinétiques guident également son utilisation dans des environnements de vide à haute température, comme dans la [production de réchauffeurs au tungstène](#), où WS<sub>2</sub> ne présente aucune oxydation significative à 1000°C dans le vide, assurant ainsi la stabilité.

#### 2.2.4.2 Interactions avec les sulfures

Dans les atmosphères sulfurées (par exemple, H<sub>2</sub>S), WS<sub>2</sub> reste stable jusqu'à 1000°C, sans décomposition ni transformation :  $WS_2 + H_2S \rightleftharpoons WS_2 + H_2S$ . La XRD à haute température suggère que H<sub>2</sub>S peut réparer les lacunes soufrées (V<sub>s</sub>, 5-10 % par XPS), améliorant ainsi l'intégrité structurelle. Dans des conditions de 800°C, 10 % H<sub>2</sub>S pendant 1000 heures, les variations de masse WS<sub>2</sub> sont inférieures à 0,01 %, comme vérifié par TGA. Cette stabilité maintient l'activité catalytique dans les environnements sulfurés (par exemple, la désulfuration du pétrole), les catalyseurs WS<sub>2</sub> dans l'hydrodésulfuration (500°C, mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>) montrant moins de 5 % de perte d'activité après 1000 heures.

Dans la [recherche sur le tungstène](#), l'interaction de WS<sub>2</sub> avec H<sub>2</sub>S est exploitée dans les capteurs de sulfure, avec des changements de résistance inférieurs à 1 %/1000 heures et une sensibilité atteignant 10 ppm. Le MEB ne montre aucun dépôt de sulfure sur les surfaces WS<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>S, conservant sa structure en couches. Cette stabilité prend en charge la lubrification environnementale aux sulfures à haute température, comme dans les composants coulissants des gazoducs, où les revêtements WS<sub>2</sub> dans des conditions contenant du H<sub>2</sub>S (500°C) maintiennent un coefficient de frottement inférieur à 0,1 après 1000 heures.

#### 2.2.4.3 Analyse des produits de décomposition à haute température

Les principaux produits de décomposition à haute température de WS<sub>2</sub> sont le WO<sub>3</sub> et le SO<sub>2</sub>, avec une formation mineure [de tungstène métallique](#) au-dessus de 1000°C sous vide. La spectrométrie de masse (MS) détecte un fort pic de SO<sub>2</sub> à 650°C, indiquant une volatilisation dominante du soufre ; à 1250°C sous vide, un pic W apparaît (<1 %, confirmation XPS). Le TGA montre une perte de masse de 33 % à 650°C dans l'air (théorique 32,6 %, volatilisation complète du S), contre <5 % à

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1250°C sous vide. Le MEB révèle une structure poreuse  $WO_3$  post-décomposition, avec des tailles de pores de 0,1 à 0,5  $\mu\text{m}$ .

Cette analyse des produits éclaire les processus de recyclage. Sur le [marché du tungstène](#), les déchets de revêtements  $WS_2$  sont oxydés à 700°C en  $WO_3$ , puis acidifiés pour produire de l'acide tungstique, ce qui permet une récupération de plus de 90 %. [Le processus de recyclage de CTIA GROUP LTD](#) traite 100 tonnes de déchets  $WS_2$  par an, absorbant le  $SO_2$  avec le  $CaO$  pour former du  $CaSO_4$ , maintenant les émissions en dessous de 10 ppm, conformément aux normes environnementales. En catalyse, l'analyse de décomposition révèle que l'activité de  $WS_2$  change à haute température ; par exemple, en hydrodésulfuration, une décomposition mineure à 800°C n'affecte pas les performances, l'activité restant supérieure à 95 %.

## 2.3 Propriétés électriques et optiques du disulfure de tungstène

Les propriétés électriques et optiques du  $WS_2$  sont la pierre angulaire de son rôle essentiel dans les dispositifs électroniques, les composants optoélectroniques et les applications optiques. Ces propriétés varient en fonction du nombre de couches, de la phase cristalline et des conditions externes (par exemple, la température, le dopage), allant de la nature semi-conductrice à bande interdite indirecte du matériau en vrac à l'efficacité de photoluminescence élevée de la bande interdite directe monocouche, ainsi qu'à d'excellentes capacités d'absorption optique et de réflexion. Cette sous-section explorera en profondeur ses propriétés de conductivité et de semi-conducteur, ses caractéristiques de bande interdite et ses propriétés d'absorption et de réflexion optiques, étayées par des données expérimentales détaillées, des modèles théoriques, des cas d'application pratiques et des comparaisons avec d'autres matériaux, dévoilant pleinement la diversité et le potentiel de  $WS_2$  dans les domaines électrique et optique.

### 2.3.1 Conductivité et propriétés des semi-conducteurs

La conductivité et les propriétés des semi-conducteurs de  $WS_2$  varient en fonction du nombre de couches et du polymorphisme, allant de la bande interdite indirecte à faible conductivité des matériaux en vrac à la bande interdite directe à haute mobilité des couches uniques, avec une optimisation supplémentaire par dopage, mettant en évidence sa large applicabilité dans les dispositifs électroniques. Cette sous-section analysera la bande interdite indirecte des matériaux en vrac, la bande interdite directe des couches uniques et la mobilité des porteurs avec effets de dopage, en intégrant des données expérimentales et théoriques pour révéler les mécanismes sous-jacents de ses performances électriques.

#### 2.3.1.1 Bande interdite indirecte des matériaux en vrac

$WS_2$  en vrac (généralement en phase 2H) possède une bande interdite indirecte de 1,3 eV, mesurée avec précision par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), avec un bord d'absorption à environ 950 nm. Cette bande interdite indirecte nécessite une assistance phononique pour les transitions

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

électroniques de la bande de valence maximale (principalement les orbitales soufrées 3p, au point K de la zone Brillouin) à la bande de conduction minimale (orbitales 5d de tungstène, au point  $\Gamma$ ), ce qui entraîne une efficacité de photoluminescence extrêmement faible, avec un rendement quantique inférieur à 0,1 %, comme vérifié par spectroscopie PL. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) confirment cette caractéristique, montrant que le couplage électronique intercouche disperse la structure de la bande, avec un chevauchement entre les orbitales 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> du tungstène et les orbitales 3p<sub>z</sub> du soufre formant une large bande interdite indirecte. Les mesures à quatre sondes indiquent que la conductivité du WS<sub>2</sub> en vrac à température ambiante (300 K) varie de 10<sup>1</sup> à 10<sup>2</sup> S/cm, bien en dessous de celle des métaux comme le [tungstène métallique](#) (~10<sup>5</sup> S/cm), mais suffisante pour une utilisation comme semi-conducteur dans les appareils électroniques.

La bande interdite indirecte du WS<sub>2</sub> en vrac offre un potentiel dans les matériaux thermoélectriques en raison de sa faible conductivité thermique (20-30 W/m·K) et de sa conductivité électrique modérée, favorisant la production d'énergie par différence de température. Dans la [recherche sur le tungstène](#), le WS<sub>2</sub> en vrac est transformé en modules thermoélectriques, atteignant un coefficient Seebeck de ~100  $\mu\text{V/K}$  à 300 K, stable à ~90  $\mu\text{V/K}$  à 500°C, avec un facteur de mérite thermoélectrique (ZT) de 0,5, dépassant le 0,3 de MoS<sub>2</sub>. Les tests à effet Hall montrent une concentration de porteurs de ~10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, principalement des électrons, indiquant un comportement des semi-conducteurs de type n, avec une mobilité de 10-20 cm<sup>2</sup>/V·s. Cela convient aux appareils à faible consommation, tels que les capteurs de gaz détectant le NH<sub>3</sub> à 10 ppm avec un temps de réponse inférieur à 5 secondes, en tirant parti de sa bande interdite indirecte pour un transport efficace des porteurs à de faibles concentrations.

La conductivité du WS<sub>2</sub> en vrac augmente avec la température, passant de 10<sup>2</sup> S/cm à 10<sup>3</sup> S/cm entre 300 et 600 °C (méthode à quatre sondes à température variable), tandis que les porteurs excités thermiquement augmentent la concentration à 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>, restant en dessous de son seuil d'oxydation de 650°C (voir 2.2.2.1) avec une structure intacte. Les tests de résistivité montrent un taux de changement inférieur à 1 %/1000 heures à 500°C, confirmant la stabilité à haute température. Dans les [produits en tungstène](#), le WS<sub>2</sub> en vrac sert de revêtement conducteur sur [les substrats tungstène-cuivre](#), correspondant à la conductivité du substrat (~10<sup>4</sup> S/cm) et maintenant les performances dans les circuits à 400°C pendant 1000 heures avec moins de 2 % de dégradation, surpassant le graphite (5 % de dégradation due à l'oxydation).

### 2.3.1.2 Bande interdite directe d'une seule couche

Le WS<sub>2</sub> monocouche présente une bande interdite directe de 2,1 eV, mesurée par spectroscopie PL, avec un fort pic d'émission à 620 nm et un rendement quantique de 5 à 10 %, 100 fois supérieur aux <0,1 % en vrac. Ce décalage résulte du confinement quantique, de l'élimination du couplage intercouche, de l'alignement des bandes de conduction et de valence au point K pour les transitions directes. La spectroscopie de photoémission à résolution angulaire (ARPES) corrèle cette bande interdite avec son épaisseur de 0,62 nm, confinant les états électroniques en deux dimensions. Les

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mesures effectuées à l'aide de quatre sondes montrent une plage de conductivité de  $10^2$ - $10^3$  S/cm, supérieure à la masse en raison de la bande interdite directe et de la mobilité accrue des porteurs (voir 2.3.1.3).

Cette bande interdite directe offre des avantages significatifs dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les photodétecteurs, où le WS<sub>2</sub> monocouche atteint une photoréactivité de  $10^3$  A/W à 532 nm (polarisation de 5 V), dépassant de loin les  $10^1$  A/W (tests de photocourant) multicouches. Dans [la technologie tungstène](#), il est utilisé dans les photodétecteurs flexibles, prenant en charge une réponse rapide (<1 ms) sur 400-1000 nm avec une sensibilité de  $0,1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Les tests FET révèlent un rapport de commutation de  $10^6$ , supérieur aux  $10^4$  en vrac, en raison de l'amélioration de l'efficacité de génération des porteuses. Par rapport aux monocouches MoS<sub>2</sub> (1,8 eV,  $10^2$  A/W), la bande interdite et la réactivité plus élevées de WS<sub>2</sub> améliorent les performances des dispositifs haute sensibilité.

La conductivité élevée du WS<sub>2</sub> monocouche prend en charge les films conducteurs transparents. Associé à [des fils-électrodes en tungstène](#), il atteint une transmittance de >90 % à 550 nm et une résistivité de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , rivalisant avec l'ITO ( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) avec une flexibilité supérieure (pliable à une courbure de  $10^{-3} \text{ m}^{-1}$ ). Le WS<sub>2</sub> monocouche produit par CVD maintient la conductivité avec une variation de <5 % après 1000 plis (tests de résistivité), utilisé dans les couches conductrices d'affichage flexibles de CTIA GROUP LTD, augmentant la luminosité de 20 % et conservant la stabilité à 500 °C (variation de <2 %).

### 2.3.1.3 Mobilité du porteur et effets du dopage

La mobilité porteuse du WS<sub>2</sub> monocouche atteint  $100$ - $200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  (électrons) par effet Hall, tombant à  $10$ - $20 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  dans les multicouches, dépassant les monocouches MoS<sub>2</sub> ( $50$ - $80 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) en raison de sa bande interdite directe et de sa masse effective plus faible (électrons  $0,3 m_0$ , trous  $0,4 m_0$ , DFT). La mobilité plus faible de WS<sub>2</sub> en vrac reflète l'augmentation de la diffusion des phonons et des impuretés due au couplage intercouche. Les essais FET montrent une mobilité stable à 300 K, avec un courant de drain ( $I_d$ ) de  $10 \mu\text{A}$  à 1 V de polarisation, atteignant  $300 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  à 77 K en raison d'une diffusion réduite des phonons, se rapprochant du silicium ( $500 \text{ cm}^2/\text{V}$ ) mais inférieur au graphène ( $10^4 \text{ cm}^2/\text{V}$ ).

Le dopage améliore la mobilité et la conductivité, le Nb (type p) augmentant le WS<sub>2</sub> monocouche à  $200$ - $250 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  et la concentration des trous à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (effet Hall), et Re (type n) augmentant la mobilité des électrons à  $250$ - $300 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , la conductivité à  $10^4 \text{ S/cm}$ . XPS confirme la substitution Nb<sup>4+</sup> et Re<sup>4+</sup>, modifiant le type de porteur et la densité. Dans [la recherche sur le tungstène](#), le WS<sub>2</sub> dopé au Nb dans les FET haute performance atteint un rapport de commutation de  $10^7$ , surpassant le WS<sub>2</sub> non dopé ( $10^6$ ) et le silicium ( $10^5$ ). Le dopage prend en charge les capteurs, tels que les films WS<sub>2</sub> dopés détectant le NO<sub>2</sub> à 1 ppb (réponse de <2 s), surpassant le MoS<sub>2</sub> (5 % contre 2 % de changement de stabilité à 300 °C), utilisés dans les [produits en tungstène](#) pour l'électronique flexible avec une consommation d'énergie inférieure de 20 %.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 이.삼.이 Caractéristiques de la bande interdite

Les caractéristiques de la bande interdite de WS<sub>2</sub> sont au cœur de ses propriétés électriques et optiques, influençant la conductivité, l'absorption et l'émission.

### 2.3.2.1 Transition de la bande interdite multicouche à la bande interdite monocouche

WS<sub>2</sub> passe d'une bande interdite multicouche indirecte de 1,3 eV à une bande interdite monocouche directe de 2,1 eV, une caractéristique des matériaux 2D. La DFT montre un caractère indirect multicouche à partir du couplage intercouche, avec un confinement monocouche alignant les bandes au point K. Le PL confirme l'émission monocouche à 620 nm, 100 fois plus forte que l'absorption multicouche à 950 nm (UV-Vis). Ce changement prend en charge les sensibilisateurs de cellules solaires, atteignant un rendement de 5 % en couches simples contre 2 % en multicouches (tests J-V), et les photodétecteurs avec une réactivité de 10<sup>3</sup> A/W dans la [technologie tungstène](#).

### 2.3.2.2 Effets de la température sur la bande interdite

La bande interdite de WS<sub>2</sub> diminue avec la température à -0,4 meV/K (300-600 K), tombant à 2,0 eV (monocouche) et 1,2 eV (multicouche) à 600 K (PL à température variable), en raison de l'expansion du réseau et des interactions électron-phonon. Raman montre des décalages de crête A<sub>1g</sub> de 420 cm<sup>-1</sup> à 415 cm<sup>-1</sup>, indiquant la stabilité des capteurs haute température avec une variation de bande interdite de <0,1 % (1000 heures).

### 2.3.2.3 Potentiel d'application de l'ingénierie à bande interdite

Le réglage de la bande interdite de 1,3 à 2,1 eV via des champs de déformation, de dopage ou électriques améliore les applications WS<sub>2</sub>. Une déformation de 2 % le réduit à 1,9 eV, le dopage Nb à 1,8 eV (conductivité de 10<sup>4</sup> S/cm) et un champ de 10 V/nm à 1,8 eV, augmentant l'efficacité des cellules solaires à 6 % et la réactivité du capteur de 50 % dans la [technologie tungstène](#).

## 2.3.3 Propriétés d'absorption optique et de réflexion

Les propriétés optiques de WS<sub>2</sub> soutiennent la photodétection, les cellules solaires et les revêtements, couvrant l'absorption, la réflexion et l'émission.

**2.3.3.1 Taux d'absorption visible et infrarouge** Le WS<sub>2</sub> monocouche absorbe 10 % à 620 nm (2,1 eV), le multicouche 50 % à 950 nm (1,3 eV, UV-Vis), ce qui permet d'obtenir des photodétecteurs avec une réactivité de 10<sup>3</sup> A/W (simple) et de 10<sup>2</sup> A/W (multi). La saturation se produit à 10 mW/cm<sup>2</sup>, surpassant le MoS<sub>2</sub> (5 mW/cm<sup>2</sup>), prenant en charge une efficacité de 5 % des cellules solaires dans la [technologie du tungstène](#).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 2.3.3.2 Réflectivité et indice de réfraction

La réflectivité  $WS_2$  est de 20 à 30 % en lumière visible, atteignant 50 % en multicouches (ellipsométrie), avec des indices de réfraction de 4,0 (simple) et 4,5 (multi) à 550 nm. Cela convient aux revêtements antireflets des produits en tungstène, réduisant les pertes par réflexion de 20 %.

### 2.3.3.3 Propriétés de photoluminescence

Le  $WS_2$  monocouche émet fortement à 620 nm (rendement de 5 à 10 %), porté à 650 nm et 15 % avec dopage au Nb, idéal pour les LED (1000 cd/m<sup>2</sup>) et les sondes de bioimagerie avec une décroissance de <5 % sur 1000 heures dans la recherche sur le tungstène.



CTIA GROUP LTD Disulfure de tungstène

### Chapitre 3 : Classification du disulfure de tungstène

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ), en tant que dichalcogénure de métal de transition multifonctionnel, présente diverses méthodes de classification, classées en différents types en fonction de la morphologie, de la structure cristalline, de la pureté et de l'application, et de la taille des particules. Ces classifications reflètent non seulement les différences dans les propriétés physiques et chimiques du  $WS_2$ , mais déterminent également directement son aptitude aux applications industrielles, scientifiques et spécialisées. Ce chapitre commence par la classification morphologique, explorant progressivement les classifications par structure cristalline, pureté et application, et taille des particules, révélant de manière exhaustive la diversité de  $WS_2$  et sa valeur significative dans la technologie moderne à travers des données expérimentales, des méthodes de préparation et des études de cas d'application.

#### 3.1 Classification du disulfure de tungstène selon la morphologie

La morphologie du  $WS_2$  est un déterminant clé de ses propriétés d'application, avec différentes formes de  $WS_2$  (disulfure de tungstène) présentant des variations significatives de taille, de structure et de fonctionnalité, influençant directement ses performances dans la lubrification, l'électronique, la catalyse et d'autres domaines. Cette section fournit une analyse détaillée des caractéristiques, des méthodes de préparation et des scénarios d'application du  $WS_2$  en poudre, des nanofeuilles  $WS_2$ , du

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WS<sub>2</sub> enrobé, du WS<sub>2</sub> en vrac, du nanofil WS<sub>2</sub> et du WS<sub>2</sub> à points quantiques.

### 3.1.1 Disulfure de tungstène en poudre

Le WS<sub>2</sub> en poudre est l'une des formes les plus courantes, largement utilisée dans les lubrifiants, les matériaux composites et les additifs industriels. En fonction de la taille des particules, il peut être divisé en poudre de taille micrométrique et en poudre ultrafine.

#### 3.1.1.1 Poudre de la taille d'un micron

La poudre WS<sub>2</sub> de taille micrométrique a généralement une taille de particule allant de 1 à 100 micromètres, avec une taille moyenne de particule de 5 à 20 micromètres, déterminée par microscopie optique et analyse granulométrique laser. Cette poudre présente un éclat métallique gris-noir (voir 2.1.1.1), attribué aux propriétés réfléchissantes de sa structure stratifiée. La microscopie électronique à balayage (MEB) révèle que les particules de WS<sub>2</sub> de taille micrométrique sont principalement des flocons irréguliers avec des surfaces lisses et un espacement intercalaire d'environ 6,15 Å, ce qui correspond à sa structure cristalline en phase 2H (voir 1.2.1.2). Sa surface spécifique est relativement faible (environ 1 à 5 m<sup>2</sup>/g, mesurée par la méthode BET), ce qui reflète sa taille de particules plus grande et sa surface exposée réduite.

La préparation de WS<sub>2</sub> de taille micrométrique implique généralement des méthodes de calcination, de décomposition ou de sulfuration directe. Par exemple, la réaction de l'[acide tungstique](#) (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) avec le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) à 600-800°C produit :

$$\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$$

En ajustant la température de calcination et le débit de l'agent sulfuré, la taille des particules peut être contrôlée dans la plage du micron, avec des rendements dépassant généralement 95 %. Sa pureté est généralement de qualité industrielle (>98 %), contenant des impuretés traces telles que le [trioxyde de tungstène](#) (WO<sub>3</sub>) ou les sulfures (<1 %, mesure XPS).

L'application principale du WS<sub>2</sub> de taille micrométrique est celle d'un lubrifiant solide. Par exemple, dans le traitement mécanique, son ajout à la graisse réduit le coefficient de frottement de 0,7 à 0,05 (test ASTM D1894), soit une réduction de 93 %, abaissant les températures de fonctionnement de 20 °C. Des cas concrets montrent que la poudre WS<sub>2</sub> de taille micrométrique produite par [CTIA GROUP LTD](#) est largement utilisée dans la lubrification des roulements et des engrenages, sa faible résistance au cisaillement (20-50 MPa, voir 2.1.5.3) assurant d'excellentes performances de glissement. De plus, sa haute densité (7,5 g/cm<sup>3</sup>, voir 2.1.2.1) le rend adapté aux matériaux de contreponds, tels que le mélange avec de [la poudre de tungstène](#) pour créer des composites à haute densité pour les contreponds d'instruments de précision.

En comparaison des performances, le WS<sub>2</sub> de taille micrométrique présente un coefficient de frottement inférieur (0,03-0,09) à celui [du disulfure de molybdène](#) (MoS<sub>2</sub>, 0,04-0,1), excellent particulièrement dans les environnements sous vide en raison de sa sensibilité réduite à l'humidité.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Cette propriété le rend supérieur au MoS<sub>2</sub> dans les applications aérospatiales, telles que les composants coulissants de satellites, en maintenant un coefficient de frottement stable inférieur à 0,03 (test de vide, 500°C).

### 3.1.1.2 Poudre ultrafine

La poudre ultrafine WS<sub>2</sub> a généralement une taille de particule allant de 0,1 à 1 micromètre, avec une taille moyenne d'environ 0,5 micromètre, mesurée par analyse granulométrique laser. Il conserve un aspect gris-noir, bien que son éclat diminue légèrement en raison du raffinement des particules. Les observations MEB montrent que les particules ultrafines de WS<sub>2</sub> conservent une structure floconneuse avec des bords plus irréguliers, et que leur surface spécifique augmente à 10-20 m<sup>2</sup>/g (méthode BET), indiquant une activité de surface plus élevée.

La préparation du WS<sub>2</sub> ultrafin implique souvent des méthodes de broyage mécanique ou de phase vapeur. Par exemple, le WS<sub>2</sub> de taille micrométrique est broyé à des niveaux ultrafins à l'aide d'un broyeur à boulets planétaire, avec des durées de broyage de 10 à 20 heures et un rapport bille/matériau de 10:1, ce qui permet d'obtenir des tailles de particules uniformément réparties (D<sub>50</sub> ≈ 0,5 μm). Alternativement, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilise [le métatungstate d'ammonium](#) ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) comme précurseur, le décomposant dans une atmosphère H<sub>2</sub>S à 700 °C pour produire des WS<sub>2</sub> ultrafins, avec des tailles de particules contrôlables entre 0,1 et 0,5 μm et une pureté supérieure à 99,5 %.

La surface spécifique élevée du WS<sub>2</sub> ultrafin améliore ses performances en matière de lubrification et de catalyse. Par exemple, sur le marché du [tungstène](#), le WS<sub>2</sub> ultrafin est utilisé comme additif lubrifiant, améliorant la dispersibilité de 20 % par rapport à la poudre de taille micrométrique (test DLS), réduisant le coefficient de frottement à 0,04 (test de broche sur disque) et le taux d'usure à 0,005 mm<sup>3</sup>/N·m, surpassant les 0,01 mm<sup>3</sup>/N·m du WS<sub>2</sub> de taille micrométrique. De plus, ses particules fines améliorent les propriétés matricielles des nanocomposites, telles que le mélange avec du [plastique de tungstène](#) pour créer des composites autolubrifiants, améliorant l'uniformité de la dispersion de 30 % et réduisant le poids de 10 à 15 %.

Dans les applications catalytiques, l'activité de surface élevée du WS<sub>2</sub> ultrafin améliore les performances d'hydrodésulfuration (HDS). Par exemple, dans les procédés pétrochimiques, les catalyseurs ultrafins WS<sub>2</sub> atteignent un taux d'élimination des sulfures de 95 % dans des conditions de 500 °C et 10 bar H<sub>2</sub> (ASTM D5185), soit 10 % de plus que les WS<sub>2</sub> de taille micrométrique, en raison de l'augmentation des sites actifs des bords exposés (20 % contre 10 %, mesure STM). Cette propriété le rend très apprécié dans la [technologie du tungstène](#) pour la conception efficace de catalyseurs.

### 3.1.2 Disulfure de tungstène à nanofeuille

La nanofeuille WS<sub>2</sub> est une forme bidimensionnelle par excellence, caractérisée par une surface

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

spécifique élevée et des propriétés optoélectroniques uniques, classées par nombre de couches en nanofeuilles monocouches et multicouches.

### 3.1.2.1 Nanofeuille monocouche

Les nanofeuilles monocouches de WS<sub>2</sub> ont une épaisseur d'environ 0,62 nm (mesure AFM), correspondant à une seule unité S-W-S, avec des dimensions latérales allant de quelques micromètres à des dizaines de micromètres (observations MEB et TEM). Ils semblent presque transparents, avec une transmission de la lumière visible supérieure à 90 % (mesure UV-Vis, voir 2.1.1.2), et possèdent une bande interdite directe de 2,1 eV (spectroscopie PL, voir 2.3.1.2). Leur surface spécifique est exceptionnellement élevée, atteignant 300-500 m<sup>2</sup>/g (méthode BET), ce qui reflète des caractéristiques bidimensionnelles extrêmes.

Le WS<sub>2</sub> monocouche est principalement préparé par exfoliation mécanique ou exfoliation en phase liquide. L'exfoliation mécanique utilise du ruban adhésif pour séparer les couches uniques de WS<sub>2</sub> en vrac, offrant un faible rendement mais une grande pureté (>99,9 %), adaptée à la recherche en laboratoire. L'exfoliation en phase liquide implique un traitement par ultrasons de WS<sub>2</sub> de taille micronique dans de la N-méthylpyrrolidone (NMP) à 200 W pendant 10 à 20 heures, atteignant un rendement monocouche de 20 à 30 %, purifié par centrifugation (3000 tr/min). De plus, CVD utilise [de l'acide tungstique](#) comme source de tungstène, développant du WS<sub>2</sub> monocouche à 800-1000°C dans une atmosphère H<sub>2</sub>S, avec une épaisseur et des dimensions latérales contrôlables avec précision jusqu'à 50 µm.

La bande interdite directe du WS<sub>2</sub> monocouche excelle dans les dispositifs optoélectroniques. Par exemple, dans la recherche sur [le tungstène](#), le WS<sub>2</sub> monocouche est utilisé dans les photodétecteurs, atteignant une photoréactivité de 10<sup>3</sup> A/W à 532 nm (biais de 5 V) et une détectivité de 10<sup>11</sup> Jones, surpassant les 10<sup>1</sup> A/W et 10<sup>9</sup> Jones (test de photocourant) de WS<sub>2</sub> multicouche. Sa grande flexibilité (rayon de courbure <10<sup>-3</sup> m<sup>-1</sup>) prend en charge des applications électroniques flexibles, telles qu'en Chine, [les écrans flexibles de CTIA GROUP LTD](#) en tant que couche conductrice transparente, avec une transmittance de >90 %, une résistivité de 10<sup>-3</sup> Ω·cm et moins de 5 % de changement après 1000 plis. De plus, sa surface spécifique élevée améliore les performances catalytiques, atteignant un surpotentiel de seulement 100 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>) dans la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), contre 300 mV pour les multicouches.

### 3.1.2.2 Nanofeuille multicouche

Les nanofeuilles multicouches WS<sub>2</sub> ont des épaisseurs allant de 1 à 50 nm (2 à 80 couches, mesure AFM), avec des dimensions latérales similaires à celles des couches simples (de quelques micromètres à des dizaines de micromètres). Leur transmittance diminue avec l'augmentation du nombre de couches, atteignant environ 50 % à 10 couches (UV-Vis, 550 nm), avec une bande interdite indirecte de 1,3 eV (voir 2.3.1.1). La surface spécifique varie de 50 à 100 m<sup>2</sup>/g (méthode BET), entre des nanofeuilles monocouches et des poudres de taille micronique.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le WS<sub>2</sub> multicouche est principalement préparé par des méthodes d'exfoliation en phase liquide ou de croissance directe. L'exfoliation en phase liquide utilise du WS<sub>2</sub> de taille micrométrique comme matière première, soumis à 5 à 10 heures d'ultrasons, atteignant un rendement de 50 à 70 %, avec un nombre de couches contrôlé par la vitesse de centrifugation (500 à 2000 tr/min). CVD ajuste le temps et la température de sulfuration (par exemple, 900 °C, 30 minutes) pour faire croître 5 à 20 couches de WS<sub>2</sub>, avec une pureté supérieure à 99 %. Sa stabilité structurelle est vérifiée par XRD, le pic (002) correspondant à un espacement intercalaire de 6,15Å.

Le WS<sub>2</sub> multicouche combine des avantages en matière de lubrification et d'électronique. Par exemple, dans les [produits en tungstène](#), les nanofeuilles multicouches WS<sub>2</sub> servent de matériaux de revêtement, maintenant un coefficient de frottement de 0,07 à 500°C (ASTM G99) et un taux d'usure de 0,01 mm<sup>3</sup>/N·m, adapté aux roulements à haute température. Sa bande interdite indirecte prend en charge les applications thermoélectriques, les modules thermoélectriques multicouches WS<sub>2</sub> en [technologie tungstène](#) atteignant une valeur ZT de 0,6 à 500 °C, supérieure à celle de 0,4 pour les monocouches, en raison de la conductivité accrue du couplage intercouche (10<sup>-3</sup> S/cm). De plus, sa surface spécifique modérée assure des performances catalytiques stables, maintenant une activité de 90 % en HDS après 1000 heures à 500 °C.

### 3.1.3 Revêtements de disulfure de tungstène

Les revêtements WS<sub>2</sub> déposent de la poudre ou des nanofeuilles sur des substrats via des techniques de dépôt, classées en revêtements lubrifiants à film sec et revêtements composites.

#### 3.1.3.1 Revêtement de lubrifiant à film sec

Les revêtements WS<sub>2</sub> de lubrifiant à film sec ont généralement une épaisseur de 0,5 à 10 µm, préparés par pulvérisation ou par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Ils se caractérisent par une surface lisse avec un coefficient de frottement aussi bas que 0,03-0,09 (ASTM D1894) et une résistance à la température de l'air jusqu'à 650°C (voir 2.1.3.2). Le MEB révèle une structure stratifiée uniforme avec un espacement intercalaire compatible avec le matériau en vrac.

Les méthodes de préparation comprennent la pulvérisation à froid et la pulvérisation. La pulvérisation à froid propulse de la poudre WS<sub>2</sub> de taille micrométrique sur des substrats (par exemple, de l'acier) à grande vitesse, atteignant une force d'adhérence de 10 MPa (essai de traction). La pulvérisation cathodique dépose WS<sub>2</sub> à partir d'une cible dans une atmosphère d'argon, en contrôlant l'épaisseur entre 1 et 5 µm avec une pureté >99,5 %. Dans [la production de CTIA GROUP LTD](#), les revêtements WS<sub>2</sub> pulvérisés à froid sont largement utilisés dans l'aérospatiale.

Les revêtements à film sec WS<sub>2</sub> excellent dans les scénarios de charge élevée. Par exemple, sur le marché du [tungstène](#), les revêtements appliqués sur les roulements de trains d'atterrissage d'avions maintiennent un coefficient de frottement inférieur à 0,1 à 2 GPa et 500°C (essai à quatre billes),

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

avec un taux d'usure de  $0,01 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , prolongeant la durée de vie de 50 %. Leur hydrophobicité (angle de contact de  $90^\circ$ ) assure la stabilité dans les environnements humides, ne montrant aucune corrosion après 1000 heures d'essais au brouillard salin (ASTM B117).

### 3.1.3.2 Revêtement composite

Les revêtements composites  $\text{WS}_2$  combinent le  $\text{WS}_2$  avec des matériaux tels que le [tungstène-cuivre](#) ou le nickel (Ni), d'une épaisseur de 5 à 50  $\mu\text{m}$ , améliorant la dureté et la résistance à l'usure. Les tests de nanoindentation indiquent des niveaux de dureté de 5 à 10 GPa, 10 à 20 fois plus élevés que les revêtements  $\text{WS}_2$  purs (0,5 GPa).

La préparation implique la pulvérisation de plasma ou la galvanoplastie. La pulvérisation plasma mélange  $\text{WS}_2$  avec de la poudre de Ni, appliquée sur des substrats en acier avec une teneur en  $\text{WS}_2$  de 20 à 50 % en poids, atteignant une dureté de 8 GPa.

Les revêtements composites sont largement utilisés dans les outils de coupe. Par exemple, dans la [technologie du tungstène](#), les outils revêtus de  $\text{WS}_2$ -Ni augmentent l'efficacité de coupe de 30 % à 3000 tr/min, avec des profondeurs d'usure inférieures à 5  $\mu\text{m}$  après 1000 heures, car  $\text{WS}_2$  réduit l'adhérence et la matrice de haute dureté améliore la durabilité.

### 3.1.4 Disulfure de tungstène en vrac

Le disulfure de tungstène [en vrac](#) ( $\text{WS}_2$ ) est sa forme originale, existant sous forme de minéraux naturels ou de cristaux synthétiques avec une intégrité structurelle et une stabilité élevées. Le  $\text{WS}_2$  ([disulfure de tungstène](#)) en vrac sert à la fois de matière première pour la préparation d'autres formes (par exemple, poudre, nanofeuilles) et de matériau d'utilisation directe dans des applications spécifiques. Sur la base de son origine et de sa préparation, le  $\text{WS}_2$  en vrac est divisé en tungsténite naturelle et en cristaux artificiels.

#### 3.1.4.1 Tungsténite naturelle

La tungsténite naturelle est la forme minérale du  $\text{WS}_2$ , généralement gris-noir avec un éclat métallique prononcé, et ses propriétés physiques s'alignent étroitement sur le  $\text{WS}_2$  synthétique. Sa dureté Mohs est de 1-1,5 (voir 2.1.5.1) et sa densité est d'environ  $7,5 \text{ g/cm}^3$  (voir 1.1.2.1). La microscopie à lumière polarisée révèle des granulométries cristallines allant de quelques micromètres à plusieurs millimètres, avec des surfaces présentant des caractéristiques d'exfoliation squameuse. L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) confirme que la tungsténite adopte principalement la structure de phase 2H, avec un espacement intercouche d'environ  $6,15 \text{ \AA}$ , compatible avec les paramètres cristallins synthétiques de  $\text{WS}_2$  (voir 1.2.1.2). La microanalyse par sonde électronique (EPMA) détermine sa composition chimique à  $>98 \%$   $\text{WS}_2$ , avec des impuretés traces telles que le fer (Fe), le silicium (Si) et l'oxygène (O) totalisant  $<1 \%$ , provenant de minéraux associés lors de la formation géologique.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les gisements naturels de tungsténite sont relativement rares, principalement à Ganzhou, en Chine, dans la région du Caucase en Russie et dans le Queensland, en Australie (voir 1.1.2.2). À Ganzhou, en Chine, par exemple, les réserves de tungsténite constituent une part importante des minéraux mondiaux de  $WS_2$ , mais représentent moins de 1 % des ressources totales de tungstène, bien moins que le [minerai de tungstène noir](#) ( $FeMnWO_4$ ) et le [minerai de tungstène blanc](#) ( $CaWO_4$ ). Les études géologiques indiquent que la tungsténite de Ganzhou se forme dans des environnements hydrothermaux riches en soufre, à haute température et à haute pression, coexistant souvent avec du quartz et de la pyrite. L'analyse isotopique du soufre ( $S^{34}/S^{32}$ ) fait remonter sa source de soufre à des origines mantelliques profondes, coïncidant avec des événements locaux d'intrusion de granite. Cette rareté se traduit par des coûts d'extraction élevés, avec une production annuelle généralement inférieure à 1000 tonnes ([données du marché du tungstène](#)).

Les applications de la tungsténite sont principalement axées sur la recherche fondamentale et la préparation d'autres formes de  $WS_2$ . Par exemple, dans la recherche sur [le tungstène](#), la tungsténite est exfoliée mécaniquement en nanofeuilles monocouches ou multicouches pour vérifier la consistance structurale avec le  $WS_2$  synthétique. L'analyse XRD montre que les positions de pic (002) de  $WS_2$  monocouche de tungsténite s'alignent parfaitement avec  $WS_2$  monocouche cultivé en CVD ( $2\theta \approx 14,4^\circ$ ), validant son rôle de modèle naturel. De plus, le tungsténite peut être pulvérisé et broyé en poudre de la taille d'un micron pour les lubrifiants industriels, sa structure naturelle en couches assurant un coefficient de frottement aussi bas que 0,05 (test broche sur disque). Cependant, en raison de sa rareté et de ses impuretés, l'utilisation industrielle directe est limitée et il s'agit principalement d'une source de matière première pour les produits en tungstène.

En comparaison des performances, le pouvoir lubrifiant de la tungsténite est similaire à celui du  $WS_2$  synthétique, mais ses impuretés (par exemple, Fe) peuvent déclencher une légère oxydation à haute température ( $>500^\circ C$ ), formant du trioxyde de tungstène ( $WO_3$ ), affectant légèrement la durabilité (test TGA, perte de masse de 0,1 % à  $510^\circ C$  contre 0,05 % pour le  $WS_2$  synthétique). Dans l'accumulation de connaissances sur le tungstène, les études de tungsténite fournissent des informations géologiques sur les processus de minéralisation  $WS_2$ .

### 3.1.4.2 Cristaux artificiels

Les cristaux artificiels de  $WS_2$  sont synthétisés dans des conditions de croissance contrôlées, offrant une pureté et une uniformité structurale supérieures. Ils apparaissent gris foncé à noir avec des surfaces lisses, avec des tailles allant du millimètre au centimètre (mesure par microscopie optique). L'analyse XRD synchrotron confirme qu'ils adoptent principalement la phase 2H, avec un espacement intercouche de 6,15 Å et des paramètres de réseau  $a = 3,153 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,323 \text{ \AA}$  (voir 1.2.1.2). Leur densité correspond à celle de la tungsténite ( $7,5 \text{ g/cm}^3$ ), avec une pureté généralement de  $>99,9 \%$  (mesure ICP-OES) et des niveaux d'impuretés (par exemple, O, Fe) inférieurs à 0,01 %, nettement inférieurs à ceux des minéraux naturels.

Les cristaux artificiels de  $WS_2$  sont généralement préparés par transport de vapeur chimique (CVT).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En utilisant de la poudre de tungstène et du soufre (S) comme matières premières, la croissance se produit à 950-1050°C avec de l'iode (I<sub>2</sub>) comme agent de transport dans un tube de quartz scellé, suivant la réaction :  $W+2S \xrightarrow{I_2, 1000^\circ C} WS_2$  + 2S. Le cycle de croissance dure 5 à 10 jours, produisant des cristaux jusqu'à 1 cm × 1 cm × 0,5 cm avec un rendement de 80 %. Une autre méthode est la synthèse de sels fondus, qui fait réagir le tungstate de sodium (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) avec un agent sulfurant à 800°C, ce qui permet d'obtenir des cristaux plus petits (à l'échelle millimétrique) à moindre coût. CTIA GROUP LTD utilise la CVT pour produire des cristaux WS<sub>2</sub> de haute pureté, avec une production annuelle atteignant plusieurs milliers de kilogrammes.

La grande pureté et l'uniformité des cristaux artificiels WS<sub>2</sub> leur confèrent un avantage dans les applications haut de gamme. Par exemple, dans les dispositifs optoélectroniques de la technologie du tungstène, les cristaux CVT exfoliés en couches uniques servent de matériaux photodétecteurs, atteignant une photoréceptivité de 10<sup>3</sup> A/W (532 nm, 5 V de biais) et une détectivité de 10<sup>11</sup> Jones, surpassant de 5 à 10 % les couches uniques dérivées de la tungsténite en raison de la réduction des effets d'impuretés. Leur forme en vrac est également utilisée dans les matériaux de protection contre les rayonnements, les simulations de Monte Carlo montrant un coefficient d'atténuation de 2,5 cm<sup>-1</sup> pour les rayons X de 100 keV, supérieur aux 1,8 cm<sup>-1</sup> de MoS<sub>2</sub>, adapté au blindage léger dans les équipements médicaux. De plus, les cristaux artificiels agissent comme des sources de WS<sub>2</sub> de haute pureté, broyés ou exfoliés en poudres et en nanofeuilles pour les besoins électroniques et catalytiques.

Par rapport à la tungsténite naturelle, les cristaux artificiels WS<sub>2</sub> offrent une stabilité supérieure à haute température, avec une température de début d'oxydation de 510 °C (test TGA) et aucune réaction supplémentaire des impuretés. Sur le marché du tungstène, leur grande pureté entraîne un prix plus élevé (environ 500 RMB/kg contre 300 RMB/kg pour la tungsténite), mais ils offrent une meilleure rentabilité dans les applications de précision.

### 3.1.5 Nanofils de disulfure de tungstène

Les nanofils WS<sub>2</sub> représentent une forme unidimensionnelle, caractérisée par un rapport d'aspect élevé et des propriétés électriques et optiques uniques, adaptée au renforcement des matériaux, des capteurs et de la nanoélectronique. Leurs caractéristiques peuvent être détaillées en fonction des caractéristiques structurales et des méthodes de préparation.

#### 3.1.5.1 Caractéristiques structurales unidimensionnelles

Les nanofils WS<sub>2</sub> ont généralement des diamètres allant de 10 à 100 nm et des longueurs de 1 à 10 µm (microscopie électronique à transmission, mesure TEM), avec des rapports d'aspect de 50 à 500. Les observations TEM à haute résolution (HRTEM) révèlent une section transversale principalement hexagonale, augmentant le long de la direction [001] avec un espacement intercouche de 6,15Å, compatible avec la phase 2H. Leur surface spécifique varie de 50 à 150 m<sup>2</sup>/g

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(méthode BET), supérieure à celle d'une poudre de taille micrométrique mais inférieure à celle des nanofeuilles monocouches. La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) indique une bande interdite de 1,5 à 2,0 eV, entre WS<sub>2</sub> monocouche (2,1 eV) et multicouche (1,3 eV), reflétant des effets de confinement unidimensionnels. La conductivité est d'environ 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> S/cm (méthode à quatre sondes), car la structure unidimensionnelle réduit la diffusion latérale.

Les nanofils unidimensionnels WS<sub>2</sub> présentent une résistance mécanique et une flexibilité élevées. Les tests de nanoindentation montrent un module de Young d'environ 150 GPa, inférieur aux 270 GPa de WS<sub>2</sub> monocouche (voir 2.1.5.2), mais suffisant pour le renforcement des composites. La spectroscopie Raman indique que le pic du mode A<sub>1g</sub> (420 cm<sup>-1</sup>) s'intensifie avec la diminution du diamètre, tandis que le pic E<sub>2g</sub> (350 cm<sup>-1</sup>) reflète une symétrie unidimensionnelle. Cette structure fournit une directionnalité dans le transport de charge et l'absorption de la lumière, avec une mobilité axiale des porteurs atteignant 50-100 cm<sup>2</sup>/V·s (effet Hall), supérieure aux 10-20 cm<sup>2</sup>/V·s des nanofeuilles multicouches.

En termes de performances, les nanofils WS<sub>2</sub>, par rapport aux nanotubes de carbone (NTC, bande interdite 0-1 eV, conductivité 10<sup>4</sup> S/cm), offrent une bande interdite plus grande adaptée aux applications de semi-conducteurs, tandis que les NTC penchent vers les propriétés des conducteurs. La surface spécifique élevée et les sites actifs de bord (15-20 % de soufre, mesure STM) améliorent les performances catalytiques, atteignant un surpotentiel de 150 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>) dans HER, surpassant les 300 mV de WS<sub>2</sub> de taille micrométrique.

### 3.1.5.2 Méthodes de synthèse

La synthèse de nanofils WS<sub>2</sub> comprend principalement l'évaporation thermique, les méthodes de solution et les méthodes de matrice. L'évaporation thermique utilise la poudre WS<sub>2</sub> comme matière première, évaporée à 900-1000°C dans une atmosphère d'argon et déposée sur des substrats de silicium, produisant des nanofils d'un diamètre de 20-50 nm et d'une longueur de 5-10 µm, avec un rendement d'environ 70 %. Le réglage de la température d'évaporation et du débit de gaz (par exemple, 950 °C, 100 sccm Ar) permet de contrôler les diamètres entre 10 et 100 nm. La méthode en solution fait réagir le [tungstate de sodium](#) (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) avec une source de soufre (par exemple, la thiourée) dans des conditions hydrothermales à 200°C, produisant des nanofils de 30 à 80 nm de diamètre avec un rendement de 80 %, purifiés par centrifugation (5000 tr/min). La méthode du modèle utilise des modèles d'oxyde d'aluminium anodique (AAO), déposant WS<sub>2</sub> à 700°C et retirant le modèle pour obtenir des nanofils de 50 nm de diamètre, idéal pour la production par lots.

Dans [la recherche sur le tungstène](#), les nanofils WS<sub>2</sub> évaporés thermiquement renforcent les composites. Par exemple, le mélange avec du [caoutchouc de tungstène](#) à 5 % en poids augmente la résistance à la traction du composite de 20 % (50 MPa contre 40 MPa), car la structure unidimensionnelle disperse efficacement les contraintes. Les nanofils en solution sont utilisés dans les capteurs, avec des changements de conductivité atteignant 10 %/ppm en détection H<sub>2</sub>S (300 K), dépassant la sensibilité de 5 %/ppm d'une poudre de taille micronique.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La diversité des méthodes de synthèse permet la personnalisation des nanofils WS<sub>2</sub>. L'évaporation thermique répond aux besoins de haute pureté (>99,5 %), tandis que le coût inférieur de la méthode de solution (environ 200 RMB/kg contre 400 RMB/kg pour l'évaporation thermique) favorise la production industrielle, et la méthode du modèle facilite la fabrication à grande échelle. Dans [la technologie du tungstène](#), l'optimisation de la synthèse des nanofils WS<sub>2</sub> renforce son potentiel en nanoélectronique, par exemple en servant de substrat dans les transistors à effet de champ, avec une conductivité atteignant 10<sup>3</sup> S/cm à 300 K et un rapport de commutation de 10<sup>5</sup> (test FET), nettement supérieur aux 10<sup>2</sup> S/cm et 10<sup>4</sup> de WS<sub>2</sub> de taille micrométrique. Cette propriété unidimensionnelle recèle un immense potentiel pour l'électronique haute fréquence, comme les capteurs RF de [la technologie tungstène](#), atteignant des fréquences de réponse de 5 GHz, dépassant les 2 GHz des matériaux bidimensionnels traditionnels.

En ce qui concerne l'application, les méthodes de synthèse de nanofils WS<sub>2</sub> déterminent les performances et le coût. L'évaporation thermique produit des nanofils avec moins de défauts de surface (observation TEM, densité de défaut <10<sup>-2</sup> nm<sup>-2</sup>), idéaux pour les appareils de haute précision mais nécessitant un équipement rigoureux (vide <10<sup>-5</sup> Pa), coûtant environ 400 RMB/kg. Les nanofils de la méthode solution ont des distributions de diamètre plus larges (D<sub>50</sub> ± 20 nm) mais des procédés plus simples, adaptés à la production à l'échelle industrielle à 200 RMB/kg, largement utilisés dans les composites renforcés. Les nanofils de la méthode matrimoniale offrent des longueurs uniformes (coefficient de variation <5 %), avec une demande annuelle sur le marché du [tungstène](#) atteignant environ 1000 kg, principalement pour les supports de catalyseur. Par exemple, dans HDS, les nanofils WS<sub>2</sub> atteignent un taux d'élimination des sulfures de 92 % (500 °C, 10 bar), soit 8 % de plus que les nanofils WS<sub>2</sub> de taille micrométrique (test ASTM D5185).

Comparés à d'autres matériaux unidimensionnels, les nanofils WS<sub>2</sub> excellent par leurs propriétés semi-conductrices. Contrairement aux nanotubes de carbone (NTC, conductivité 10<sup>4</sup> S/cm, coût 300 RMB/kg), la bande interdite des nanofils WS<sub>2</sub> (1,5-2,0 eV) convient aux applications optoélectroniques, tandis que les NTC ressemblent davantage à des conducteurs. Dans [la recherche sur le tungstène](#), la flexibilité des nanofils WS<sub>2</sub> (rayon de courbure <10<sup>-2</sup> m<sup>-1</sup>) surpasse celle des nanofils Si rigides (module de Young 180 GPa contre 150 GPa de WS<sub>2</sub>) dans l'électronique flexible. L'optimisation des conditions de synthèse (par exemple, l'ajout de tensioactifs dans les méthodes de solution) peut augmenter les rendements à 90 %, jetant ainsi les bases d'applications à grande échelle.

### 3.1.6 Points quantiques de disulfure de tungstène

Les points quantiques WS<sub>2</sub> (QD) sont une forme de dimension zéro de WS<sub>2</sub>, caractérisée par des tailles ultra-petites et de forts effets de confinement quantique, attirant l'attention dans la bioimagerie, la photocatalyse et la nanoélectronique en raison de leurs propriétés optiques et électriques uniques. Ils peuvent être détaillés en fonction de leurs caractéristiques structurales et de leurs avantages en termes de performances.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 3.1.6.1 Caractéristiques structurales de dimension zéro

La taille des points quantiques WS<sub>2</sub> varie généralement de 2 à 10 nm (microscopie électronique à transmission, mesure TEM), avec un diamètre moyen d'environ 5 nm et une distribution granulométrique uniforme ( $D_{50} \pm 1$  nm, diffusion dynamique de la lumière, analyse DLS). Ils sont pour la plupart quasi sphériques ou hexagonaux (observation HRTEM), avec des atomes de surface représentant 50 à 70 % (mesure XPS) et une surface spécifique supérieure à 500 m<sup>2</sup>/g (méthode BET), dépassant de loin les nanofils (50-150 m<sup>2</sup>/g) et les nanofeuilles monocouches (300-500 m<sup>2</sup>/g). La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) montre une bande interdite de 2,5 à 3,0 eV, significativement supérieure aux 2,1 eV de WS<sub>2</sub> monocouche et aux 1,3 eV de WS<sub>2</sub> multicouche (voir 2.3.2.1), en raison d'un fort confinement quantique provoquant une discrétisation du niveau d'énergie. La spectroscopie de photoluminescence (PL) indique des pics d'émission entre 400 et 500 nm (par exemple, 450 nm à 5 nm), avec des rendements quantiques atteignant 10 à 20 %, dépassant de loin les 5 à 10 % du WS<sub>2</sub> monocouche.

Les points quantiques WS<sub>2</sub> de dimension zéro présentent des propriétés optiques et électriques uniques. La spectroscopie Raman montre que le pic du mode A<sub>1g</sub> (420 cm<sup>-1</sup>) se décale vers le bleu à 425 cm<sup>-1</sup> en raison des effets de taille, avec une intensité réduite reflétant les vibrations du réseau confiné. La conductivité est d'environ 10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup> S/cm (méthode à quatre sondes, 300 K), inférieure aux 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> S/cm des nanofils, car la structure de dimension zéro limite les voies de transport des supports. Cependant, leur durée de vie des porteurs est plus longue, atteignant 50-100 ns (test PL résolu dans le temps), en raison de la recombinaison non radiative réduite à partir des états de surface. La microscopie à effet tunnel (STM) révèle que les sites actifs de soufre de bord représentent 30 à 40 % des atomes de surface, ce qui améliore la réactivité chimique.

Théoriquement, les propriétés de dimension zéro des points quantiques WS<sub>2</sub> sont régies par un confinement quantique dépendant de la taille. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que lorsque les diamètres tombent en dessous de 10 nm, la bande interdite augmente avec la diminution de la taille (par exemple, 3,0 eV à 2 nm et 2,7 eV à 5 nm), conformément aux données expérimentales (spectroscopie PL). Leur masse effective électronique est d'environ 0,2 m<sub>0</sub> (masse d'électrons libres), inférieure aux 0,3 m<sub>0</sub> de WS<sub>2</sub> monocouche, en raison de la réduction supplémentaire de la dispersion d'électrons due au confinement. Cette propriété excelle dans la photocatalyse, comme dans les expériences de séparation de l'eau de la technologie du tungstène, où les points quantiques WS<sub>2</sub> de 5 nm atteignent un surpotentiel HER de seulement 80 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>), surpassant les 100 mV de WS<sub>2</sub> monocouche, grâce à la synergie d'une surface élevée et de sites actifs.

Par rapport à d'autres matériaux de dimension zéro, les points quantiques WS<sub>2</sub> combinent des propriétés semi-conductrices et fluorescentes. Contrairement aux points quantiques CdSe (bande interdite 1,7-2,5 eV, rendement quantique 50 %), les points quantiques WS<sub>2</sub> sont non toxiques (Cd présente des risques biologiques), ce qui les rend plus adaptés aux applications biologiques. Par rapport aux points quantiques de carbone (points C, bande interdite 2-3 eV, rendement 10-30 %),

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

les points quantiques WS<sub>2</sub> offrent une stabilité chimique plus élevée (taux d'oxydation <0,1 % à 500°C contre 5 % pour les points C), améliorant leur compétitivité dans divers domaines.

### 3.1.6.2 Avantages optiques et électriques

Les points quantiques WS<sub>2</sub> sont principalement préparés par des méthodes d'exfoliation en phase liquide et d'hydrothermalité. L'exfoliation en phase liquide utilise de la poudre WS<sub>2</sub> de taille micrométrique dans de la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou de l'isopropanol, ultrasonnée à 300 W pendant 10 à 15 heures et séparée en points quantiques de 2 à 10 nm par centrifugation à grande vitesse (10 000 tr/min), avec un rendement d'environ 10 à 20 %. La méthode hydrothermale utilise du tungstate de sodium (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) et de la thiourée comme précurseurs, réagissant à 180-220°C pendant 24 heures pour produire des points quantiques de 3-8 nm, atteignant un rendement de 50-70 %, purifiés par dialyse (seuil de poids moléculaire 3500 Da). Dans la recherche sur le tungstène, la méthode hydrothermale est largement utilisée pour son faible coût (environ 150 RMB/kg) et son rendement élevé, tandis que l'exfoliation en phase liquide est préférée pour les points quantiques de haute pureté (>99,9 %).

Les avantages optiques des points quantiques WS<sub>2</sub> résident dans leur fluorescence efficace et leur émission accordable. En bioimagerie, les points quantiques WS<sub>2</sub> de 5 nm servent de sondes fluorescentes avec un pic d'émission à 450 nm (rendement quantique de 20 %), présentant une décroissance inférieure à 5 % dans les environnements cellulaires (tampon PBS, pH 7,4) après 1000 heures (test de microscopie à fluorescence), surperformant les colorants organiques (20 % de décomposition). Le réglage de la taille (2-10 nm) ajuste les longueurs d'onde d'émission de 400 à 500 nm, répondant ainsi à divers besoins d'imagerie. Dans les produits en tungstène, les points quantiques WS<sub>2</sub> sont utilisés dans les lasers, atteignant une intensité d'émission de 500 cd/m<sup>2</sup> à 300 K, augmentée à 800 cd/m<sup>2</sup> avec dopage Nb (0,1 at %, vérification XPS), déplaçant le pic d'émission à 480 nm. Cette accordabilité met en évidence leur potentiel en optoélectronique.

Les avantages électriques proviennent de leurs surfaces très actives et de leur bande interdite modérée. En photocatalyse, les points quantiques WS<sub>2</sub> décomposent l'eau sous la lumière visible ( $\lambda > 420$  nm), atteignant un taux de production d'hydrogène de 200  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$  (test de la lampe Xe de 300 W), 50 % plus élevé que le WS<sub>2</sub> monocouche (130  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ ), en raison de l'augmentation des sites actifs (40 % de soufre de bord contre 20 % pour les couches simples). Dans la technologie du tungstène, les points quantiques WS<sub>2</sub> dans les électrodes photocatalytiques produisent une densité de photocourant de 5 mA/cm<sup>2</sup> (1 V contre RHE), dépassant les 2 mA/cm<sup>2</sup> de WS<sub>2</sub> multicouches. Bien que leur conductivité soit plus faible (10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup> S/cm), ils excellent dans les capteurs, tels que la détection de NO<sub>2</sub> avec un taux de réponse de 15 %/ppb (300 K), renforcé par des états de surface favorisant l'adsorption des gaz.

Cette propriété surpasse les matériaux bidimensionnels traditionnels dans les appareils à faible consommation. Leur grande stabilité permet une utilisation à long terme, l'activité photocatalytique diminuant de moins de 3 % après 1000 heures, bien en dessous des 10 % des points quantiques de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

TiO<sub>2</sub>.

En comparaison, les points quantiques WS<sub>2</sub> surpassent les points quantiques du graphène (GQD, bande interdite 0-2 eV, rendement 5-15 %) en termes de stabilité optique (pas de décomposition à 500°C contre oxydation des GQD à 400°C) et offrent des propriétés électriques plus équilibrées pour les besoins optoélectroniques et catalytiques. Dans [la gamme de produits de la société de tungstène](#), la non-toxicité et la fluorescence efficace des points quantiques WS<sub>2</sub> en font un choix émergent pour la bio-imagerie et la photocatalyse, avec une demande annuelle d'environ 200 kg.

### 3.2 Classification du disulfure de tungstène selon la structure cristalline

La structure cristalline du [disulfure de tungstène](#) (WS<sub>2</sub>) est un déterminant essentiel de ses propriétés physiques et chimiques, avec différents polymorphes conférant des caractéristiques électriques, optiques et mécaniques uniques au WS<sub>2</sub> ([disulfure de tungstène](#)), influençant directement ses domaines d'application. Le polymorphisme de WS<sub>2</sub> résulte de variations dans la coordination des atomes de tungstène et de soufre et de différences dans l'empilement entre les couches, englobant principalement la phase 1T, la phase 2H, la phase 3R et la phase 1T'. Cette section explorera en profondeur les caractéristiques structurales, la stabilité, les conditions de préparation et la valeur d'application de ces phases cristallines, en révélant leur diversité à l'aide de données expérimentales et d'analyses théoriques.

#### 3.2.1 Phase 1T

La phase 1T de WS<sub>2</sub> est l'un de ses polymorphes, réputé pour sa coordination octaédrique et sa conductivité élevée, suscitant une attention considérable en catalyse et en électronique en raison de sa nature métastable.

##### 3.2.1.1 Caractéristiques structurales

La phase 1T WS<sub>2</sub> (T dénotant la symétrie tétragonale) appartient au système cristallin monoclinique, chaque atome de tungstène étant entouré de six atomes de soufre dans une coordination octaédrique, formant une couche sandwich S-W-S. Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) indiquent une épaisseur monocouche d'environ 5,94 Å, avec des paramètres de réseau  $a = 5,68 \text{ \AA}$  et  $c = 5,94 \text{ \AA}$  (monocouche), nettement distincte de la coordination prismatique trigonale de la phase 2H ( $a = 3,153 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,323 \text{ \AA}$ ). La microscopie électronique à transmission (MET) révèle que la longueur de liaison W-S dans le plan dans la phase 1T est de 2,41 Å, avec des angles de liaison proches de 90°, contrastant avec les 82° de la phase 2H. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que sa structure électronique est métallique, avec une bande interdite proche de zéro et le niveau de Fermi coupant la bande de conduction (conductivité d'environ 10<sup>3</sup> S/cm, mesurée par la méthode des quatre sondes), différant nettement des propriétés semi-conductrices de la phase 2H (bande interdite 1,3 eV, voir 2.3.1.1).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les couches de la phase 1T WS<sub>2</sub> sont reliées par de faibles forces de van der Waals, avec un espacement entre les couches légèrement plus petit que celui de la phase 2H (5,94Å contre 6,15Å), reflétant la compacité de la coordination octaédrique. La spectroscopie Raman montre des pics caractéristiques E<sub>1g</sub> (environ 150 cm<sup>-1</sup>) et A<sub>1g</sub> (environ 400 cm<sup>-1</sup>) décalés par rapport à ceux de la phase 2H, avec une intensité réduite en raison de la diminution de la symétrie modifiant les modes vibrationnels. L'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) indique que les énergies de liaison W 4f et S 2p de 32,5 eV et 162,0 eV, respectivement, sont légèrement inférieures à celles de la phase 2H (32,8 eV et 162,3 eV), reflétant des changements dans la distribution des nuages d'électrons.

D'un point de vue microscopique, la nature métallique de la phase 1T WS<sub>2</sub> provient du chevauchement des orbitales 5d du tungstène, les simulations DFT montrant que la bande de conduction est dominée par les orbitales d<sub>xy</sub> et d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, sans bande interdite. Cette structure confère une réactivité électrochimique élevée, les atomes de soufre de bord (faible nombre de coordination de 2-3, mesure STM) comprenant 20 à 30 % des atomes de surface, dépassant de loin les 5 à 10 % de la phase 2H.

### 3.2.1.2 Conditions de stabilité et de transformation

La phase 1T WS<sub>2</sub> est métastable à la température et à la pression standard (STP), sujette à se transformer spontanément en phase stable 2H, son énergie libre de Gibbs (ΔG) à 300 K étant positive (environ 10-20 kJ/mol, calcul DFT), indiquant une instabilité thermodynamique. La surveillance XRD in situ montre qu'après des semaines d'exposition à l'air, l'espacement de l'axe c augmente à 6,0 Å, avec conversion partielle en phase 2H (le pic (002) passe de 14,9° à 14,4°). Les températures élevées accélèrent ce processus ; par exemple, à 300°C dans une atmosphère O<sub>2</sub>, la transformation complète en phase 2H se produit en quelques heures (test TGA, perte de masse <0,1 %).

La préparation de la phase 1T nécessite des conditions spécifiques, telles que l'intercalation de métaux alcalins ou le traitement à haute pression. En utilisant [l'acide tungstique](#) comme matière première, l'intercalation avec le n-butyllithium (n-BuLi) induit la réaction : WS<sub>2</sub>+xLi→Li<sub>x</sub>WS<sub>2</sub>(1Tphase)WS<sub>2</sub> + xLi → Li<sub>x</sub>WS<sub>2</sub> (phase 1T) WS<sub>2</sub>+xLi→Li<sub>x</sub>WS<sub>2</sub>(1Tphase)L'hydrolyse ultérieure élimine Li<sup>+</sup>, atteignant un rendement de 60 à 80 %, la MET confirmant la structure octaédrique. Les méthodes à haute pression transforment la phase 2H WS<sub>2</sub> en phase 1T à 5-10 GPa et 800°C, avec des rendements supérieurs à 90 %, bien que nécessitant un équipement de pointe. Dans [la recherche sur le tungstène](#), l'intercalation est plus courante en raison de sa simplicité et de sa contrôlabilité.

La phase 1T WS<sub>2</sub> trouve des applications principalement dans l'électrocatalyse. Par exemple, dans la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), il présente un surpotentiel de seulement 100-150 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>, test électrochimique), surpassant les 300-400 mV de la phase 2H, attribués à son état métallique et à ses sites actifs à bord élevé (surface active électrochimique, ECSA, 50 % plus élevée). Dans [la recherche sur les piles à combustible de la technologie tungstène](#), les électrodes WS<sub>2</sub> de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

phase 1T exploitent leur conductivité ( $10^3$  S/cm) pour une transmission efficace du courant, avec une dégradation de l'activité inférieure à 5 % à 500 °C sur 1000 heures. Cependant, sa métastabilité limite l'utilisation industrielle, car il s'oxyde en trioxyde de tungstène ( $WO_3$ ) dans l'air à 400°C 10 % plus rapidement que la phase 2H (test TGA), nécessitant des composites (par exemple, avec du tungstène-cuivre) pour améliorer la stabilité.

### 3.2.2 Phase 2H

La phase 2H  $WS_2$  est la forme cristalline la plus stable et la plus répandue, dominant les applications industrielles en raison de ses propriétés semi-conductrices et de son excellent pouvoir lubrifiant.

#### 3.2.2.1 Caractéristiques structurales

La phase 2H  $WS_2$  (H dénotant la symétrie hexagonale) appartient au système cristallin hexagonal, chaque atome de tungstène étant entouré de six atomes de soufre dans une coordination prismatique trigonale, formant une couche S-W-S. Les mesures XRD indiquent une cellule unitaire contenant deux couches, avec des paramètres de réseau  $a = 3,153\text{Å}$  et  $c = 12,323\text{Å}$  (espacement bicouche), et une épaisseur de couche unique d'environ 0,62 nm (mesure AFM). La TEM montre une longueur de liaison W-S de 2,41 Å et des angles de liaison d'environ 82°, avec un espacement entre les couches de 6,15 Å maintenu par les forces de van der Waals. Les calculs DFT révèlent une bande interdite indirecte de 1,3 eV (bande de conduction minimale au point  $\Gamma$ , bande de valence maximale au point K, voir 2.3.1.1), avec une conductivité allant de  $10^1$  à  $10^2$  S/cm (méthode à quatre sondes), présentant un comportement de semi-conducteur de type n.

Les faibles forces intercalaires de la phase 2H  $WS_2$  (force de cisaillement 0,1 N/m<sup>2</sup>, voir 2.1.4.1) lui confèrent des propriétés de faible frottement. La spectroscopie Raman met en évidence des pics caractéristiques forts et stables  $E_2^g$  (350 cm<sup>-1</sup>) et  $A_1^g$  (420 cm<sup>-1</sup>), reflétant une symétrie élevée et un couplage intercouche. L'analyse XPS montre que les énergies de liaison W 4f et S 2p de 32,8 eV et 162,3 eV, respectivement, diffèrent légèrement de la phase 1T, avec une faible surface spécifique (1-5 m<sup>2</sup>/g, méthode BET) en raison de l'empilement multicouche réduisant les surfaces exposées.

Au microscope, les propriétés semi-conductrices de la phase 2H  $WS_2$  résultent du chevauchement indirect des orbitales 5d du tungstène et du soufre 3p, la bande de conduction étant dominée par les orbitales  $d_{z^2}$  et la bande de valence apportée par les orbitales  $p_z$ . Cette structure offre une stabilité thermique supérieure sur la phase 1T, s'oxydant complètement en  $WO_3$  dans l'air uniquement à 650 °C (voir 2.2.2.1), tandis que la phase 1T réagit de manière significative à 510 °C.

#### 3.2.2.2 Prévalence des applications industrielles

La phase 2H  $WS_2$  est la forme cristalline prédominante dans les applications industrielles, représentant plus de 90 % de la production totale de  $WS_2$  (données du marché du tungstène). Sa stabilité provient d'avantages thermodynamiques, avec une énergie libre de Gibbs négative ( $\Delta G$ ) à 300 K (environ -50 kJ/mol, calcul DFT), restant indécomposée jusqu'à 1250°C sous vide (voir

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.1.3.2). Les méthodes de préparation comprennent la calcination, la décomposition et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La calcination fait réagir la [poudre de tungstène](#) avec le soufre à 600-800°C, donnant >95 % avec une pureté de 98-99 %. CVD développe une phase 2H de haute pureté (>99,9 %) à 900 °C dans une atmosphère H<sub>2</sub>S, largement utilisée pour les revêtements industriels.

La phase 2H WS<sub>2</sub> domine les applications de lubrification. Par exemple, en Chine, les [produits lubrifiants de CTIA GROUP LTD](#), la poudre WS<sub>2</sub> de phase 2H ajoutée à l'huile pour engrenages réduit le coefficient de frottement à 0,05 (ASTM D1894), prolongeant la durée de vie de 50 % en raison de l'efficacité de glissement élevée entre les couches (résistance au cisaillement 20-50 MPa). Dans l'aérospatiale, les revêtements WS<sub>2</sub> de phase 2H maintiennent un coefficient de frottement stable de 0,07 à 500°C et 2 GPa, avec un taux d'usure de <0,01 mm<sup>3</sup>/N·m (test à quatre billes), surpassant les 0,15 et 0,02 mm<sup>3</sup>/N·m du disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>). De plus, ses propriétés semi-conductrices prennent en charge des applications électroniques, telles que les transistors à effet de champ (FET) des produits en tungstène, atteignant un rapport de commutation de 10<sup>4</sup> et une mobilité de la porteuse de 10-20 cm<sup>2</sup>/V·s (voir 2.3.1.1).

Par rapport aux autres phases, la phase 2H WS<sub>2</sub> excelle industriellement en raison de sa stabilité et de sa rentabilité, avec des coûts de production d'environ 300 RMB/kg, inférieurs aux 500 RMB/kg de la phase 1T (évitant les étapes d'intercalation complexes). Dans [la technologie du tungstène](#), sa stabilité thermique (650°C contre 510°C pour le 1T) le rend idéal pour les environnements à haute température comme les revêtements de roulements de moteurs aérospatiaux, avec une demande annuelle d'environ 100 000 tonnes.

### 3.2.3 Phase 3R

La phase 3R WS<sub>2</sub> est une forme cristalline plus rare, appréciée dans la recherche pour sa structure d'empilement tricouche.

#### 3.2.3.1 Caractéristiques structurelles

La phase 3R WS<sub>2</sub> (R dénotant la symétrie rhomboédrique) appartient au système cristallin rhomboédrique, chaque cellule unitaire contenant trois unités S-W-S, où les atomes de tungstène adoptent une coordination prismatique trigonale. Les mesures XRD synchrotron indiquent des paramètres de réseau de  $a = 3,153 \text{ \AA}$  et  $c = 18,48 \text{ \AA}$  (espacement tricouche), avec un espacement intercouche d'environ 6,16 Å, légèrement supérieur aux 6,15 Å de la phase 2H. La MET montre une séquence d'empilement ABC, différente de la séquence AB de la phase 2H, avec des longueurs et des angles de liaison (2,41 Å, 82°) correspondant à la phase 2H. La bande interdite est indirecte à 1,3 eV (UV-Vis, voir 2.3.1.1), avec une conductivité de 10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup> S/cm, similaire à la phase 2H.

La spectroscopie Raman révèle que le pic A<sub>1g</sub> s'est décalé à 405 cm<sup>-1</sup> (contre 420 cm<sup>-1</sup> pour 2H), reflétant un couplage intercouche amélioré à partir de l'empilement tricouche, avec une surface

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

spécifique d'environ 5-10 m<sup>2</sup>/g (méthode BET). L'analyse XPS confirme que les énergies de liaison W 4f et S 2p sont compatibles avec la phase 2H (32,8 eV et 162,3 eV), avec des proportions de site actif légèrement plus élevées (10-15 %, mesure STM) en raison des différences d'empilement augmentant les surfaces exposées.

Théoriquement, la structure électronique de la phase 3R WS<sub>2</sub> reflète la phase 2H, avec des positions de bande de conduction et de valence identiques (points  $\Gamma$  et K), mais un couplage intercouche plus fort élève la conductivité thermique à 35 W/m·K (méthode du flash laser), dépassant les 20-30 W/m·K de la phase 2H. Cette structure offre un potentiel en gestion thermique.



CTIA GROUP LTD Disulfure de tungstène

### 3.2.3.2 Rareté et valeur de recherche

La phase 3R WS<sub>2</sub> est extrêmement rare dans la nature, constituant <1 % des minéraux WS<sub>2</sub> (données géologiques), se formant généralement dans des conditions de haute pression et de haute température. La synthèse artificielle nécessite des méthodes CVD ou à haute pression, telles que la

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

croissance à 1000°C et 10 bars, avec des rendements de seulement 5-10 % et une pureté de >99 % (vérification XRD). Sa stabilité se rapproche de celle de la phase 2H, avec une température de début d'oxydation d'environ 510°C (test TGA) et aucune décomposition jusqu'à 1250°C sous vide.

La rareté de la phase 3R WS<sub>2</sub> limite son utilisation industrielle, mais elle détient une valeur significative dans la recherche sur le tungstène. Par exemple, son empilement tricouche est utilisé pour étudier les effets de couplage intercalaire sur les performances thermoélectriques, atteignant une valeur ZT de 0,7 à 500°C, supérieure aux 0,5 de la phase 2H, en raison d'une conductivité thermique et électrique optimisée. En catalyse, les sites actifs de bord de la phase 3R WS<sub>2</sub> améliorent les performances HER, avec un surpotentiel de 200 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>), entre les phases 1T et 2H. Dans la recherche sur la gestion thermique de la technologie tungstène, sa conductivité thermique élevée (35 W/m·K) est exploitée pour les revêtements de dissipation thermique, améliorant l'efficacité de 20 % sur la phase 2H.

Par rapport à la phase 2H, le coût de production de la phase 3R WS<sub>2</sub> est plus élevé (environ 600 RMB/kg contre 300 RMB/kg) en raison de conditions de synthèse strictes, avec une production annuelle inférieure à 100 kg (données du marché du tungstène). Sa valeur de recherche réside dans l'élucidation de l'impact du polymorphisme sur les propriétés, fournissant des bases théoriques pour la conception de nouveaux matériaux WS<sub>2</sub>.

### 3.2.4 Phase 1T'

La phase 1T WS<sub>2</sub> est une variante déformée de la phase 1T, attirant l'attention de l'informatique quantique et de la catalyse pour ses propriétés topologiques.

#### 3.2.4.1 Caractéristiques structurales déformées

La phase 1T' WS<sub>2</sub> appartient au système cristallin monoclinique, une forme déformée de la phase 1T où les atomes de tungstène se regroupent en chaînes unidimensionnelles. Les mesures XRD indiquent des paramètres de réseau de  $a = 5,68 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,94 \text{ \AA}$  et  $c = 12,0 \text{ \AA}$  (bicouche), avec un espacement entre les couches d'environ 6,0 Å. La TEM révèle des atomes de tungstène alignés en chaînes le long de l'axe b, avec des distances W-W réduites à 2,7 Å (contre 3,15 Å dans la phase 1T), tandis que les couches S-W-S conservent la coordination octaédrique. La bande interdite est de 0,1-0,2 eV (spectroscopie de photoémission à résolution angulaire, mesure ARPES), proche d'un état métallique, avec une conductivité atteignant 10<sup>4</sup> S/cm (méthode à quatre sondes).

La spectroscopie Raman met en évidence des pics caractéristiques (environ 130 cm<sup>-1</sup> et 380 cm<sup>-1</sup>) de fractionnement sous l'effet de la distorsion, avec une surface spécifique d'environ 20-50 m<sup>2</sup>/g (méthode BET). XPS indique une énergie de liaison W 4f réduite de 32,3 eV, reflétant les effets électroniques de l'agrégation du tungstène. Les calculs DFT montrent que la bande interdite résulte de l'inversion de bande induite par la distorsion, présentant des caractéristiques d'effet Hall de spin quantique (QSHE) avec un nombre de Chern non nul.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 3.2.4.2 Propriétés topologiques

La synthèse de la phase 1T' WS<sub>2</sub> nécessite un dopage ou une induction de déformation, comme le dopage Mo (Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>, x = 0,1-0,3) via CVD à 700°C ou l'application d'une déformation de traction de 2 % (plate-forme d'essai de traction). Sa stabilité est faible, maintenue seulement en dessous de 100 K ( $\Delta G > 0$ , calcul DFT), se convertissant facilement à la phase 2H à des températures plus élevées (300°C, vérification XRD). Dans [la recherche sur le tungstène](#), les propriétés topologiques de la phase 1T' WS<sub>2</sub> sont exploitées pour l'étude des bits quantiques, atteignant une conductance Hall de spin de 10<sup>-3</sup> S à 10 K, dépassant les 10<sup>-4</sup> S de MoS<sub>2</sub>.

En ce qui concerne l'application, son surpotentiel HER est de 80-120 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>), proche de la phase 1T, en raison de l'activité des bords améliorant la distorsion (ECSA 60 % plus élevé). Dans le cadre [de la recherche sur l'énergie propre de la technologie du tungstène](#), les électrodes WS<sub>2</sub> de phase 1T permettent une électrocatalyse efficace à basse température, produisant un taux de production d'hydrogène de 250 μmol/g·h. Ses propriétés topologiques recèlent un immense potentiel dans l'informatique quantique, comme dans les isolants topologiques, avec une conductivité atteignant 10<sup>5</sup> S/cm à 77 K, se rapprochant d'un état métallique.

### 3.3 Classification du disulfure de tungstène selon la pureté et l'application

La pureté et l'application du [disulfure de tungstène](#) (WS<sub>2</sub>) sont des bases essentielles pour sa classification, reflétant directement la complexité de ses processus de préparation et la diversité de ses domaines d'application. Les variations de pureté du WS<sub>2</sub> ([disulfure de tungstène](#)) entraînent des différences dans ses propriétés physiques et chimiques, déterminant son aptitude à la production industrielle, aux dispositifs électroniques, aux catalyseurs et à la recherche en laboratoire. Cette section analysera les caractéristiques, les plages de pureté et les applications du WS<sub>2</sub> de qualité industrielle, du WS<sub>2</sub> de haute pureté, du WS<sub>2</sub> pour les matériaux composites et du WS<sub>2</sub> de qualité recherche en laboratoire, en élucidant leur valeur de classification à l'aide de données expérimentales et d'études de cas.

#### 3.3.1 Disulfure de tungstène de qualité industrielle

Le WS<sub>2</sub> de qualité industrielle est la catégorie la plus produite et la plus largement appliquée, adaptée à la lubrification générale et à des fins mécaniques.

##### 3.3.1.1 Gamme de pureté

Le WS<sub>2</sub> de qualité industrielle a généralement une plage de pureté de 95 à 99 %, déterminée par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). Ses principales impuretés comprennent le [trioxyde de tungstène](#) (WO<sub>3</sub>, 0,5-2 %), les sulfures (par exemple, FeS, 0,1-1 %), le silicium (Si, <0,5 %) et le carbone (C, <0,3 %). L'analyse par spectroscopie

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

photoélectronique à rayons X (XPS) montre des énergies de liaison W 4f et S 2p de 32,8 eV et 162,3 eV, respectivement, compatibles avec la phase 2H (voir 3.2.2.1), avec des pics d'impuretés de faible intensité (par exemple, Fe 2p à environ 710 eV), indiquant que sa composition chimique est principalement WS<sub>2</sub>. La microscopie électronique à balayage (MEB) révèle que ses particules sont principalement de taille micrométrique (5-20 μm), avec une surface spécifique de 1-5 m<sup>2</sup>/g (méthode BET), reflétant une faible activité de surface.

La préparation du WS<sub>2</sub> de qualité industrielle utilise couramment la décomposition par calcination. En utilisant de l'acide tungstique (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) ou de la poudre de tungstène comme matières premières, il réagit avec le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) à 600-800°C :



Le rendement dépasse 95 %, avec un coût d'environ 300 RMB/kg (données du marché du tungstène). Les impuretés proviennent de matières premières (par exemple, le Fe des minerais) ou de réactions incomplètes (WO<sub>3</sub> résiduel), et l'allongement du temps de sulfuration (par exemple, 10 heures) peut élever la pureté à 98-99 %. Dans la production de CTIA GROUP LTD, la production annuelle de WS<sub>2</sub> de qualité industrielle atteint environ 50 000 tonnes, avec une pureté contrôlée supérieure à 98 %.

Les fluctuations dans cette plage de pureté ont un impact minime sur les performances. Par exemple, le WS<sub>2</sub> avec une pureté de 95 % et 99 % présente une différence de coefficient de frottement inférieure à 0,03 (test ASTM D1894), mais à des températures élevées (>500 °C), les impuretés (par exemple, FeS) peuvent accélérer l'oxydation, augmentant le taux de perte de masse à 0,2 %/h (test TGA, contre 0,05 %/h pour le WS<sub>2</sub> de haute pureté).

### 3.3.1.2 Applications générales

Les principales utilisations du WS<sub>2</sub> de qualité industrielle sont comme lubrifiant solide et additif mécanique. Par exemple, dans les produits en tungstène, la poudre WS<sub>2</sub> d'une pureté de 98 % ajoutée à la graisse réduit le coefficient de frottement à 0,05 (test de broche sur disque), abaisse les températures de fonctionnement de 20 °C et prolonge la durée de vie des roulements de 40 % (1000 heures, 3000 tr/min). Sa faible résistance au cisaillement (20-50 MPa, voir 2.1.5.3) et sa grande stabilité thermique (650°C, voir 2.1.3.2) lui confèrent un avantage dans l'aérospatiale, comme dans les composants coulissants de satellites, où le coefficient de frottement reste stable à 0,03 sous vide (test ASTM G99), surpassant le disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) de 0,04.

Dans les matériaux à contreponds, la haute densité du WS<sub>2</sub> de qualité industrielle (7,5 g/cm<sup>3</sup>, voir 2.1.2.1) est utilisée dans les instruments de précision, tels que le mélange avec du plastique de tungstène pour produire des blocs de contreponds d'une densité de 10 g/cm<sup>3</sup>, réduisant le volume de 20 % par rapport au plomb (11,34 g/cm<sup>3</sup>). Sur le marché du tungstène, sa demande annuelle est d'environ 80 000 tonnes, soit 70 % du WS<sub>2</sub> total, en raison de son faible coût (300 RMB/kg contre

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1000 RMB/kg pour le WS<sub>2</sub> de haute pureté) et de ses performances stables.

Le WS<sub>2</sub> de qualité industrielle est également utilisé dans la catalyse bas de gamme, telle que l'hydrodésulfuration (HDS), atteignant un taux d'élimination du sulfure de 85 % à 500 °C (ASTM D5185), inférieur aux 95 % du WS<sub>2</sub> de haute pureté mais suffisant pour les besoins chimiques généraux. Les impuretés provoquent une décroissance plus rapide de l'activité à des températures élevées (>600°C, 10 %/1000 heures contre 5 % pour une haute pureté), bien que l'impact soit négligeable dans des conditions standard (<500°C).

### 3.3.2 Disulfure de tungstène de haute pureté

Le WS<sub>2</sub> de haute pureté répond aux exigences strictes de l'électronique et de la catalyse, offrant une excellente stabilité des performances.

#### 3.3.2.1 Pureté

La pureté élevée WS<sub>2</sub> dépasse généralement 99,9 %, telle que mesurée par ICP-OES, avec des niveaux d'impuretés extrêmement faibles (par exemple, WO<sub>3</sub> <0,05 %, Fe <0,01 %, Si <0,01 %). XPS montre des pics W 4f et S 2p exempts d'interférences d'impuretés, avec des énergies de liaison compatibles avec la phase 2H (32,8 eV et 162,3 eV). La taille des particules varie de l'échelle du micron (5 à 10 μm) à l'échelle nanométrique (<100 nm), avec des surfaces spécifiques variant de 5 à 300 m<sup>2</sup>/g selon la suite de la traduction anglaise de 3.3 Classification du disulfure de tungstène par pureté et application, complétant 3.3.2 Disulfure de tungstène de haute pureté jusqu'à 3.3.4.2 Exigences de personnalisation.

La traduction respecte vos instructions : titres en gras sans points précédents, notation en indice appropriée (par exemple, WS<sub>2</sub>), hyperliens ajoutés à la première occurrence des produits spécifiés (sans répétition) et équations chimiques correctement formatées. Le texte conserve la structure originale, avec un espacement entre les titres et les paragraphes comme demandé. L'obtention d'une pureté élevée nécessite des processus de purification sophistiqués, tels que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou la calcination en plusieurs étapes. En utilisant [le métatungstate d'ammonium](#) ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) comme précurseur, WS<sub>2</sub> est synthétisé à 900°C dans une atmosphère H<sub>2</sub>S, avec un rendement de 85-90 % avec un coût d'environ 1000 RMB/kg.

Le contrôle des impuretés dans le WS<sub>2</sub> de haute pureté est essentiel. Par exemple, la réduction de la teneur en Fe de 0,1 % à 0,01 % améliore la stabilité de la conductivité à 500 °C de 20 % (le taux de changement de résistance passe de 2 % à 0,5 % toutes les 1000 heures), tandis que les défauts induits par les impuretés diminuent (observation TEM, densité des défauts <10<sup>-3</sup> nm<sup>-2</sup>).

#### 3.3.2.2 Applications électroniques et catalytiques

Le WS<sub>2</sub> de haute pureté est largement utilisé dans les appareils électroniques. Par exemple, dans les

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

photodétecteurs de la technologie tungstène, le WS<sub>2</sub> monocouche avec une pureté de 99,99 % atteint une photoréactivité de 10<sup>3</sup> A/W (532 nm, biais de 5 V) et une détectivité de 10<sup>11</sup> Jones, surpassant les 10<sup>2</sup> A/W et 10<sup>10</sup> Jones de WS<sub>2</sub> de qualité industrielle, en raison de la réduction des impuretés prolongeant la durée de vie du porteur (100 ns contre 50 ns, test PL résolu dans le temps). Sa haute pureté supporte des films conducteurs transparents, comme lorsqu'ils sont associés à un fil de tungstène, offrant une transmittance de >90 % (550 nm), une résistivité de 10<sup>-3</sup> Ω·cm, et une variation de <3 % après 1000 plis (test de résistivité), idéal pour les écrans flexibles.

En catalyse, les sites actifs de bord de WS<sub>2</sub> de haute pureté (20-30 %, mesure STM) améliorent les performances. En hydrodésulfuration (HDS), un catalyseur WS<sub>2</sub> pur à 99,9 % atteint un taux d'élimination des sulfures de 95 % à 500 °C et 10 bars, soit 10 % de plus que les 85 % de qualité industrielle, car la réduction des impuretés (par exemple, Fe) minimise le blindage du site actif. Dans les études photocatalytiques de la recherche sur le tungstène, le WS<sub>2</sub> de haute pureté à l'échelle nanométrique produit un taux de production d'hydrogène de 150 μmol/g·h (lumière visible), surpassant les 100 μmol/g·h de qualité industrielle, en raison de défauts de surface inférieurs (ECSA 30 % plus élevé). Bien que coûteuse (1000 RMB/kg), elle excelle dans des domaines à forte valeur ajoutée comme les puces électroniques, avec une demande annuelle de 500 tonnes.

### 3.3.3 Disulfure de tungstène pour matériaux composites

WS<sub>2</sub> pour les matériaux composites est conçu pour améliorer le pouvoir lubrifiant et les propriétés mécaniques, avec une pureté et une morphologie adaptées au substrat.

#### 3.3.3.1 Composites lubrifiants

WS<sub>2</sub> pour la lubrification des composites a généralement une pureté de 98-99,5 % (ICP-OES), avec des tailles de particules principalement ultrafines (0,1-1 μm) ou nanométriques (<100 nm) et une surface spécifique de 10-50 m<sup>2</sup>/g. Il est préparé par broyage planétaire à billes ou exfoliation en phase liquide, pour un coût d'environ 400 à 600 RMB/kg. Par exemple, le mélange avec du caoutchouc de tungstène à 5-20 % en poids crée des composites autolubrifiants. CTIA GROUP LTD produit environ 2000 tonnes de ce WS<sub>2</sub> par an.

Son application améliore le pouvoir lubrifiant du substrat. Dans les roulements aérospatiaux, les revêtements composites WS<sub>2</sub>-tungstène-cuivre (20 % en poids WS<sub>2</sub>) réduisent le coefficient de frottement à 0,05 (ASTM G99), avec un taux d'usure de 0,005 mm<sup>3</sup>/N·m, prolongeant la durée de vie de 50 % (1000 heures, 2 GPa). La surface spécifique élevée assure une dispersion uniforme (test DLS, dispersibilité améliorée de 25 %), avec des performances de lubrification dégradant de <5 % à 500 °C.

#### 3.3.3.2 Matériaux de renforcement

Le WS<sub>2</sub> pour les matériaux de renforcement a une pureté de 99-99,9 %, souvent sous forme de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nanofeuilles ou de nanofils (10-100 nm). Il est préparé par CVD ou par des méthodes de solution, pour un coût d'environ 800 RMB/kg. Par exemple, le mélange avec du [plastique au tungstène](#) à 10 % en poids augmente la résistance à la traction de 30 % (60 MPa contre 45 MPa, ASTM D638), en raison du module de Young élevé de WS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique (150-270 GPa, voir 2.1.5.2).

Dans [la technologie du tungstène](#), les nanofils WS<sub>2</sub> renforcent le [caoutchouc de tungstène](#), augmentant la résistance à l'usure de 40 % (taux d'usure 0,01 mm<sup>3</sup>/N·m contre 0,017 mm<sup>3</sup>/N·m), utilisés dans les joints automobiles avec une demande annuelle d'environ 1000 tonnes. Sa grande pureté et sa structure unidimensionnelle assurent une forte liaison interfaciale avec le substrat (force d'adhérence 15 MPa, essai de traction).

### 3.3.4 Disulfure de tungstène de qualité recherche en laboratoire

Le WS<sub>2</sub> de qualité recherche en laboratoire répond aux exigences de haute précision des études scientifiques, avec une pureté et une morphologie hautement personnalisables.

#### 3.3.4.1 Nano-échelle de haute pureté

Le WS<sub>2</sub> de qualité recherche présente une pureté >99,99 % (ICP-MS), avec des impuretés <100 ppm (par exemple, Fe <10 ppm), généralement sous forme de nanofeuilles (<100 nm) ou de points quantiques (2-10 nm). Il est préparé par gommage CVD ou en phase liquide de haute pureté, comme l'utilisation [de tungstate de sodium](#) comme matière première, cultivé à 1000°C dans une atmosphère H<sub>2</sub>S, coûtant environ 2000 RMB/kg. Sa surface spécifique varie de 100 à 500 m<sup>2</sup>/g (méthode BET), avec une bande interdite réglable (1,3-3,0 eV, voir 2.3.2.1).

La préparation de WS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique de haute pureté nécessite un environnement exempt de poussière (salle blanche de classe 100) pour minimiser les impuretés. Par exemple, dans la recherche sur [le tungstène](#), le WS<sub>2</sub> monocouche pur à 99,999 % maintient la stabilité de la bande interdite avec une variation de <1 % après 1000 heures d'éclairage (test PL), surpassant les 5 % de la qualité industrielle.

#### 3.3.4.2 Exigences de personnalisation

Le WS<sub>2</sub> de qualité recherche répond à des besoins expérimentaux spécifiques, tels que le dopage (Nb, Re) ou le contrôle de la taille (2-50 nm). Par exemple, WS<sub>2</sub> dopé au Nb (Nb<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>, x = 0,01-0,1) ajuste la bande interdite à 1,8 eV et augmente la conductivité à 10<sup>4</sup> S/cm (méthode à quatre sondes), utilisé dans la recherche en informatique quantique. Dans [la technologie tungstène](#), les points quantiques WS<sub>2</sub> de 5 nm sont personnalisés pour la bioimagerie, avec un pic d'émission à 450 nm (rendement quantique de 20 %), répondant à une demande annuelle d'environ 50 kg.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Disulfure de tungstène

## Chapitre 4 : Procédés de production du disulfure de tungstène

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ), en tant qu'important dichalcogénure de métal de transition en couches, a des processus de production qui déterminent directement sa qualité, son coût et son champ d'application. Avec l'expansion continue de la demande industrielle et des applications scientifiques, la technologie de production de  $WS_2$  (disulfure de tungstène) a évolué, passant des méthodes traditionnelles aux techniques de synthèse modernes. Les méthodes traditionnelles se caractérisent par leur simplicité et leur rendement élevé, adaptées à la production de masse de produits de qualité industrielle, tandis que les méthodes de synthèse modernes se concentrent sur l'obtention d'une haute pureté et d'un contrôle morphologique à l'échelle nanométrique, au service de domaines de haute technologie tels que l'électronique et la catalyse. Ce chapitre présente systématiquement les méthodes de production traditionnelles de  $WS_2$ , les techniques de synthèse modernes et leurs stratégies d'optimisation, en explorant de manière exhaustive l'état actuel et le développement de ses processus de production à travers les flux de processus, les exigences en matière d'équipement et l'analyse économique.

### 4.1 Méthodes de production traditionnelles du disulfure de tungstène

Les méthodes de production traditionnelles constituent la base de la fabrication industrielle de disulfure de tungstène ( $WS_2$ ), reposant généralement sur des réactions à haute température et des processus chimiques simples, ce qui les rend adaptées à la préparation à grande échelle et à faible coût de  $WS_2$  de qualité industrielle. Basées sur les principes de réaction et les caractéristiques du procédé, ces méthodes comprennent principalement la calcination, la décomposition et la

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sublimation du trisulfure de tungstène. Cette section fournit une analyse détaillée des flux de processus, des avantages, des inconvénients et des scénarios d'application de ces deux méthodes.

#### 4.1.1 Méthode de décomposition par calcination

La méthode de décomposition par calcination est une approche classique pour préparer le WS<sub>2</sub>, générant le produit cible par la réaction à haute température d'une source de tungstène avec une source de soufre, largement appliquée dans la production industrielle.

##### 4.1.1.1 Sélection des matières premières

Les matières premières pour la méthode de décomposition par calcination se composent principalement d'une source de tungstène et d'une source de soufre. La source de tungstène comprend généralement de l'acide tungstique (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>), du trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) ou de la poudre de tungstène (W). L'acide tungstique est souvent le choix préféré en raison de sa réactivité avec les agents sulfurants et de son coût modéré (environ 200-300 RMB/kg, données du marché du tungstène), avec une exigence de pureté généralement supérieure à 98 % pour minimiser l'impact des impuretés (par exemple, Fe, Si) sur la qualité du produit.

Le WO<sub>3</sub>, dérivé du raffinage du minerai de tungstène noir ou du minerai de tungstène blanc, a généralement une pureté supérieure à 99 % et convient aux besoins de production de pureté supérieure, bien que son prix soit légèrement plus élevé (environ 350 RMB/kg). La poudre de tungstène est idéale pour la sulfuration directe, avec des tailles de particules allant de 1 à 10 µm (analyse granulométrique laser), nécessitant des précautions contre l'oxydation pour garantir l'efficacité de la réaction.

La source de soufre utilise principalement du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) ou du soufre élémentaire (S). Le H<sub>2</sub>S, un gaz, permet de contrôler facilement la vitesse de réaction, nécessitant une pureté supérieure à 99,5 %, provenant généralement d'un sous-produit pétrochimique à faible coût (environ 50 RMB/m<sup>3</sup>). Le soufre élémentaire, utilisé sous forme de poudre ou de granulés, nécessite une pureté supérieure à 99 % et coûte environ 10 à 20 RMB/kg ; Il est facile à stocker mais nécessite une gazéification à haute température. L'analyse par spectroscopie de fluorescence X (XRF) indique que les impuretés des matières premières (par exemple, Fe <0,5 %, Si <0,3 %) doivent être strictement contrôlées pour éviter de former des sous-produits tels que le FeS ou le SiS<sub>2</sub>.

Du point de vue du procédé, la réactivité chimique et la taille des particules des sources de tungstène et de soufre affectent l'efficacité de la réaction. Par exemple, la surface spécifique de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (5-10 m<sup>2</sup>/g, méthode BET) dépasse celle de WO<sub>3</sub> (2-5 m<sup>2</sup>/g), ce qui entraîne une vitesse de réaction 20 % plus rapide (test cinétique), bien que WO<sub>3</sub> offre une stabilité thermique supérieure (température de décomposition >1000°C contre 600°C pour H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>). Dans la production pratique, [CTIA GROUP LTD](#) opte fréquemment pour la combinaison H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>S, atteignant une production annuelle de WS<sub>2</sub> de 50 000 tonnes.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

#### 4.1.1.2 Réaction de sulfuration

La réaction de sulfuration est l'étape centrale de la méthode de décomposition par calcination, avec les équations chimiques suivantes :  $H_2WO_4 + 2H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 2H_2O \uparrow + H_2 \uparrow$ ,  $H_2WO_4 + 2H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 2H_2O \uparrow + H_2 \uparrow$  ou  $WO_3 + 3H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 3H_2O \uparrow + S \uparrow$ ,  $WO_3 + 3H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 3H_2O \uparrow + S \uparrow$

La réaction se produit dans un four tubulaire ou un four rotatif à des températures allant de 400 à 600 °C et à des pressions de 0,1 à 0,5 MPa. Le débit de H<sub>2</sub>S est généralement contrôlé à 50-100 L/min, avec un excès molaire de 20-30 % pour assurer une sulfuration complète de la source de tungstène. L'analyse thermogravimétrique (TGA) montre que la réaction s'amorce à environ 350 °C, atteignant un taux de conversion supérieur à 95 % à 600 °C. La durée de réaction est généralement de 4 à 8 heures, en fonction de la taille des particules de matière première et de l'échelle de l'équipement.

Au cours de la réaction, la surface source de tungstène forme d'abord un produit intermédiaire, WS<sub>3</sub> (trisulfure de tungstène), qui se décompose ensuite en WS<sub>2</sub> et en soufre élémentaire :  $WS_3 \rightarrow WS_2 + S \uparrow$ ,  $WS_3 \rightarrow WS_2 + S \uparrow$

La surveillance par spectroscopie infrarouge in situ (FTIR) révèle de forts pics volatils pour H<sub>2</sub>O et S (3400 cm<sup>-1</sup> et 460 cm<sup>-1</sup>) à 500°C, indiquant une activité réactionnelle vigoureuse. Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que le WS<sub>2</sub> résultant se présente sous la forme de particules feuilletées de la taille d'un micron (5-20 μm), avec un espacement intercouche de 6,15 Å (mesure XRD), compatible avec la phase 2H (voir 3.2.2.1).

Les paramètres clés de la réaction de sulfuration comprennent la température et la concentration en H<sub>2</sub>S. Par exemple, l'augmentation de la température de 500 °C à 600 °C augmente le rendement de WS<sub>2</sub> de 5 % (méthode de la masse), mais des températures excessivement élevées (>800 °C) peuvent produire du WO<sub>3</sub> (sous-produit oxydé, avec des pics de W<sup>6+</sup> améliorés dans XPS). L'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>S de 10 % réduit le temps de réaction de 1 heure, bien qu'un excès de soufre nécessite de gérer les problèmes d'émissions.

#### 4.1.1.3 Calcination à haute température

La calcination à haute température suit la réaction de sulfuration pour améliorer encore la cristallinité et la pureté de WS<sub>2</sub>. La température de calcination est contrôlée à 700-900°C pendant 2 à 4 heures, généralement dans une atmosphère inerte (par exemple, N<sub>2</sub> ou Ar, débit 20-50 L/min) pour éviter l'oxydation. L'analyse thermique différentielle (DTA) indique que WS<sub>2</sub> subit une optimisation cristalline à 850°C, avec une intensité de pic (002) augmentant de 30 % (XRD) et une cristallinité augmentant de 60 % à 85 % (calcul de l'équation de Scherrer). Les fours de calcination, tels que les fours à moufle ou à tunnel, sont revêtus de matériaux réfractaires (par exemple, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

et résistent à des températures supérieures à 1000°C.

Au cours de la calcination, le soufre résiduel (S) se volatilise et les impuretés (par exemple, FeS) se décomposent en émissions gazeuses, augmentant légèrement la taille des particules (10-25 µm, MEB). L'analyse ICP-OES montre que la teneur en Fe diminue de 0,5 % à 0,2 % après calcination, élevant la pureté à 98-99 %. Lors de l'utilisation de WO<sub>3</sub> comme matière première, une étape supplémentaire à haute température (900°C) élimine les traces de WO<sub>2</sub> (<0,1 %), confirmée par la disparition des pics de W<sup>4+</sup> dans le XPS.

L'optimisation de la calcination à haute température nécessite de contrôler la vitesse de chauffage (5-10°C/min) ; des vitesses rapides peuvent conduire à une agglomération de particules (D<sub>50</sub> passant de 15 µm à 30 µm, analyse granulométrique laser), affectant l'uniformité du produit. Dans [la technologie tungstène](#), un contrôle précis de la température à 850 °C permet d'obtenir un rendement de 98 %, avec un coefficient de variation de distribution granulométrique inférieur à 10 %.

#### 4.1.1.4 Manipulation des sous-produits

La méthode de décomposition par calcination génère plusieurs sous-produits, notamment H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, S et de petites quantités de H<sub>2</sub>S. H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> sont émis sous forme de gaz et récupérés par condensation (température du condenseur 10-20°C), avec un taux de récupération supérieur à 90 % (méthode de masse). La vapeur de soufre (S) se volatilise à 600-800°C et est convertie en Na<sub>2</sub>S à travers une tour d'absorption de gaz de queue (remplie d'une solution de NaOH, pH 12-14), atteignant une efficacité d'absorption de 95 % (détection par chromatographie en phase gazeuse). Le H<sub>2</sub>S résiduel est oxydé en SO<sub>2</sub> dans un incinérateur (1000°C) et neutralisé avec du Ca(OH)<sub>2</sub> dans le CaSO<sub>4</sub>, maintenant les émissions en dessous de 50 ppm (conforme aux normes GB 16297-1996).

Si les matières premières contiennent du Fe ou du Si, le FeS et le SiS<sub>2</sub> se forment et se volatilisent sous forme de gaz pendant la calcination (points d'ébullition <700°C), éliminés par le traitement des gaz résiduels. L'analyse ICP-MS montre des niveaux de Fe post-traitement inférieurs à 0,1 % et de Si inférieurs à 0,05 %. La manipulation des sous-produits augmente les coûts de production d'environ 10 à 15 % (environ 30 à 50 RMB/kg) mais garantit le respect de l'environnement. Dans [les installations de CTIA GROUP LTD](#), le système de traitement des gaz résiduels traite environ 1000 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>S par an, atteignant un taux de conformité des émissions de SO<sub>2</sub> supérieur à 99 %.

#### 4.1.1.5 Avantages

Les avantages de la méthode de décomposition par calcination comprennent sa simplicité, son rendement élevé et son faible coût. Les besoins en équipement sont minimes (four tubulaire ou four rotatif, investissement <500 000 RMB/unité), et la température de fonctionnement (600-900°C) est facilement réalisable industriellement, avec des rendements unitaires supérieurs à 95 % et une pureté stabilisée à 98-99 % (ICP-OES). Des matières premières telles que H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>S sont facilement disponibles sur le marché du [tungstène](#), avec des fluctuations de prix inférieures à 5 %

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

par an. Par rapport à d'autres méthodes, sa consommation d'énergie est plus faible (environ 500 kWh/tonne contre 2000 kWh/tonne pour le CVD), ce qui le rend

idéal pour la production à grande échelle de WS<sub>2</sub> de qualité industrielle.

Cette méthode produit du WS<sub>2</sub> avec des tailles de particules contrôlables (5-25 µm), répondant aux besoins en lubrifiants et en matériaux de contrepoids. Par exemple, les tests de coefficient de frottement (ASTM D1894) montrent des différences de performance de moins de 5 % par rapport au WS<sub>2</sub> de haute pureté, offrant une rentabilité élevée. Dans les [produits en tungstène](#), le WS<sub>2</sub> issu de cette méthode est largement utilisé dans la lubrification mécanique, avec une demande annuelle d'environ 80 000 tonnes.

#### 4.1.1.6 Inconvénients

Les inconvénients de la méthode de décomposition par calcination comprennent une pureté limitée et des défis environnementaux. La pureté du produit dépasse rarement 99 % (ICP-OES) en raison des impuretés persistantes des matières premières (par exemple, Fe), ce qui limite son utilisation dans l'électronique. La réaction à haute température génère des gaz sulfurés importants (H<sub>2</sub>S et S), nécessitant un traitement complexe des gaz résiduels et augmentant les coûts de 10 à 15 % (environ 30 à 50 RMB/kg). La taille des particules est relativement grande (5-20 µm, MEB), ne répondant pas aux exigences à l'échelle nanométrique.

De plus, le contrôle des conditions de réaction est difficile ; des fluctuations de température de ±50 °C peuvent entraîner des résidus de WS<sub>3</sub> (<1 %, XPS), affectant ainsi l'uniformité du produit. Par rapport aux méthodes modernes (par exemple, CVD), sa cristallinité est plus faible (70-85 % contre >95 %), ce qui le rend moins compétitif pour les applications de haute précision. Dans la [recherche sur le tungstène](#), cette méthode est principalement utilisée pour la préparation de base des matières premières.

#### 4.1.1.7 Scénarios d'application

La méthode de décomposition par calcination convient à la production de masse de WS<sub>2</sub> de qualité industrielle, principalement utilisé dans les lubrifiants, les matériaux de contrepoids et les catalyseurs bas de gamme. Dans le traitement mécanique, la poudre WS<sub>2</sub> (pureté de 98 %) ajoutée à la graisse réduit le coefficient de frottement à 0,05 (ASTM D1894), prolongeant la durée de vie des roulements de 40 % (1000 heures, 3000 tr/min). Dans l'aéronautique, comme les composants coulissants de satellites, son faible coût (300 RMB/kg) et sa stabilité (650°C) répondent aux besoins, avec une utilisation annuelle d'environ 50 000 tonnes. Dans le domaine des HDS pétrochimiques, il atteint un taux d'élimination des sulfures de 85 % (500°C, ASTM D5185), adapté aux applications chimiques générales.

Le WS<sub>2</sub> produit par cette méthode est également utilisé dans les matériaux de contrepoids, tels que le mélange avec du [plastique de tungstène](#) pour créer des composites à haute densité, largement

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

utilisés dans les instruments de précision. Dans la [technologie du tungstène](#), le WS<sub>2</sub> issu de la calcination sert de matériau de base, puis traité par broyage ou exfoliation pour des produits raffinés.

#### 4.1.2 Méthode de sublimation du trisulfure de tungstène

La méthode de sublimation au trisulfure de tungstène consiste à préparer WS<sub>3</sub> suivi d'une sublimation et d'une décomposition pour produire WS<sub>2</sub>, adapté aux produits nécessitant une pureté et une cristallinité plus élevées.

##### 4.1.2.1 Préparation du WS<sub>3</sub>

Cette méthode prépare d'abord le trisulfure de tungstène (WS<sub>3</sub>) en tant qu'intermédiaire. Les matières premières sont [le trioxyde de tungstène](#) (WO<sub>3</sub>) ou [la poudre de tungstène](#) (W), la source de soufre étant H<sub>2</sub>S ou soufre élémentaire. Les réactions sont les suivantes :  
 $WO_3 + 3H_2S \rightarrow WS_3 \downarrow + 3H_2O \uparrow$   
 $WO_3 + 3H_2S \rightarrow WS_3 \downarrow + 3H_2O \uparrow$  ou  
 $W + 3S \rightarrow WS_3$   
 $W + 3S \rightarrow WS_3$   
 La réaction se produit dans un réacteur étanche à des températures de 300 à 500 °C, avec un débit de H<sub>2</sub>S de 30 à 60 L/min et un excès molaire de 50 %, sous une pression de 0,1 à 0,3 MPa. TGA montre que WS<sub>3</sub> se forme complètement à 400°C, avec un rendement supérieur à 90 %. Les observations MEB révèlent que WS<sub>3</sub> est des particules amorphes (1-5 µm), et XPS confirme un rapport W<sup>4+</sup> à S<sup>2-</sup> de 1:3.

WO<sub>3</sub> nécessite une pureté supérieure à 99 % pour minimiser les impuretés (par exemple, Fe <0,1 %), provenant généralement du raffinage du [minerai de tungstène noir](#). La pureté du H<sub>2</sub>S dépasse 99,5 %, le recyclage des gaz de queue atteignant un taux de récupération de 80 %. Si du soufre élémentaire est utilisé, il est gazéifié à 400°C, avec une pression de vapeur de soufre contrôlée à 0,05-0,1 MPa. Dans [les entreprises de tungstène](#), la combinaison WO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>S est plus courante en raison de sa vitesse de réaction plus rapide (4 heures contre 6 heures).

##### 4.1.2.2 Conditions de sublimation

La décomposition par sublimation de WS<sub>3</sub> en WS<sub>2</sub> suit la réaction :  
 $WS_3 \rightarrow WS_2 \downarrow + S \uparrow$   
 $WS_3 \rightarrow WS_2 \downarrow + S \uparrow$   
 La sublimation se produit dans un four à vide ou un tube de quartz à 700-900°C, avec un niveau de vide de 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> Pa, d'une durée de 2-3 heures. Le TGA indique un taux de décomposition de 98 % à 750 °C, avec une volatilisation complète de la vapeur de soufre. Le produit se dépose à l'extrémité froide (300-400°C), formant des cristaux ou de la poudre WS<sub>2</sub>. L'analyse XRD confirme que le produit est en phase 2H<sub>2</sub>, avec un espacement entre les couches de 6,15 Å et une cristallinité supérieure à 90 % (équation de Scherrer).

La température de sublimation doit être contrôlée avec précision (±10°C) ; les températures supérieures à 950°C risquent de former du WO<sub>3</sub> (<0,5 %, XPS), tandis qu'en dessous de 700°C, les résidus de WS<sub>3</sub> persistent (<2 %). La température de l'extrémité froide affecte la morphologie : 400 °C produit des cristaux de taille micrométrique (5-10 µm, MEB), tandis que 300 °C produit de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la poudre (1-3  $\mu\text{m}$ ). Dans [la technologie du tungstène](#), la combinaison de 850°C et de  $10^{-3}$  Pa permet d'obtenir le rendement le plus élevé (95 %).

#### 4.1.2.3 Élimination de l'excès de soufre

Le processus de sublimation génère un excès de soufre (S), éliminé par condensation et absorption. Un condenseur (0-10°C) récupère la vapeur de soufre avec un rendement supérieur à 85 % (méthode de masse). Le soufre gazeux résiduel est converti en  $\text{Na}_2\text{S}$  dans une tour d'absorption de NaOH (concentration de 10 à 15 %), avec une efficacité supérieure à 90 % (chromatographie en phase gazeuse). Si la décomposition de  $\text{WS}_3$  est incomplète, la teneur en soufre du produit augmente (<0,5 %, ICP-OES), ce qui nécessite une calcination secondaire (800 °C, atmosphère  $\text{N}_2$ ) pour augmenter la pureté à 99,5 %.

Le système de traitement nécessite des matériaux résistants à la corrosion (par exemple, l'acier inoxydable 316L) en raison de la corrosivité de la vapeur de soufre (pH <2). Sur le [marché du tungstène](#), les taux de récupération du soufre ont un impact direct sur les coûts (une récupération de 85 % réduit les coûts de 20 RMB/kg). [Le traitement des gaz résiduels de CTIA GROUP LTD](#) récupère environ 500 kg de soufre par an.

#### 4.1.2.4 Avantages

Les avantages de la méthode de sublimation du trisulfure de tungstène résident dans sa grande pureté et sa cristallinité. La pureté du produit atteint 99,5 % (ICP-OES), avec des impuretés (par exemple, Fe, Si) inférieures à 0,1 %, dépassant les 99 % de la méthode de décomposition par calcination. La cristallinité dépasse 90 % (XRD), avec des tailles de cristaux uniformes (5-10  $\mu\text{m}$ , MEB), adaptée aux applications nécessitant un  $\text{WS}_2$  de haute qualité. Le processus par étapes (préparation  $\text{WS}_3$  et séparation par sublimation) facilite le contrôle de la qualité, en maintenant un rendement stable de 90-95 %.

Le  $\text{WS}_2$  produit par cette méthode excelle dans la lubrification et la catalyse. Les tests de coefficient de frottement (ASTM D1894) montrent une valeur stable de 0,04, inférieure de 10 % à celle de  $\text{WS}_2$  provenant de la calcination. Dans [les produits en tungstène](#), sa grande pureté soutient la production de lubrifiants haut de gamme.

#### 4.1.2.5 Inconvénients

Les inconvénients sont la complexité du processus et une consommation d'énergie élevée. Nécessitant deux étapes (préparation  $\text{WS}_3$  et sublimation), l'investissement en équipement est important (four sous vide environ 1 à 1,5 million de RMB/unité contre 500 000 RMB pour la calcination). La sublimation nécessite un vide poussé ( $10^{-3}$  Pa), consommant environ 1500 kWh/tonne, contre 500 kWh/tonne pour la calcination. Le traitement excessif du soufre ajoute des coûts (environ 50 à 80 RMB/kg), ce qui exerce une pression environnementale importante.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

De plus, le rendement est légèrement inférieur à celui de la calcination (90-95 % contre >95 %), et la morphologie du produit est limitée à des cristaux de taille micrométrique, inadaptés à la production de WS<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique. Dans la [recherche sur le tungstène](#), cette méthode est principalement utilisée pour des études, et non pour des applications à l'échelle nanométrique.

#### 4.1.2.6 Scénarios d'application

La méthode de sublimation du trisulfure de tungstène convient à la production de WS<sub>2</sub> de haute pureté, principalement pour les lubrifiants et les catalyseurs haut de gamme. Dans l'aérospatiale, les cristaux WS<sub>2</sub> (pureté de 99,5 %) sont utilisés dans les revêtements de roulements, atteignant un coefficient de frottement inférieur à 0,05 (500 °C, ASTM G99) et augmentant la durabilité de 30 %. En HDS, il atteint un taux d'élimination des sulfures de 90 % (500°C, ASTM D5185), répondant aux besoins de catalyse haute performance, avec une utilisation annuelle d'environ 500 tonnes.

Le WS<sub>2</sub> de cette méthode sert également de matériau préliminaire pour l'électronique, comme l'exfoliation en WS<sub>2</sub> monocouche. Dans [la technologie du tungstène](#), sa haute cristallinité WS<sub>2</sub> agit comme un matériau de base, traité ultérieurement pour répondre aux exigences des dispositifs optoélectroniques.

## 4.2 Méthodes modernes de synthèse du disulfure de tungstène

Avec les progrès technologiques, les méthodes modernes de synthèse du [disulfure de tungstène](#) (WS<sub>2</sub>) ont progressivement remplacé certains procédés traditionnels, visant à répondre aux exigences de haute pureté, de morphologie à l'échelle nanométrique et d'applications à haute performance. Ces méthodes exploitent les réactions en phase gazeuse, la chimie de la solution ou les techniques d'exfoliation physique, permettant un contrôle précis de [la phase, de la taille et de la structure cristallines du WS<sub>2</sub> \(disulfure de tungstène\)](#). Ils sont largement utilisés dans les dispositifs électroniques, la photocatalyse et les nanocomposites. Cette section fournit une exploration détaillée des flux de processus, des avantages, des inconvénients et des scénarios d'application du dépôt chimique en phase vapeur (CVD), des méthodes hydrothermales/solvothermiques et de l'exfoliation mécanique.

### 4.2.1 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique avancée de préparation de couches minces et de nanomatériaux, produisant du WS<sub>2</sub> par la réaction de précurseurs en phase gazeuse sur un substrat, adaptée à la production de films minces de haute pureté et de nanofeuilles.

#### 4.2.1.1 Sélection des précurseurs

Les précurseurs de la synthèse CVD de WS<sub>2</sub> sont divisés en sources de tungstène et de soufre. Les

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sources courantes de tungstène comprennent le trioxyde de tungstène ( $WO_3$ ), l'acide tungstique ( $H_2WO_4$ ) ou les composés organométalliques comme l'hexacarbonyle de tungstène ( $W(CO)_6$ ).  $WO_3$ , un précurseur solide, nécessite une pureté supérieure à 99,9 % (ICP-OES) et est sublimé (800-1000°C) pour former du  $WO_{3-x}$  gazeux, permettant un contrôle facile du taux de dépôt, avec un coût d'environ 350 RMB/kg.  $H_2WO_4$  a une température de décomposition plus basse (600°C) mais une efficacité de gazéification plus faible (50-60 %, TGA), ce qui le rend adapté aux expériences à petite échelle.  $W(CO)_6$ , un liquide volatil (point d'ébullition 175°C) d'une pureté supérieure à 99,5 %, se décompose pour fournir des atomes de tungstène de haute pureté (impuretés <0,01 %) mais est coûteux (environ 2000 RMB/kg), souvent utilisé dans la recherche.

Les sources de soufre comprennent principalement le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), le soufre élémentaire (S) ou le disulfure de diméthyle (DMDS,  $(CH_3)_2S_2$ ). Le  $H_2S$ , d'une pureté supérieure à 99,5 %, est contrôlé à un débit de 20 à 50 sccm, ce qui facilite les ajustements de l'atmosphère réactionnelle, et coûte environ 50 RMB/m<sup>3</sup>. Le soufre élémentaire doit être chauffé à 200-300°C pour la gazéification, avec une pression de vapeur de 0,01-0,05 MPa, au prix d'environ 20 RMB/kg, adaptée aux dépôts de grandes surfaces. Le DMDS, un liquide à forte volatilité (point d'ébullition de 109°C), se décompose en  $S_2$ , avec une pureté supérieure à 99 %, mais son odeur piquante nécessite une ventilation, coûtant environ 100 RMB/kg.

Le choix du précurseur a un impact sur la qualité du produit. Par exemple, la combinaison  $W(CO)_6$  et  $H_2S$  donne  $WS_2$  avec une pureté de 99,99 % (ICP-MS) et des impuretés de Fe inférieures à 10 ppm, idéales pour les applications électroniques. Dans la recherche sur le tungstène, la combinaison  $WO_3$  et S est plus courante en raison de son coût inférieur et de ses exigences d'équipement plus simples.

#### 4.2.1.2 Conditions de dépôt

La réaction CVD se produit dans un four tubulaire ou un réacteur à paroi chaude, avec les équations chimiques suivantes :  $WO_3+3H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 3H_2O \uparrow + S \uparrow$  ou  $WO_3 + 3H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 3H_2O \uparrow + S \uparrow$   
 $WO_3+3H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 3H_2O \uparrow + S \uparrow$  ou  $W(CO)_6+2H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 6CO \uparrow + 2H_2 \uparrow$   
 $W(CO)_6 + 2H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 6CO \uparrow + 2H_2 \uparrow$

Les températures de dépôt varient de 700 à 1100 °C, avec des températures de substrat de 600 à 900 °C, des pressions de  $10^{-2}$  à 10 Pa et des débits de gaz vecteurs (par exemple, Ar ou  $N_2$ ) de 50 à 200 sccm. Les substrats, généralement Si/SiO<sub>2</sub>, saphir ou graphite, ont une rugosité de surface inférieure à 1 nm (AFM) pour assurer l'uniformité du film. La durée de réaction est de 30 à 120 minutes, selon l'épaisseur de film souhaitée.

La surveillance par spectroscopie in situ (FTIR) montre de forts pics volatils pour  $H_2O$  et CO ( $3400\text{ cm}^{-1}$  et  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) à 800°C, indiquant une réaction complète. L'analyse XRD confirme que le produit est en phase 2H  $WS_2$ , avec un espacement entre les couches de 6,15 Å et une cristallinité supérieure à 95 %. Les observations MEB et TEM révèlent des épaisseurs de film de 0,62 nm

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(monocouche) à 50 nm (multicouche), avec des tailles latérales de 10 à 100  $\mu\text{m}$ . Des températures de dépôt plus élevées (par exemple, 1000 °C) augmentent la proportion monocouche à 70 % (rapport d'intensité Raman  $A_{1g}/E^2g$ ), mais des températures supérieures à 1100 °C produisent  $\text{WO}_3$  (XPS  $\text{W}^{6+}$  peak).

L'optimisation des conditions de dépôt nécessite d'équilibrer la température et le débit de gaz. Par exemple, l'augmentation du débit de  $\text{H}_2\text{S}$  de 30 sccm à 50 sccm augmente le taux de croissance de  $\text{WS}_2$  de 20 % (0,5 nm/min contre 0,4 nm/min, ellipsométrie), mais l'excès de soufre (>60 sccm) conduit à des résidus de  $\text{WS}_3$  (<0,5 %).

#### 4.2.1.3 Contrôle de l'épaisseur du film

L'épaisseur du film est régulée par le temps de réaction, la concentration des précurseurs et la température du substrat. L'allongement du temps de 30 à 120 minutes augmente l'épaisseur de 0,62 nm (monocouche) à 20 nm (30-40 couches, AFM). L'augmentation de 50 % de la concentration de précurseurs (pression de vapeur  $\text{WO}_3$  0,01-0,05 Pa) élève le taux de croissance à 0,6 nm/min mais favorise la formation de plusieurs couches (TEM). L'augmentation de la température du substrat de 700 °C à 900 °C augmente la proportion de monocouche de 50 % à 80 % (Raman), car des températures plus élevées favorisent la croissance bidimensionnelle.

L'uniformité de l'épaisseur dépend de la répartition du flux de gaz et de la position du substrat. Le CVD à double zone de température (zone chaude 1000°C, zone froide 800°C) contrôle la variation d'épaisseur à  $\pm 5$  % (substrat de 10  $\text{cm}^2$ , AFM). Dans la [technologie tungstène](#), le contrôle précis du temps (60 minutes) et de la température (850°C) permet d'obtenir des films  $\text{WS}_2$  de 5 à 10 nm, répondant ainsi aux besoins des dispositifs optoélectroniques.

#### 4.2.1.4 Avantages

Les avantages du CVD résident dans sa grande pureté et son contrôle précis. La pureté du produit dépasse 99,9 % (ICP-MS), avec des impuretés (par exemple, Fe, Si) inférieures à 0,01 % et une cristallinité supérieure à 95 % (XRD), ce qui le rend adapté aux applications électroniques et optiques. L'épaisseur du film est réglable (0,62-50 nm), avec de grandes tailles latérales (10-100  $\mu\text{m}$ ), prenant en charge une production de grande surface (>10  $\text{cm}^2$ ). Le contrôle de la phase cristalline est réalisable, produisant une phase 2H à 900°C et induisant une phase 1T à 1100°C (XRD). Dans [les produits en tungstène](#), la bande interdite directe de CVD  $\text{WS}_2$  (2,1 eV, PL) répond aux exigences des photodétecteurs.

#### 4.2.1.5 Inconvénients

Les inconvénients comprennent le coût élevé et la complexité de l'équipement. Les équipements CVD (pompes à vide, systèmes de contrôle de la température) coûtent environ 2 à 5 millions de RMB/unité, avec une consommation d'énergie élevée (2000 kWh/tonne contre 500 kWh/tonne pour

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la calcination), ce qui entraîne des coûts de production de 1000 à 2000 RMB/kg. Le rendement est faible (lot unique  $<1 \text{ g/cm}^2$ ), inadapté à la production à grande échelle. Les températures élevées et les basses pressions ( $10^{-2} \text{ Pa}$ ) exigent des équipements robustes (par exemple, du quartz résistant à la corrosion), ce qui augmente les coûts de maintenance de 20 % (environ 500 000 RMB/an). Sur le marché du tungstène, son utilisation est largement cantonnée aux domaines à forte valeur ajoutée.

#### 4.2.1.6 Scénarios d'application

Le CVD convient aux dispositifs optoélectroniques et aux nanocatalyseurs. Par exemple, dans la technologie du tungstène, les films  $\text{WS}_2$  monocouches (0,62 nm d'épaisseur) sont utilisés dans les photodétecteurs, atteignant une photoréactivité de  $10^3 \text{ A/W}$  (532 nm, ASTM) et une détectivité de  $10^{11}$  Jones, avec une demande annuelle d'environ 100 kg. Dans l'électronique flexible, les films CVD  $\text{WS}_2$  de 5 nm servent de couches conductrices transparentes avec une transmittance de  $>90 \%$  (550 nm), appliquées dans les écrans. En photocatalyse, la nanofeuille  $\text{WS}_2$  (10 nm) atteint un taux de production d'hydrogène de  $150 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$  (lumière visible) en raison de sa grande pureté et de l'activité des bords (STM, 20-30 %).

#### 4.2.2 Méthode hydrothermale/solvothermique

La méthode hydrothermale/solvothermique synthétise  $\text{WS}_2$  via des réactions de solution dans un système scellé, adapté à la préparation de nanoparticules et de morphologies spécialisées.

##### 4.2.2.1 Matières premières

Les matières premières comprennent des sources de tungstène et de soufre. Les sources de tungstène contiennent généralement du tungstate de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), du métatungstate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ) ou du trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). Le  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  a une solubilité élevée ( $>100 \text{ g/100 mL}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), une pureté supérieure à 99 % et coûte environ 200 RMB/kg, formant facilement des solutions uniformes.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  fournit des ions polytungstate, d'une pureté supérieure à 99,5 % et d'un coût d'environ 300 RMB/kg, idéaux pour le contrôle à l'échelle nanométrique.  $\text{WO}_3$  nécessite une dissolution acide (par exemple, HCl, pH 2-3), avec une pureté supérieure à 99 % et un coût plus élevé de 350 RMB/kg.

Les sources de soufre comprennent la thiourée ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ), le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ou le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ). Thiourea, avec une pureté supérieure à 99 %, coûte 50 RMB/kg et se décompose à  $180^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{NH}_3$ , offrant un apport uniforme en soufre (rendement  $>90 \%$ , TGA). Le  $\text{Na}_2\text{S}$  a une bonne solubilité ( $>50 \text{ g/100 mL}$ ), une pureté supérieure à 98 % et coûte 30 RMB/kg, mais introduit des impuretés de  $\text{Na}^+$  ( $<0,1 \%$ , ICP-MS). Le  $\text{CS}_2$ , un liquide volatil (point d'ébullition de  $46^\circ\text{C}$ ), nécessite des solvants organiques (par exemple, l'éthanol) et coûte environ 80 RMB/kg.

Dans la recherche sur le tungstène, la combinaison de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et de thiourée est la plus courante en raison de son faible coût et de ses conditions de réaction douces.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

#### 4.2.2.2 Conditions de réaction

La réaction se produit dans un réacteur à haute pression (revêtu de PTFE), selon l'équation :  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 2\text{NaOH} + 2\text{CO}_2\uparrow + 4\text{NH}_3\uparrow$   
 $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 2\text{NaOH} + 2\text{CO}_2\uparrow + 4\text{NH}_3\uparrow$  Les températures varient de 180 à 250 °C, les pressions de 1 à 5 MPa et les durées de 12 à 48 heures. Les concentrations de solution (source de tungstène 0,1-0,5 mol/L, source de soufre en excès de 50 %) et le pH (4-7, ajusté avec HCl ou NaOH) sont essentiels, avec une agitation à 200-500 tr/min pour l'uniformité.

TGA présente un taux de formation de  $\text{WS}_2$  de 85 % à 200 °C, dépassant 95 % à 250 °C. La XRD confirme que le produit est  $\text{WS}_2$  en phase 2H, avec un espacement entre les couches de 6,15 Å. Le MEB et le MET révèlent des nanoparticules (10-50 nm) ou des nanofeuilles (5-20 nm d'épaisseur). Des températures plus élevées (par exemple, 240 °C) réduisent la taille des particules ( $D_{50}$  de 50 nm à 20 nm, DLS) en raison de la nucléation assistée par pression.

L'optimisation des conditions de réaction est essentielle. L'allongement du temps de 24 à 48 heures augmente le rendement à 98 %, bien que l'agglomération de particules augmente (MEB). L'ajustement du pH de 5 à 7 augmente la proportion de nanofeuilles à 60 % (MET).

#### 4.2.2.3 Contrôle de la morphologie

La morphologie est réglée via les additifs, la température et les solvants. L'ajout de tensioactifs (par exemple, CTAB, 0,01 mol/L) produit des nanofils (20-50 nm de diamètre, 1-5 µm de long, MET). L'élévation de la température de 200 °C à 240 °C déplace la morphologie des particules vers les nanofeuilles (10 nm d'épaisseur, 50-200 nm latérales, TEM). Le passage des solvants de l'eau à l'éthanol réduit la taille des particules de 30 % (20 nm contre 30 nm, DLS) en raison de la tension superficielle plus faible.

L'ajout de polyvinylpyrrolidone (PVP, 0,5 % en poids) forme des points quantiques (2-10 nm, MET), augmentant la bande interdite à 2,5 eV (UV-Vis). Dans [la technologie du tungstène](#), la combinaison CTAB et 240°C donne des nanofeuilles uniformes avec un coefficient de variation inférieur à 5 %.

#### 4.2.2.4 Avantages

Les avantages de la méthode hydrothermale/solvothermique comprennent des morphologies diverses et un faible coût. Les produits vont des nanoparticules aux nanofeuilles et aux points quantiques (10-50 nm, TEM), avec une pureté de 98-99,5 % (ICP-OES), répondant aux besoins de catalyse. L'équipement est simple (investissement en autoclave <200 000 RMB/unité), avec une faible consommation d'énergie (500 kWh/tonne) et des coûts de 300 à 500 RMB/kg. La réaction

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

douce (<250°C) facilite l'industrialisation, avec des rendements en un seul lot supérieurs à 90 %.

WS<sub>2</sub> de cette méthode excelle dans la catalyse, atteignant un surpotentiel HER de 150 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>) en raison de la morphologie à l'échelle nanométrique augmentant les sites actifs (STM, 20-30 %). Dans [les produits en tungstène](#), son faible coût soutient la production de masse.

#### 4.2.2.5 Inconvénients

Les inconvénients comprennent une pureté limitée et une variabilité du rendement. Les impuretés (par exemple, Na<sup>+</sup>, C) sont difficiles à éliminer, plafonnant la pureté à 99,5 % (ICP-MS), inadapté à l'électronique. Les longs temps de réaction (12 à 48 heures) et les faibles rendements d'un seul lot (<500 g) limitent l'évolutivité. Le contrôle de la morphologie nécessite des additifs, ce qui augmente les coûts de 10 à 20 % (environ 50 RMB/kg), et le traitement des déchets liquides (contenant NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>) est complexe. Sur le [marché du tungstène](#), son utilisation est principalement limitée aux produits de milieu de gamme.

#### 4.2.2.6 Scénarios d'application

La méthode hydrothermale/solvothermique convient aux nanocatalyseurs et aux composites. Par exemple, dans la [technologie du tungstène](#), des nanofeuilles WS<sub>2</sub> de 20 nm sont utilisées en photocatalyse, atteignant un taux de production d'hydrogène de 150 μmol/g·h (lumière visible), avec une demande annuelle d'environ 200 tonnes. En lubrification, des nanoparticules WS<sub>2</sub> de 50 nm ajoutées à la graisse donnent un coefficient de frottement de 0,04 (ASTM D1894) et un taux d'usure de 0,005 mm<sup>3</sup>/N·m. Dans les composites, le mélange avec du [caoutchouc de tungstène](#) (10 % en poids) augmente la résistance à la traction à 55 MPa, améliorant ainsi la résistance à l'usure de 30 %.

#### 4.2.3 Méthode d'exfoliation mécanique

La méthode d'exfoliation mécanique sépare les nanofeuilles de WS<sub>2</sub> en vrac à l'aide de la force physique, ce qui convient à la préparation de WS<sub>2</sub> monocouche de haute pureté.

##### 4.2.3.1 Matières premières d'exfoliation

La matière première est du WS<sub>2</sub> en vrac, y compris de la tungsténite naturelle et des cristaux synthétiques (voir 3.1.4). La tungsténite naturelle, d'une pureté de 98-99 % (ICP-OES), contient des impuretés Fe et Si (<1 %) et provient de Ganzhou, en Chine, avec un rendement annuel inférieur à 1000 tonnes ([marché du tungstène](#)). Les cristaux synthétiques, d'une pureté supérieure à 99,9 % (ICP-MS), sont préparés par CVT à l'aide [de poudre de tungstène](#) et de S à 1000°C, avec des tailles de 1 à 5 cm et un coût d'environ 500 RMB/kg.

La cristallinité de la matière première affecte l'efficacité de l'exfoliation. Les cristaux synthétiques, avec une cristallinité supérieure à 95 % (XRD) et un espacement entre les couches de 6,15 Å,

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

permettent d'augmenter de 20 % les taux d'exfoliation (TEM). La cristallinité (80-90 %) et les impuretés de la tungsténite réduisent les rendements (<5 %). Dans [la recherche sur le tungstène](#), les cristaux synthétiques sont plus couramment utilisés.

#### 4.2.3.2 Processus

Le processus d'exfoliation est divisé en méthodes sèches et humides. La méthode à sec utilise du ruban adhésif pour séparer les couches uniques de WS<sub>2</sub> en vrac, répétées 5 à 10 fois, et les transfère sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> (300 nm d'épaisseur). La méthode humide implique des ultrasons (200 W, 5 à 10 heures) dans du NMP ou de l'isopropanol, suivis d'une centrifugation (3000-5000 tr/min) pour isoler les nanofeuillets.

La TEM montre une exfoliation sèche produisant une seule couche de WS<sub>2</sub> (0,62 nm d'épaisseur) avec des tailles latérales de 1 à 10 µm. L'exfoliation humide produit des nanofeuilles multicouches (2 à 10 couches, 1 à 5 nm d'épaisseur) d'une taille de 0,5 à 5 µm. L'analyse Raman indique un rapport d'intensité A<sub>1g</sub>/E<sub>2g</sub> supérieur à 2 (signature monocouche) et un rapport de méthode humide inférieur à 1 (multicouche). L'augmentation des ultrasons de 5 à 10 heures augmente la proportion monocouche à 30 % (TEM).

#### 4.2.3.3 Rendement et pureté

La méthode sèche a un faible rendement (<1 %, méthode de masse), héritant de la pureté de la matière première (>99,9 % pour les cristaux synthétiques), sans impuretés supplémentaires (ICP-MS). La méthode humide permet d'obtenir un rendement de 10 à 30 % (postcentrifugation), avec une pureté de 99 à 99,5 %, y compris les résidus de solvants à l'état de traces (C <0,1 %, XPS). La centrifugation secondaire (10 000 tr/min) augmente la pureté à 99,8 %, mais le rendement chute à 5 %.

Dans la [technologie tungstène](#), l'optimisation de la méthode humide (8 heures d'ultrasonication, 5000 tr/min) équilibre le rendement (20 %) et la pureté (99,5 %), répondant aux besoins de recherche.

#### 4.2.3.4 Avantages

Les avantages comprennent une pureté et une qualité élevées. La méthode sèche produit du WS<sub>2</sub> monocouche (pureté >99,9 %) avec une bande interdite de 2,1 eV (PL) et des défauts cristallins minimaux (TEM, <10<sup>-2</sup> nm<sup>-2</sup>). La méthode humide offre des rendements plus élevés (10-30 %) à moindre coût (environ 500-1000 RMB/kg), avec un équipement simple (appareil à ultrasons <100 000 RMB). Le processus est respectueux de l'environnement, ne produisant aucun sous-produit chimique, les déchets se limitant aux solvants. Dans les [produits en tungstène](#), le WS<sub>2</sub> monocouche répond aux besoins des applications haut de gamme.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

#### 4.2.3.5 Inconvénients

Les inconvénients comprennent un faible rendement et des problèmes d'évolutivité. La méthode sèche donne  $<1 \text{ mg/cm}^2$  par lot, avec une efficacité de fonctionnement manuel inférieure à  $0,1 \text{ g/heure}$ . Le rendement de la méthode humide est limité aux solvants (le NMP coûte  $100 \text{ RMB/L}$ ), avec une forte proportion de couches (70-80 %, TEM), inadaptée à la production de masse. Il s'appuie fortement sur les matières premières, les cristaux synthétiques coûtant plus cher ( $500 \text{ RMB/kg}$  contre  $300 \text{ RMB/kg}$  pour la calcination). Sur le marché du tungstène, son utilisation est confinée aux laboratoires.

#### 4.2.3.6 Scénarios d'application

La méthode d'exfoliation mécanique convient aux appareils optoélectroniques et à la recherche fondamentale. Par exemple, dans la recherche sur le tungstène, le  $\text{WS}_2$  monocouche en méthode sèche est utilisé dans les photodétecteurs, atteignant une photoréactivité de  $10^3 \text{ A/W}$  ( $532 \text{ nm}$ ), avec une demande annuelle inférieure à  $10 \text{ kg}$ . Des nanofeuilles en méthode humide ( $5 \text{ nm}$ ) sont appliquées dans les études de catalyse, avec un surpotentiel HER de  $200 \text{ mV}$  ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ). Dans l'électronique flexible, les films  $\text{WS}_2$  monocouches servent d'électrodes transparentes, avec une transmittance de  $>90 \%$  ( $550 \text{ nm}$ ), répondant à des exigences de haute précision.

### 4.3 Optimisation de la technologie de production de disulfure de tungstène

Avec l'expansion des domaines d'application du disulfure de tungstène ( $\text{WS}_2$ ), l'optimisation de sa technologie de production est devenue essentielle pour améliorer la qualité des produits, réduire les coûts et répondre aux exigences environnementales. Les stratégies d'optimisation se concentrent sur l'amélioration de la pureté, le contrôle de la taille des particules et les mesures environnementales, non seulement pour améliorer les performances du  $\text{WS}_2$  (disulfure de tungstène) (par exemple, le pouvoir lubrifiant, l'activité catalytique), mais aussi pour faire progresser son utilisation dans l'électronique, la nanotechnologie et la fabrication écologique. Cette section explorera les détails techniques, les effets de mise en œuvre et les pratiques des principaux producteurs, révélant les progrès de la technologie de production de  $\text{WS}_2$ .

#### 4.3.1 Techniques d'amélioration de la pureté

La pureté est un indicateur essentiel de la performance du  $\text{WS}_2$ , et les techniques d'optimisation visent à éliminer les impuretés et à améliorer la qualité du produit.

##### 4.3.1.1 Élimination des impuretés

Les principales impuretés du  $\text{WS}_2$  comprennent le fer (Fe), le silicium (Si), l'oxygène (O) et le carbone (C), provenant des matières premières ou du processus de réaction. Les méthodes de calcination traditionnelles (p. ex., 4.1.1) donnent généralement des produits d'une pureté de 98 à

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

99 % (ICP-OES), contenant du Fe à 0,1 à 0,5 %, du Si inférieur à 0,3 % et de l'O inférieur à 1 %. Les techniques d'élimination des impuretés englobent la purification chimique et la séparation physique.

L'épuration chimique utilise un lavage acide ou alcalin. Par exemple, le trempage de la poudre de WS<sub>2</sub> dans une solution de HCl à 5 % (pH 1-2) avec agitation (2 heures, 50 °C) dissout le FeS et le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, réduisant la teneur en Fe de 0,5 % à 0,05 % (ICP-MS). Le lavage alcalin (10 % NaOH, 80 °C, 1 heure) élimine le SiO<sub>2</sub>, abaissant la teneur en Si à moins de 0,01 %. Après le lavage, le WS<sub>2</sub> est rincé à l'eau à pH neutre (7) et séché (120°C, atmosphère N<sub>2</sub>), atteignant une pureté de 99,5 %. L'analyse XPS montre que les pics W 4f et S 2p (32,8 eV et 162,3 eV) sont exempts d'interférences d'impuretés.

La séparation physique comprend la flottation et la séparation magnétique. La flottation utilise un agent moussant (p. ex., alcool d'huile de pin, 0,1 % en poids) pour séparer le FeS (densité de 4,8 g/cm<sup>3</sup> contre 7,5 g/cm<sup>3</sup> pour le WS<sub>2</sub>), avec une efficacité supérieure à 90 % (méthode de la masse). La séparation magnétique élimine les impuretés magnétiques (par exemple, Fe) à une intensité de champ de 0,5 à 1 T, réduisant la teneur en Fe à moins de 0,02 %. Dans [la technologie du tungstène](#), la combinaison du lavage à l'acide et de la séparation magnétique élève la pureté à 99,9 %, ce qui augmente les coûts d'environ 50 RMB/kg.

L'élimination des impuretés nécessite un équilibre entre coût et efficacité. Le lavage du HCl est très efficace (élimination de 90 % de Fe) mais nécessite une neutralisation des déchets liquides (Ca(OH)<sub>2</sub>), ce qui ajoute 10 RMB/kg aux coûts. La flottation est rentable (20 RMB/kg) mais moins efficace pour le Si.

#### 4.3.1.2 Techniques de post-traitement

Le post-traitement améliore la pureté grâce au recuit à haute température ou à la distillation. Le recuit se produit sous vide ou sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>, débit de 50 L/min) à 900-1000°C pendant 2 à 4 heures, éliminant le soufre résiduel (S) et les oxydes (par exemple, WO<sub>3</sub>). TGA présente un taux de volatilisation du soufre supérieur à 95 % à 950 °C, augmentant la pureté du produit de 99 % à 99,9 % (ICP-OES). La XRD confirme une augmentation de 20 % de l'intensité de crête (002) après recuit, avec une cristallinité atteignant 95 %.

La distillation est effectuée dans un four à vide (10<sup>-3</sup> Pa, 1000°C), où WS<sub>2</sub> se sublime et se condense (400°C), laissant des impuretés (par exemple, FeS, SiO<sub>2</sub>) dans le résidu. L'ICP-MS détecte le Fe en dessous de 10 ppm et le Si en dessous de 5 ppm après distillation, avec une pureté supérieure à 99,99 %, bien que le rendement tombe à 85 % (méthode de la masse). Dans [la recherche sur le tungstène](#), la distillation est souvent utilisée pour la préparation de WS<sub>2</sub> de qualité électronique.

Le post-traitement augmente la consommation d'énergie (environ 300 kWh/tonne contre 500 kWh/tonne au total pour la calcination), ce qui porte les coûts à 100-150 RMB/kg. Chez [CTIA](#)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

[GROUP LTD](#), le recuit (950°C, 3 heures) est le processus principal, traitant environ 1000 tonnes de WS<sub>2</sub> par an, avec une pureté stabilisée à 99,9 %.

#### 4.3.2 Contrôle de la taille des particules

La taille des particules affecte les performances d'application de WS<sub>2</sub>, avec des techniques d'optimisation telles que le broyage et le criblage, ainsi que la nanonisation.

##### 4.3.2.1 Broyage et criblage

Le broyage affine le WS<sub>2</sub> de taille micrométrique (5-20 µm, MEB) en particules ultrafines (0,1-1 µm). Un broyeur planétaire à boulets (billes de ZrO<sub>2</sub>, rapport bille/matériau de 10:1, 300 tr/min, 10-20 heures) réduit D<sub>50</sub> de 15 µm à 0,5 µm (analyse granulométrique laser), avec un coefficient de variation inférieur à 10 %. Le broyage humide (milieu éthanol, 20 % en poids de teneur en solide) empêche l'agglomération, améliorant l'efficacité de 15 % (D<sub>50</sub> 0,4 µm). Le criblage à l'aide de tamis vibrants (200-500 mesh) pour classer les particules dans des gammes de 0,1-0,5 µm, 0,5-1 µm et 1-5 µm, avec un taux de récupération supérieur à 95 %. Les paramètres de broyage nécessitent une optimisation. L'allongement de la durée de 10 à 20 heures réduit la taille des particules de 20 % (0,4 µm contre 0,5 µm), mais augmente la consommation d'énergie de 50 % (200 kWh/tonne). Une précision de criblage plus élevée augmente les taux de perte à 10 %. Dans les [produits en tungstène](#), 0,5 µm WS<sub>2</sub> est utilisé dans les lubrifiants, réduisant le coefficient de frottement à 0,04 (ASTM D1894), avec une demande annuelle de 3000 tonnes.

##### 4.3.2.2 Techniques de nanonisation

La nanonisation produit du WS<sub>2</sub> en dessous de 100 nm, y compris l'exfoliation en phase liquide et le dépôt en phase vapeur (voir 4.2). L'exfoliation en phase liquide en NMP avec ultrasons (300 W, 10 heures) et centrifugation (10 000 tr/min) isole 10-50 nm nanofeuillets, avec un rendement de 20-30 % (DLS). Le dépôt en phase vapeur (CVD, 900°C, 10 Pa) génère des films de 5 à 20 nm, avec des rendements inférieurs à 1 g/cm<sup>2</sup>. Les additifs (p. ex., CTAB, 0,01 mol/L) dans les méthodes hydrothermales forment des particules de 20 nm (MET).

La nanonisation améliore les performances. Par exemple, la surface spécifique de WS<sub>2</sub> 20 nm augmente à 200 m<sup>2</sup>/g (BET), réduisant le surpotentiel HER à 150 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>), soit 50 % de moins que WS<sub>2</sub> (300 mV) de taille micronique. Les coûts sont plus élevés (500-1000 RMB/kg contre 350 RMB/kg pour le broyage) mais répondent aux besoins de catalyse. Dans la [technologie du tungstène](#), l'exfoliation en phase liquide produit 50 nm de WS<sub>2</sub>, avec une production annuelle d'environ 200 kg.

#### 4.3.3 Mesures environnementales

L'optimisation environnementale réduit les émissions de sulfures et la pollution des déchets liquides,

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

favorisant ainsi la production verte.

#### 4.3.3.1 Contrôle des émissions de sulfures

Les méthodes de calcination (4.1.1) et de sublimation (4.1.2) génèrent des vapeurs de H<sub>2</sub>S et de S, nécessitant un traitement efficace. Les tours d'absorption des gaz de queue (solution de NaOH à 10-15 %) convertissent le H<sub>2</sub>S en Na<sub>2</sub>S, avec des taux d'absorption supérieurs à 95 % (chromatographie en phase gazeuse). La vapeur S est récupérée par condensation (0-10°C), avec une efficacité supérieure à 90 % (méthode de la masse). Les incinérateurs (1000°C) oxydent le H<sub>2</sub>S résiduel en SO<sub>2</sub>, neutralisé avec le Ca(OH)<sub>2</sub> en CaSO<sub>4</sub>, maintenant les émissions en dessous de 50 ppm (GB 16297-1996).

L'optimisation comprend le recyclage et la catalyse à basse température. Les gaz résiduels H<sub>2</sub>S sont recyclés dans le réacteur, ce qui permet d'atteindre un taux de récupération de 80 % (débitmètre), ce qui réduit les coûts de 20 RMB/kg. La catalyse à basse température (catalyseur CuO, 300°C) convertit H<sub>2</sub>S en S et H<sub>2</sub>O, avec un rendement supérieur à 98 %, réduisant les émissions de SO<sub>2</sub> à moins de 10 ppm. Chez [CTIA GROUP LTD](#), le traitement annuel H<sub>2</sub>S est d'environ 1000 m<sup>3</sup>, avec un taux de conformité supérieur à 99 %.

#### 4.3.3.2 Traitement des déchets liquides

Le lavage à l'acide (HCl) et les méthodes hydrothermales produisent des déchets liquides (contenant du Fe<sup>3+</sup>, du NH<sub>3</sub>). La neutralisation (Ca(OH)<sub>2</sub>, pH 7-8) précipite le Fe(OH)<sub>3</sub>, récupéré par filtration (efficacité >95 %). Les déchets liquides NH<sub>3</sub> sont distillés (80 °C) et concentrés à 10 % (méthode de la masse), ce qui permet de réduire les coûts de 15 RMB/kg. Les eaux usées sont traitées par adsorption sur charbon actif (DCO <50 mg/L), conformément aux normes de rejet (GB 8978-1996).

#### 4.4 Coût et efficacité de la production

Le coût de production et l'efficacité du disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) ont un impact direct sur sa compétitivité sur le marché et l'expansion de ses applications. Les coûts proviennent principalement des matières premières, de la consommation d'énergie et de l'équipement, tandis que l'efficacité est liée au rendement, à l'évolutivité et à l'optimisation des processus. Cette section analyse la structure des coûts de la production de WS<sub>2</sub> (disulfure de tungstène), explore les demandes d'énergie et d'équipement, et évalue l'économie de la production à grande échelle, révélant l'impact des stratégies d'optimisation sur les coûts et l'efficacité à travers des données et des études de cas.

##### 4.4.1 Analyse du coût des matières premières

Les coûts des matières premières sont la principale dépense dans la production de WS<sub>2</sub>, en fonction du prix et de l'utilisation des sources de tungstène et de soufre.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

#### 4.4.1.1 Prix de la source de tungstène

Les sources de tungstène comprennent l'acide tungstique ( $H_2WO_4$ ), le trioxyde de tungstène ( $WO_3$ ), la poudre de tungstène (W) et le tungstate de sodium ( $Na_2WO_4$ ). Selon les données du marché du tungstène 2023,  $H_2WO_4$  coûte 200-300 RMB/kg (pureté de 98-99 %), avec des fluctuations annuelles inférieures à 5 %, dérivées de la lixiviation acide du minerai de tungstène noir ou du minerai de tungstène blanc, avec un approvisionnement mondial stable (environ 100 000 tonnes/an). Le  $WO_3$  coûte 350 à 400 RMB/kg (pureté de >99 %), raffiné à partir de minerai ou de déchets recyclés, avec des coûts augmentant de 10 à 15 % avec la pureté. Le prix de la poudre de tungstène (1-10  $\mu m$ ) est de 300-350 RMB/kg, utilisée en calcination et sublimation (4.1), avec des risques d'oxydation ajoutant des coûts de stockage (environ 20 RMB/kg). Le  $Na_2WO_4$  coûte 200-250 RMB/kg (pureté de >99 %), courant dans les méthodes hydrothermales (4.2.2), avec une solubilité élevée (>100 g/100 mL) réduisant les coûts de transport.

La production de 1 kg de  $WS_2$  nécessite environ 0,74 kg de source de tungstène (base W, rapport de masse molaire  $W : WS_2 = 183,84 : 247,98$ ). Pour  $H_2WO_4$  (250 RMB/kg), le coût est de  $0,74 \times 250 = 185$  RMB/kg  $WS_2$ . Pour le  $WO_3$  (375 RMB/kg), il est de 277 RMB/kg  $WS_2$ , soit environ 50 % de plus. Chez CTIA GROUP LTD,  $H_2WO_4$  est le premier choix, avec des achats annuels d'environ 40 000 tonnes, représentant 60 % des coûts des matières premières.

La pureté de la source de tungstène affecte le coût et la qualité. L'augmentation de la pureté de 98 % à 99,9 % (ICP-OES) augmente le prix de 20 % (50-70 RMB/kg), mais réduit les impuretés (par exemple, Fe) de 80 % (0,5 % à 0,1), améliorant ainsi la valeur du produit. Dans [la technologie du tungstène](#), le  $WO_3$  de haute pureté est utilisé pour les CVD (4.2.1), ce qui représente 70 % des coûts.

#### 4.4.1.2 Coûts des sources de soufre

Les sources de soufre comprennent le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), le soufre élémentaire (S), la thiourée ( $CS(NH_2)_2$ ) et le sulfure de sodium ( $Na_2S$ ). Le  $H_2S$  coûte 50 à 60 RMB/m<sup>3</sup> (pureté de >99,5 %), la calcination (4.1.1) nécessitant 0,5 à 0,6 m<sup>3</sup>/kg  $WS_2$  (20 à 30 % d'excès), coûtant 25 à 36 RMB/kg. Le soufre élémentaire coûte 10 à 20 RMB/kg (pureté de >99 %), nécessitant une gazéification (300 °C), avec 0,26 kg/kg  $WS_2$  (S : W = 2:1), coûtant 3 à 5 RMB/kg, couramment utilisé dans la sublimation (4.1.2). La thiourée coûte 40 à 50 RMB/kg, les méthodes hydrothermales (4.2.2) utilisant 0,6 kg/kg  $WS_2$  (50 % d'excès), coûtant 24-30 RMB/kg. Le  $Na_2S$  coûte 30 à 40 RMB/kg, consommant 0,5 kg/kg  $WS_2$ , coûtant 15 à 20 RMB/kg.

Le choix de la source de soufre a un impact sur le coût total. Le  $H_2S$  est peu coûteux (25 RMB/kg  $WS_2$ ) mais nécessite un traitement des gaz de queue (4.3.3.1), avec un ajout de 20 à 30 RMB/kg. Le soufre élémentaire est le moins cher (5 RMB/kg  $WS_2$ ), mais la gazéification consomme de l'énergie (50 kWh/tonne). Sur le marché du [tungstène](#), le soufre élémentaire représente 60 % de la production industrielle, avec une utilisation annuelle d'environ 20 000 tonnes. Dans [la recherche sur le tungstène](#), la thiourée est utilisée pour le nano  $WS_2$ , ce qui représente 30 % des coûts.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Dans l'ensemble, les coûts des matières premières (tungstène + soufre) varient de 190 à 300 RMB/kg WS<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + S) à 300-400 RMB/kg (WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S), ce qui représente 50 à 70 % des coûts totaux.

#### 4.4.2 Consommation d'énergie et exigences en matière d'équipement

L'énergie et l'équipement sont des facteurs de coût importants dans la production de WS<sub>2</sub>, variant selon le type de processus.

##### 4.4.2.1 Équipement à haute température

La calcination (4.1.1) utilise des fours tubulaires ou des fours rotatifs (600-900°C, puissance de 50-100 kW), coûtant 300 000-500 000 RMB/unité, avec une durée de vie de 5 à 10 ans. Le CVD (4.2.1) nécessite des fours à vide (900-1100°C, 100-200 kW), y compris des pompes à vide (10<sup>-3</sup> Pa) et un contrôle de la température, coûtant 2 à 5 millions de RMB/unité. Les méthodes hydrothermales (4.2.2) utilisent des autoclaves (180-250°C, 10-20 kW), dont le coût est inférieur à 200 000 RMB/unité. L'exfoliation mécanique (4.2.3) fait appel à des appareils à ultrasons (200 W), coûtant entre 50 000 et 100 000 RMB/unité.

L'équipement doit résister à la corrosion. La calcination et le CVD gèrent les vapeurs H<sub>2</sub>S et S, nécessitant des revêtements en acier inoxydable (316L) ou en quartz, avec des coûts de maintenance annuels de 50 000 à 100 000 RMB. Les autoclaves hydrothermaux utilisent des revêtements en PTFE (<300°C), pour un coût de 20 000 à 30 000 RMB/unité. Chez [CTIA GROUP LTD](#), les fours de calcination produisent 50 000 tonnes de WS<sub>2</sub> par an, avec des coûts de maintenance d'environ 80 000 RMB.

La consommation d'énergie varie considérablement. La calcination consomme 500 kWh/tonne WS<sub>2</sub> (6 heures, 100 kW), CVD 2000 kWh/tonne (2 heures, 200 kW) et les méthodes hydrothermales 300 kWh/tonne (24 heures, 20 kW). À un tarif d'électricité de 0,8 RMB/kWh, les coûts énergétiques sont respectivement de 400 RMB/tonne, 1600 RMB/tonne et 240 RMB/tonne.

##### 4.4.2.2 Optimisation énergétique

L'optimisation énergétique comprend la récupération de la chaleur résiduelle et l'amélioration des processus. La récupération de la chaleur résiduelle utilise l'échappement du four de calcination (500-700°C) pour préchauffer les matières premières, ce qui permet d'économiser 20 % d'énergie (100 kWh/tonne, 80 RMB/tonne). CVD adopte des conceptions à double zone de température (zone chaude 1000°C, zone froide 800°C), réduisant les pertes de chaleur de 15 % (300 kWh/tonne, 240 RMB/tonne). Les méthodes hydrothermales raccourcissent le temps de réaction (24 à 18 heures), abaissant l'énergie à 200 kWh/tonne (160 RMB/tonne).

Les améliorations apportées aux procédés, telles que la catalyse à basse température (catalyseur

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.3.3.1, 300 °C CuO) au lieu de l'incinération, réduisent l'énergie de traitement du H<sub>2</sub>S de 50 kWh/tonne à 20 kWh/tonne. Dans la [technologie tungstène](#), la combinaison de la récupération de la chaleur résiduelle et de la catalyse à basse température réduit l'énergie de calcination à 350 kWh/tonne, soit une économie globale de 120 RMB/tonne. Dans les [produits en tungstène](#), les économies d'énergie annuelles atteignent environ 5000 MWh, réduisant les coûts de 4 millions de RMB.

#### 4.4.3 Aspects économiques de la production à grande échelle

La production à grande échelle améliore l'efficacité grâce aux avantages des lots et aux stratégies de réduction des coûts.

##### 4.4.3.1 Avantages de la production par lots

La calcination produit 1 à 5 tonnes par lot (capacité du four de 10 m<sup>3</sup>), avec une production annuelle de 50 000 tonnes et des coûts unitaires de 300 à 350 RMB/kg (matières premières 200 RMB, énergie 100 RMB, amortissement des équipements 30 RMB). Le CVD a des rendements inférieurs à 1 kg par lot (substrat de 10 cm<sup>2</sup>), avec une production annuelle de 100 à 200 kg et des coûts unitaires de 1000 à 2000 RMB/kg (matières premières 300 RMB, énergie 800 RMB, équipement 500 RMB). Les méthodes hydrothermales produisent 0,5 à 1 kg par lot (capacité de 10 L), avec une production annuelle de 1000 tonnes et des coûts de 400 à 500 RMB/kg.

La mise à l'échelle réduit les coûts unitaires. L'augmentation de la taille des lots de calcination de 1 à 5 tonnes réduit l'amortissement de l'équipement à 20 RMB/kg (réduction de 33 %) et l'énergie à 400 kWh/tonne (réduction de 20 %), ce qui réduit le coût total à 300 RMB/kg. Chez [CTIA GROUP LTD](#), une balance de 50 000 tonnes/an permet de contrôler les coûts à 320 RMB/kg, ce qui augmente les marges bénéficiaires de 15 % (environ 50 RMB/kg). L'échelle de la production hydrothermale de 500 à 1000 tonnes réduit les coûts à 450 RMB/kg, améliorant ainsi les avantages de 10 %.

La production par lots nécessite une demande stable. Sur le [marché du tungstène](#), la demande de WS<sub>2</sub> de qualité industrielle est de 80 000 tonnes/an, ce qui rend les avantages d'échelle significatifs, tandis que la demande de nano WS<sub>2</sub> (<1000 tonnes/an) convient aux petites échelles.

##### 4.4.3.2 Stratégies de réduction des coûts

Les stratégies de réduction des coûts comprennent la substitution des matières premières, le partage de l'équipement et la récupération des sous-produits. Le remplacement du WO<sub>3</sub> coûteux (375 RMB/kg) par du H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (250 RMB/kg) permet d'économiser 90 RMB/tonne WS<sub>2</sub> (277 RMB à 185 RMB). Le partage d'équipements, comme l'utilisation de fours de calcination pour le WS<sub>2</sub> et le [disulfure de molybdène](#) (MoS<sub>2</sub>), réduit la dépréciation de 20 % (30 RMB/kg à 24 RMB/kg). La récupération des sous-produits (par exemple, le recyclage du H<sub>2</sub>S, la condensation du soufre, 4.3.3) permet d'économiser 20 à 30 RMB/kg.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les améliorations technologiques ont réduit les coûts d'énergie et de main-d'œuvre. Le contrôle automatisé (systèmes PLC) remplace le fonctionnement manuel, réduisant les coûts de main-d'œuvre de calcination de 50 RMB/tonne à 20 RMB/tonne. Les procédés à basse température (par exemple, l'optimisation hydrothermale à 200 °C) permettent d'économiser 100 kWh/tonne (80 RMB/tonne). Dans la technologie du tungstène, la substitution de  $H_2WO_4$  et la récupération du  $H_2S$  réduisent les coûts de calcination à 280 RMB/kg, ce qui permet d'économiser 10 millions de RMB par an.

Les stratégies combinées réduisent les coûts de production à 250-300 RMB/kg (calcination) et 400-450 RMB/kg (hydrothermal), améliorant ainsi la compétitivité du marché. Dans les produits en tungstène, une ligne de production optimisée de 50 000 tonnes/an permet d'atteindre une marge bénéficiaire de 20 %, soutenant les marchés des lubrifiants et des matériaux de contrepooids.



CTIA GROUP LTD Disulfure de tungstène

## Chapitre 5 : Applications du disulfure de tungstène

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ), en tant que dichalcogénure de métal de transition stratifié polyvalent, présente un potentiel d'application étendu dans la lubrification, la catalyse, l'électronique, l'énergie et d'autres domaines en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques. Le  $WS_2$  (disulfure de tungstène) présente une faible résistance au cisaillement, une stabilité thermique élevée, des caractéristiques de semi-conducteurs et des structures à l'échelle nanométrique, ce qui en fait un matériau essentiel dans la production industrielle, les applications de haute technologie et la recherche de pointe. Ce chapitre explore systématiquement les applications de  $WS_2$  dans la lubrification en tant que lubrifiants solides, revêtements et matériaux composites ; en catalyse à des fins pétrochimiques et photoélectrocatalytiques ; dans l'électronique pour les dispositifs à semi-conducteurs ; en énergie pour les fonctions de stockage et de conversion ; et dans les pratiques innovantes dans les domaines de l'aérospatiale, de la nanotechnologie et d'autres domaines. En intégrant des données expérimentales, des études de cas et des avantages techniques, il révèle de manière exhaustive la valeur applicative et les perspectives de développement de  $WS_2$ .

### 5.1 Applications du disulfure de tungstène dans la lubrification

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) est un matériau important dans le domaine de la lubrification en raison de sa structure en couches et de sa faible résistance au cisaillement (20-50 MPa, voir 2.1.5.3). Les faibles forces de van der Waals entre ses couches permettent un glissement intercalaire

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

exceptionnellement doux, atteignant un coefficient de frottement aussi bas que 0,03-0,05 (test ASTM D1894), surpassant nettement les lubrifiants traditionnels tels que le graphite (0,1-0,2) et le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ , 0,04-0,1). De plus, la grande stabilité thermique du  $\text{WS}_2$  (température d'oxydation  $650^\circ\text{C}$ , voir 2.1.3.2) et son inertie chimique le rendent exceptionnel dans des conditions extrêmes (par exemple, haute température, vide et haute pression). Cette section détaille les applications de  $\text{WS}_2$  en tant que lubrifiants solides, revêtements et matériaux de lubrification composites, en examinant ses performances et ses avantages dans divers scénarios.

### 5.1.1 Lubrifiants solides

$\text{WS}_2$ , en tant que lubrifiant solide, est largement utilisé dans les environnements où les lubrifiants liquides ne sont pas pratiques, ses particules à l'échelle micronique ou nanométrique remplissant directement les surfaces de friction pour réduire l'usure et la perte d'énergie.

#### 5.1.1.1 Environnements à haute température

Les performances de lubrification de  $\text{WS}_2$  dans les environnements à haute température proviennent de sa stabilité thermique ( $650^\circ\text{C}$ ) et de sa faible volatilité (voir 2.1.3.2). Par rapport au  $\text{MoS}_2$  (température d'oxydation de  $400^\circ\text{C}$ ), le  $\text{WS}_2$  maintient un coefficient de frottement stable (0,05-0,07, test ASTM G99) à  $500$ - $650^\circ\text{C}$ , tandis que le  $\text{MoS}_2$  s'oxyde en  $\text{MoO}_3$ , augmentant son coefficient de frottement à 0,2-0,3 (test TGA, perte de masse de 5 % contre  $\text{WS}_2 < 1$  %).

##### 5.1.1.1.1 Équipement industriel à haute température

Dans les équipements industriels à haute température (par exemple, les fours d'aciéries, les machines de formage du verre), la poudre de la taille d'un micron  $\text{WS}_2$  (5-20  $\mu\text{m}$ , voir 3.1.1.1) sert de lubrifiant solide, prolongeant considérablement la durée de vie des composants. Par exemple, dans les rouleaux de fours sidérurgiques, l'ajout de  $\text{WS}_2$  réduit le coefficient de frottement de 0,8 à 0,05 (test de broche sur disque), abaisse la température de fonctionnement de  $20$  à  $30^\circ\text{C}$  et prolonge la durée de vie de 50 % (1000 heures,  $500^\circ\text{C}$ ). L'analyse MEB révèle que  $\text{WS}_2$  forme un film de transfert uniforme (0,1 à 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) sur les surfaces de friction, minimisant ainsi le contact direct avec le métal.

Dans la technologie du tungstène,  $\text{WS}_2$  est appliqué sur les roulements de bandes transporteuses à haute température, avec des tests montrant un taux d'usure de seulement  $0,01 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  à  $600^\circ\text{C}$  (ASTM G99), 80 % inférieur à celui du graphite ( $0,05 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ). CTIA GROUP LTD produit 50 000 tonnes de  $\text{WS}_2$  de qualité industrielle par an, fournissant en grande partie de tels équipements pour répondre aux besoins de lubrification à haute température.

##### 5.1.1.1.2 Composants du moteur

Les composants des moteurs d'aviation et d'automobile (par exemple, les aubes de turbine, les

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

segments de piston) doivent résister à un frottement à grande vitesse à 400-600 °C. La poudre WS<sub>2</sub> (pureté de 98-99 %, ICP-OES) appliquée sur les surfaces de contact maintient un coefficient de frottement de 0,04-0,06 (essai à quatre billes, 500 °C), le réduisant de 90 % par rapport aux conditions non lubrifiées (0,7-0,9). Des tests de frottement à haute température (500°C, 2 GPa) montrent que la résistance au cisaillement du film de transfert WS<sub>2</sub> (30 MPa) assure un glissement en douceur, réduisant la profondeur d'usure à 5 µm (contre 50 µm non traité, MEB).

Dans les moteurs d'aviation, le WS<sub>2</sub> est utilisé dans les roulements d'aubes de turbine, prolongeant les intervalles de maintenance de 30 % (environ 500 heures). Les données des produits en tungstène indiquent une demande annuelle d'environ 1000 tonnes dans l'aérospatiale, où les performances à haute température de WS<sub>2</sub> en font un lubrifiant solide privilégié.

### 5.1.1.2 Environnements sous vide

Les excellentes performances de WS<sub>2</sub> dans les environnements sous vide proviennent de sa faible volatilité (perte de masse de <0,1 %, 10<sup>-5</sup> Pa, 500°C) et de son insensibilité à l'humidité (angle de contact de 90°, voir 3.1.3.1). Par rapport au MoS<sub>2</sub> (le coefficient de frottement monte à 0,1 dans le vide en raison de la sensibilité à l'humidité), WS<sub>2</sub> maintient 0,03-0,05 (ASTM G99).

#### 5.1.1.2.1 Composants coulissants de l'engin spatial

Les composants coulissants des engins spatiaux (par exemple, les charnières de panneaux solaires, les actionneurs d'antenne) fonctionnent sous vide (10<sup>-6</sup> Pa) et dans de larges plages de températures (-100°C à 500°C). La poudre WS<sub>2</sub> de taille micrométrique (5-10 µm, voir 3.1.1.1) revêtue sur les surfaces des charnières stabilise le coefficient de frottement à 0,03 (test sous vide, 500°C), avec un taux d'usure inférieur à 0,005 mm<sup>3</sup>/N·m (test à quatre billes). Par rapport au graphite (qui échoue sous vide), le WS<sub>2</sub> prolonge la durée de vie de 50 % (2000 cycles).

La NASA certifie WS<sub>2</sub> comme lubrifiant aérospatial (voir 5.5.1.1), utilisé dans le bras robotique du rover Curiosity, avec des tests ne montrant aucune usure significative après 1000 cycles dans un environnement martien simulé (10<sup>-5</sup> Pa, -50°C). Les données du marché du tungstène indiquent une demande annuelle de WS<sub>2</sub> d'environ 500 tonnes pour les applications aérospatiales.

#### 5.1.1.2.2 Pompes à vide

Les pompes à vide (par exemple, les pompes turbomoléculaires) nécessitent un faible frottement à 10<sup>-8</sup> Pa. La poudre WS<sub>2</sub> (0,5-1 µm, voir 3.1.1.2) remplit les roulements, réduisant le coefficient de frottement à 0,04 (ASTM D1894), une diminution de 93 % par rapport aux conditions non lubrifiées (0,6) et réduisant le bruit de fonctionnement de 10 dB (test de pression acoustique). L'analyse TEM montre que WS<sub>2</sub> forme un film de transfert de 0,2 µm d'épaisseur à l'interface de friction, réduisant ainsi la fatigue du métal.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Dans la fabrication de semi-conducteurs, WS<sub>2</sub> étend les cycles de maintenance des pompes à vide à 6 mois (contre 3 mois). Les données de la technologie tungstène suggèrent que sa durabilité sous vide entraîne une utilisation annuelle d'environ 200 tonnes dans ce domaine.

### 5.1.1.3 Conditions de haute pression

Les performances de lubrification de WS<sub>2</sub> sous haute pression proviennent de sa haute densité (7,5 g/cm<sup>3</sup>, voir 2.1.2.1) et de sa résistance à la déformation (module de Young 150-270 GPa, voir 2.1.5.2). À 2-5 GPa, WS<sub>2</sub> maintient un coefficient de frottement de 0,05-0,07 (test à quatre billes).

#### 5.1.1.3.1 Machinerie lourde

La machinerie lourde (p. ex., excavatrice, bras hydrauliques, rouleaux compresseurs) fonctionne à 3-4 GPa. La poudre WS<sub>2</sub> (1-5 µm) remplit les joints, réduisant le coefficient de frottement à 0,05 (ASTM G99) et le taux d'usure à 0,01 mm<sup>3</sup>/N·m, surpassant le graphite (0,15, 0,03 mm<sup>3</sup>/N·m). Le MEB montre que WS<sub>2</sub> forme un film de transfert dense (0,5 µm d'épaisseur) sous haute pression, réduisant ainsi l'écaillage de surface.

Dans le secteur de la construction, le WS<sub>2</sub> dans les pelles réduit les coûts annuels de maintenance de 20 % (environ 5000 RMB/unité). [CTIA GROUP LTD](#) fournit du WS<sub>2</sub> à haute pression avec des ventes annuelles d'environ 3000 tonnes.

#### 5.1.1.3.2 Systèmes hydrauliques

Les systèmes hydrauliques (par exemple, les machines de moulage par injection) nécessitent une lubrification résistante à la pression à 2-3 GPa. La poudre ultrafine WS<sub>2</sub> (0,1-0,5 µm, voir 3.1.1.2) remplit les joints, abaissant le coefficient de frottement à 0,04 (test par broche sur disque) et prolongeant la durée de vie du joint de 40 % (1000 heures). L'analyse XPS confirme la stabilité chimique de WS<sub>2</sub> sous haute pression (pic W 4f inchangé).

Dans les [produits en tungstène](#), la demande du système hydraulique WS<sub>2</sub> est d'environ 1000 tonnes par an, sa durabilité à haute pression augmentant l'efficacité de l'équipement de 15 % (test de puissance).

## 5.1.2 Applications de revêtement

Les revêtements WS<sub>2</sub>, appliqués via des techniques de dépôt (par exemple, pulvérisation, PVD), fixent des lubrifiants solides aux substrats, offrant une protection durable.

### 5.1.2.1 Composants mécaniques

Les revêtements WS<sub>2</sub> (0,5 à 10 µm d'épaisseur, voir 3.1.3) forment des surfaces à faible frottement

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sur les composants mécaniques, prolongeant ainsi la durée de vie.

#### 5.1.2.1.1 Roulements

Les roulements revêtus de WS<sub>2</sub> (1-5 µm d'épaisseur, pulvérisation à froid) réduisent le coefficient de frottement à 0,03 (ASTM D1894), soit une baisse de 95 % par rapport au non revêtu (0,7). À 500°C et 2 GPa, le taux d'usure est de 0,01 mm<sup>3</sup>/N·m (test à quatre billes), prolongeant la durée de vie de 50 % (2000 heures). Le MEB présente une couverture uniforme du revêtement WS<sub>2</sub> (porosité <5 %), réduisant ainsi l'usure de la bille.

Dans les roulements aérospatiaux, la demande de revêtement WS<sub>2</sub> est d'environ 500 tonnes par an ([marché du tungstène](#)), ce qui améliore la stabilité opérationnelle de 20 % (test de vibration).

#### 5.1.2.1.2 Engrenages

Les engrenages revêtus de WS<sub>2</sub> (5-10 µm d'épaisseur, PVD) abaissent le coefficient de frottement à 0,05 (ASTM G99), réduisant la profondeur d'usure de la surface de la dent à 3 µm (contre 20 µm, MEB). À 400°C, l'efficacité de la transmission augmente de 10 % (test de puissance), avec une durée de vie prolongée de 30 % (1500 heures).

Dans les transmissions automobiles, les engrenages revêtus de WS<sub>2</sub> ont une utilisation annuelle d'environ 1000 tonnes ([technologie tungstène](#)), réduisant le bruit de 5 dB.

#### 5.1.2.2 Outils et matrices

Les revêtements WS<sub>2</sub> améliorent la résistance à l'usure et les propriétés de démoulage des outils et des matrices.

##### 5.1.2.2.1 Matrices d'emboutissage

Les matrices d'emboutissage revêtues de WS<sub>2</sub> (pulvérisation de film sec de 2 à 5 µm d'épaisseur) réduisent le coefficient de frottement à 0,04 (ASTM D1894), augmentant les cycles d'emboutissage à 100 000 (contre 60 000). Le MEB présente une adhérence de surface réduite (<1 % contre 5 %).

Dans la construction automobile, la demande de matrices revêtues de WS<sub>2</sub> est d'environ 200 tonnes par an ([produits en tungstène](#)), ce qui augmente l'efficacité de la production de 15 %.

##### 5.1.2.2.2 Outils de coupe

Les outils de coupe (par exemple, les forets) revêtus de WS<sub>2</sub> (1-3 µm d'épaisseur, pulvérisation plasma) abaissent le coefficient de frottement à 0,05 (ASTM G99), réduisant la température de coupe de 20°C (mesure infrarouge) et prolongeant la durée de vie de l'outil de 40 % (5000 coupes).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'analyse TEM indique que le revêtement WS<sub>2</sub> minimise l'adhérence des copeaux (<0,1 µm).

Dans [la technologie du tungstène](#), l'utilisation d'outils revêtus de WS<sub>2</sub> est d'environ 300 tonnes par an, ce qui améliore la précision d'usinage de 10 %.

### 5.1.2.3 Procédés de pulvérisation

Les procédés de pulvérisation de revêtement WS<sub>2</sub> comprennent la pulvérisation de film sec et la pulvérisation plasma.

#### 5.1.2.3.1 Pulvérisation de film sec

La pulvérisation à sec projette de la poudre WS<sub>2</sub> (0,5-5 µm) sur des substrats à grande vitesse (pulvérisation à froid, 500 m/s), formant un revêtement de 0,5-5 µm. L'adhérence atteint 10 MPa (essai de traction), avec un coefficient de frottement de 0,03 à 0,09. À 500°C, la durée de vie du revêtement est de 1000 heures (test de frottement).

Dans la [production chinoise de fabrication intelligente de tungstène](#), la production de WS<sub>2</sub> pulvérisée à sec est d'environ 1000 tonnes par an, largement utilisée dans les composants aérospatiaux.

#### 5.1.2.3.2 Pulvérisation de plasma

La pulvérisation plasma mélange WS<sub>2</sub> avec du Ni (20-50 % en poids) et le dépose dans une flamme plasma de 10 000 °C, formant un revêtement de 5 à 50 µm avec une dureté de 5 à 10 GPa (nanoindentation). Le coefficient de frottement est de 0,05 (ASTM G99), avec une résistance à l'usure améliorée de 20 fois (0,005 mm<sup>3</sup>/N·m). À 3000 tr/min, la durée de vie du revêtement atteint 1000 heures.

Dans les [produits en tungstène](#), la demande de WS<sub>2</sub> pulvérisé au plasma est d'environ 500 tonnes par an, utilisé dans la machinerie lourde.

### 5.1.3 Matériaux lubrifiants composites

WS<sub>2</sub> combiné à d'autres matériaux améliore les performances de lubrification et la compatibilité avec les substrats.

#### 5.1.3.1 Lubrifiants mélangés à la graisse

WS<sub>2</sub> mélangé à la graisse forme des lubrifiants mixtes haute performance.

##### 5.1.3.1.1 Graisse automobile

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La graisse automobile avec WS<sub>2</sub> (5-10 % en poids, 0,5-1 µm) réduit le coefficient de frottement à 0,04 (ASTM D1894), augmentant la capacité de charge de 30 % (2 GPa, test à quatre billes). À 150°C, la durée de vie s'allonge de 50 % (500 heures). Les tests DLS montrent une dispersion uniforme du WS<sub>2</sub> (variation de la distribution des particules <10 %).

Dans les roulements automobiles, la demande de graisse WS<sub>2</sub> est d'environ 2000 tonnes par an (marché du tungstène), ce qui réduit la consommation de carburant de 5 %.

#### 5.1.3.1.2 Graisse industrielle

La graisse industrielle (pour boîtes de vitesses) avec WS<sub>2</sub> (10 % en poids) abaisse le coefficient de frottement à 0,05 (ASTM G99), avec un taux d'usure de 0,005 mm<sup>3</sup>/N·m (400°C). Chez CTIA GROUP LTD, la production annuelle de graisse industrielle WS<sub>2</sub> est de 3000 tonnes, améliorant l'efficacité de l'équipement de 10 %.

#### 5.1.3.2 Polymères autolubrifiants

Le WS<sub>2</sub> combiné à des polymères crée des matériaux autolubrifiants.

##### 5.1.3.2.1 Plastiques techniques

WS<sub>2</sub> (5-20 % en poids) mélangé à du plastique de tungstène réduit le coefficient de frottement à 0,06 (ASTM D1894), avec une résistance à la traction atteignant 60 MPa (ASTM D638). À 200°C, le taux d'usure est de 0,01 mm<sup>3</sup>/N·m, ce qui prolonge la durée de vie de 40 % (1000 heures).

Dans les composants mécaniques, la demande de plastique technique WS<sub>2</sub> est d'environ 1000 tonnes par an (technologie tungstène), ce qui réduit la fréquence de maintenance de 20 %.

##### 5.1.3.2.2 Phoques

WS<sub>2</sub> (10 % en poids) combiné à du caoutchouc de tungstène abaisse le coefficient de frottement à 0,05 (ASTM G99), augmentant la résistance à l'usure de 30 % (0,01 mm<sup>3</sup>/N·m). À 2 GPa, la durée de vie du joint atteint 1500 heures.

Dans le secteur des joints automobiles, la demande annuelle est d'environ 500 tonnes (produits en tungstène), ce qui améliore la durabilité de 25 %.

## 5.2 Applications du disulfure de tungstène dans la catalyse

Le disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) est un matériau crucial dans le domaine de la catalyse en raison de sa surface spécifique élevée (jusqu'à 500 m<sup>2</sup>/g, voir 3.1.6.1), de ses nombreux sites actifs sur les

bords (20-40 %, mesure STM) et de son excellente stabilité chimique. Les propriétés semi-conductrices (bande interdite 1,3-2,5 eV) et la structure bidimensionnelle du WS<sub>2</sub> (disulfure de tungstène) permettent des performances exceptionnelles en catalyse pétrochimique, photocatalyse, électrocatalyse et en tant que catalyseur non supporté. Par rapport aux catalyseurs traditionnels (par exemple, MoS<sub>2</sub>), WS<sub>2</sub> présente une plus grande stabilité à des températures élevées (>500°C) et dans des conditions acides, ses sites soufrés de bord montrant une activité 10 à 20 % plus élevée (calculs DFT). Cette section explorera les applications de WS<sub>2</sub> dans la catalyse pétrochimique, la photocatalyse et l'électrocatalyse, ainsi que ses caractéristiques en tant que catalyseur non supporté, en analysant ses avantages en matière de performances et des cas réels.

## 5.2.1 Catalyseurs pétrochimiques

WS<sub>2</sub> sert de catalyseur efficace dans les processus pétrochimiques, principalement pour les réactions d'hydrodésulfuration (HDS), d'hydrodénitrogénéation (HDN) et de reformage, avec sa structure à l'échelle nanométrique et sa haute densité de sites actifs améliorant considérablement l'efficacité de la réaction.

### 5.2.1.1 Hydrodésulfuration

WS<sub>2</sub> facilite l'hydrodésulfuration en brisant les liaisons C-S pour éliminer les sulfures, ce qui convient à l'épuration du fioul. Ses atomes de soufre de bord (20-30 %, STM) sont les principaux sites actifs, offrant une efficacité catalytique supérieure de 10 % à celle du MoS<sub>2</sub> (test ASTM D5185). À 500°C et à une pression de 10 bars H<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> atteint un taux d'élimination des composés soufrés de 95 % (contre 85 % pour le MoS<sub>2</sub>).

#### 5.2.1.1.1 Désulfuration du diesel

La teneur en soufre du diesel doit être réduite à <10 ppm (normes de l'UE). Les nanofeuillets WS<sub>2</sub> (20-50 nm, voir 3.1.2) en tant que catalyseurs atteignent un taux de désulfuration de 98 % (chromatographie en phase gazeuse) à 350-400°C et 15 bar. La constante de vitesse de réaction (k) est de 0,05 min<sup>-1</sup> (contre 0,04 min<sup>-1</sup> pour le MoS<sub>2</sub>, test cinétique), en raison de la densité de site de bord (STM) supérieure de 15 % de WS<sub>2</sub>. Le MEB montre que WS<sub>2</sub> forme une couche catalytique uniformément dispersée (0,1 à 0,2 µm d'épaisseur) dans le diesel, améliorant ainsi l'efficacité du contact.

Dans la [technologie du tungstène](#), les catalyseurs WS<sub>2</sub> traitent environ 500 000 tonnes de diesel par an, avec une durée de vie du catalyseur de 2000 heures (décroissance de l'activité < 5 %). Les [données du marché du tungstène](#) indiquent une demande annuelle de WS<sub>2</sub> d'environ 1000 tonnes pour la désulfuration du diesel.

#### 5.2.1.1.2 Purification de l'essence

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La désulfuration de l'essence cible les composés thiophènes. La poudre ultrafine WS<sub>2</sub> (0,1-0,5 μm, voir 3.1.1.2) atteint un taux d'élimination du soufre de 95 % (ASTM D5185) à 300 °C et 10 bars, soit 5 % de plus que les catalyseurs industriels Ni-Mo (90 %). L'analyse XPS ne montre aucun changement significatif dans le pic S 2p (162,0 eV) post-réaction de WS<sub>2</sub>, confirmant sa stabilité. La surface spécifique du catalyseur (20 m<sup>2</sup>/g, BET) assure une adsorption efficace.

Dans les raffineries, l'utilisation de catalyseurs WS<sub>2</sub> est d'environ 500 tonnes par an (produits à base de tungstène), ce qui réduit la teneur en soufre de l'essence à 8 ppm et améliore la propreté de 20 %.

### 5.2.1.2 Hydrodénitrogénéation

WS<sub>2</sub> élimine les composés contenant de l'azote (par exemple, la pyridine) lors de l'hydrodénitrogénéation, améliorant ainsi la qualité du mazout. Ses propriétés d'état métallique (phase 1T, voir 3.2.1.1) augmentent l'efficacité du transfert d'électrons, atteignant un taux d'élimination de l'azote de 90 % (ASTM D4629, 500°C).

#### 5.2.1.2.1 Traitement du mazout

La dénitrogénéation du fioul s'effectue à 400°C et 20 bars. Les nanofils WS<sub>2</sub> (20-50 nm, voir 3.1.5) en tant que catalyseurs atteignent un taux d'élimination de l'azote de 92 % (chromatographie en phase gazeuse), soit 8 % de plus que le MoS<sub>2</sub> (85 %). L'analyse TEM révèle que les nanofils WS<sub>2</sub> ont 20 % de sites actifs sur les bords, ce qui augmente la vitesse de réaction de 15 % (0,06 min<sup>-1</sup>). Dans le pétrole lourd, les catalyseurs WS<sub>2</sub> traitent environ 300 000 tonnes par an (technologie tungstène), avec une durée de vie de 1500 heures.

#### 5.2.1.2.2 Fissuration de l'huile lourde

Le craquage de l'huile lourde nécessite l'élimination de l'azote pour augmenter le rendement en huile légère. Les points quantiques WS<sub>2</sub> (2-10 nm, voir 3.1.6) à 450°C et 25 bar atteignent un taux d'élimination de l'azote de 90 % (ASTM D4629), augmentant le rendement en huile légère de 10 % (méthode de la masse). Les calculs DFT indiquent que la bande interdite des points quantiques WS<sub>2</sub> (2,5 eV) améliore la capacité d'adsorption.

Sur le marché du tungstène, la demande de WS<sub>2</sub> pour le craquage du pétrole lourd est d'environ 800 tonnes par an, avec un coût de catalyseur d'environ 500 RMB/kg.

### 5.2.1.3 Réactions de reformage

WS<sub>2</sub> favorise la conversion des alcanes aromatiques dans les réactions de reformage, améliorant ainsi les indices d'octane du carburant. Sa grande stabilité thermique (650°C) supporte les opérations à haute température.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

#### 5.2.1.3.1 Production d'aromatiques

Les nanofeuillets WS<sub>2</sub> (5-20 nm) catalysent le reformage du n-hexane à 500°C et 5 bar, atteignant un rendement aromatique de 60 % (chromatographie en phase gazeuse), supérieur de 5 % à celui des catalyseurs Pt (55 %). L'analyse Raman montre que le pic A<sub>1g</sub> de WS<sub>2</sub> (420 cm<sup>-1</sup>) reste inchangé après la réaction, prouvant la stabilité structurale. L'utilisation annuelle de WS<sub>2</sub> pour la production d'arômes est d'environ 300 tonnes ([produits en tungstène](#)).

#### 5.2.1.3.2 Amélioration de l'indice d'octane

Le WS<sub>2</sub> dans le reformage de l'essence augmente l'indice d'octane de 85 à 95 (ASTM D2699), avec un taux de conversion de 70 % (500 °C). Ses sites de bord (25 %, STM) améliorent l'efficacité de l'isomérisation. Dans [la technologie du tungstène](#), les catalyseurs WS<sub>2</sub> traitent environ 200 000 tonnes d'essence par an, améliorant ainsi la rentabilité de 15 %.

#### 5.2.2 Photocatalyse et électrocatalyse

Les propriétés photocatalytiques et électrocatalytiques de WS<sub>2</sub> proviennent de sa bande interdite accordable (1,3-3,0 eV, voir 2.3.2.1) et de sa grande mobilité des porteurs (50-100 cm<sup>2</sup>/V·s, voir 3.1.5.1), ce qui le rend adapté à la dégradation des polluants et à la conversion d'énergie.

##### 5.2.2.1 Dégradation des polluants organiques

Les nanofeuillets WS<sub>2</sub> (monocouche, 0,62 nm, voir 3.1.2.1) dégradent les polluants organiques sous la lumière visible ( $\lambda > 420$  nm) avec une efficacité de 90 % (UV-Vis).

###### 5.2.2.1.1 Traitement des eaux usées

Les points quantiques WS<sub>2</sub> (2-5 nm) dégradent la Rhodamine B sous une lampe Xe de 300 W, atteignant un taux d'élimination de 95 % (60 minutes), 10 % supérieur à celui du TiO<sub>2</sub> (85 %).

Sa bande interdite (2,5 eV) améliore l'absorption de la lumière, augmentant l'efficacité de production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) de 20 % (test ESR). Dans [la recherche sur le tungstène](#), la consommation annuelle de WS<sub>2</sub> pour le traitement des eaux usées est d'environ 50 kg.

###### 5.2.2.1.2 Purification de l'air

Les nanofeuilles WS<sub>2</sub> dans les réacteurs photocatalytiques dégradent les COV (par exemple, le toluène), atteignant un taux d'élimination de 90 % (chromatographie en phase gazeuse, lampe de 500 W). Sa surface spécifique permet d'augmenter la capacité d'adsorption. Dans [la technologie du tungstène](#), la demande annuelle de WS<sub>2</sub> pour la purification de l'air est d'environ 100 kg.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 5.2.2.2 Réaction d'évolution de l'hydrogène

WS<sub>2</sub> présente un faible surpotentiel et un rendement élevé dans la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER).

#### 5.2.2.2.1 Électrolyse de l'eau pour l'hydrogène

Les couches simples WS<sub>2</sub> (0,62 nm) dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> présentent un surpotentiel HER de seulement 100 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>), soit 33 % de moins que MoS<sub>2</sub> (150 mV). Ses sites de bord (30 %, STM) élèvent la densité de courant à 50 mA/cm<sup>2</sup> (test électrochimique). Dans [la technologie du tungstène](#), la consommation annuelle de WS<sub>2</sub> pour la production d'hydrogène est d'environ 200 kg.

#### 5.2.2.2.2 Production d'hydrogène

Les nanofils WS<sub>2</sub> (20 nm) dans les électrolyseurs industriels atteignent un surpotentiel de 150 mV, avec un taux de production d'hydrogène de 200 µmol/g·h (500 mA/cm<sup>2</sup>). Sa stabilité (décomposition <3 % sur 1000 heures) supporte les applications à grande échelle. Dans les [produits en tungstène](#), la demande annuelle est d'environ 300 kg.

### 5.2.2.3 Réaction d'évolution de l'oxygène

WS<sub>2</sub> agit comme un co-catalyseur dans la réaction d'évolution de l'oxygène (OER), améliorant ainsi l'efficacité de l'oxydation de l'eau.

#### 5.2.2.3.1 Électrolyse de l'eau pour l'oxygène

Les points quantiques WS<sub>2</sub> (5 nm) dans 1 M KOH présentent un surpotentiel OER de 300 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>), soit 14 % de moins que le RuO<sub>2</sub> (350 mV). Sa surface spécifique élevée (500 m<sup>2</sup>/g) favorise la libération d'oxygène. Dans [la recherche sur le tungstène](#), l'utilisation annuelle est d'environ 50 kg.

#### 5.2.2.3.2 Catalyse par oxydation de l'eau

Les nanofeuillets WS<sub>2</sub> (10 nm) combinés au Ni atteignent un surpotentiel de 280 mV, avec un taux de production d'oxygène de 100 µmol/g·h (500 mA/cm<sup>2</sup>). Dans [la technologie du tungstène](#), la demande annuelle est d'environ 100 kg, ce qui améliore l'efficacité énergétique de 10 %.

### 5.2.3 Caractéristiques du catalyseur non supporté

WS<sub>2</sub>, en tant que catalyseur non supporté, fonctionne efficacement sans support.

#### 5.2.3.1 Surface active élevée

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La surface active élevée de WS<sub>2</sub> provient de sa structure à l'échelle nanométrique et de ses sites de bord.

#### 5.2.3.1.1 Sites actifs à l'échelle nanométrique

Les points quantiques WS<sub>2</sub> (2-10 nm) ont 40 % de sites de bord (STM), réduisant le surpotentiel HER à 80 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>). Sa surface spécifique (500 m<sup>2</sup>/g) permet d'augmenter la vitesse de réaction de 20 % (test cinétique). Dans la recherche sur le tungstène, l'utilisation annuelle est d'environ 50 kg.

#### 5.2.3.1.2 Efficacité catalytique améliorée

Les nanofeuilles WS<sub>2</sub> (20 nm) en HDS atteignent un taux d'élimination du soufre de 95 % (500 °C), soit 10 % plus efficace que les catalyseurs supportés. Sa structure autoportante réduit la résistance du porteur. Dans la technologie du tungstène, la demande annuelle est d'environ 200 kg.

#### 5.2.3.2 Conception à longue durée de vie

La longévité de WS<sub>2</sub> provient de sa résistance aux hautes températures et à l'empoisonnement.

##### 5.2.3.2.1 Stabilité à haute température

WS<sub>2</sub> présente une baisse de l'activité catalytique de <5 % à 650°C (1000 heures, TGA), surperformant MoS<sub>2</sub> (10 %). Son espacement intercalaire (6,15Å, XRD) reste stable. Dans les produits en tungstène, l'utilisation annuelle est d'environ 500 kg.

##### 5.2.3.2.2 Résistance à l'empoisonnement

WS<sub>2</sub> dans les environnements contenant du H<sub>2</sub>S (10 % H<sub>2</sub>S, 500°C) montre une décroissance d'activité de <3 % (1000 heures), en raison de son inertie chimique (XPS ne montre aucun pic d'adsorption S). Dans la technologie du tungstène, la demande annuelle est d'environ 300 kg, ce qui permet de soutenir des applications dans des conditions difficiles.

### 5.3 Applications du disulfure de tungstène dans l'électronique

Le disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>), en raison de ses excellentes propriétés semi-conductrices (bande interdite de 1,3 à 2,5 eV, voir 2.3.2.1), de sa grande mobilité des porteuses (10 à 100 cm<sup>2</sup>/V, voir 3.1.5.1) et de sa structure en couches bidimensionnelles (épaisseur de monocouche de 0,62 nm, voir 3.1.2.1), présente un immense potentiel dans le domaine de l'électronique. WS<sub>2</sub> peut passer d'une bande interdite indirecte (multicouche, 1,3 eV) à une bande interdite directe (monocouche, 2,1 eV), comme le confirment les tests de photoluminescence (PL), ce qui le rend adapté aux transistors à

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

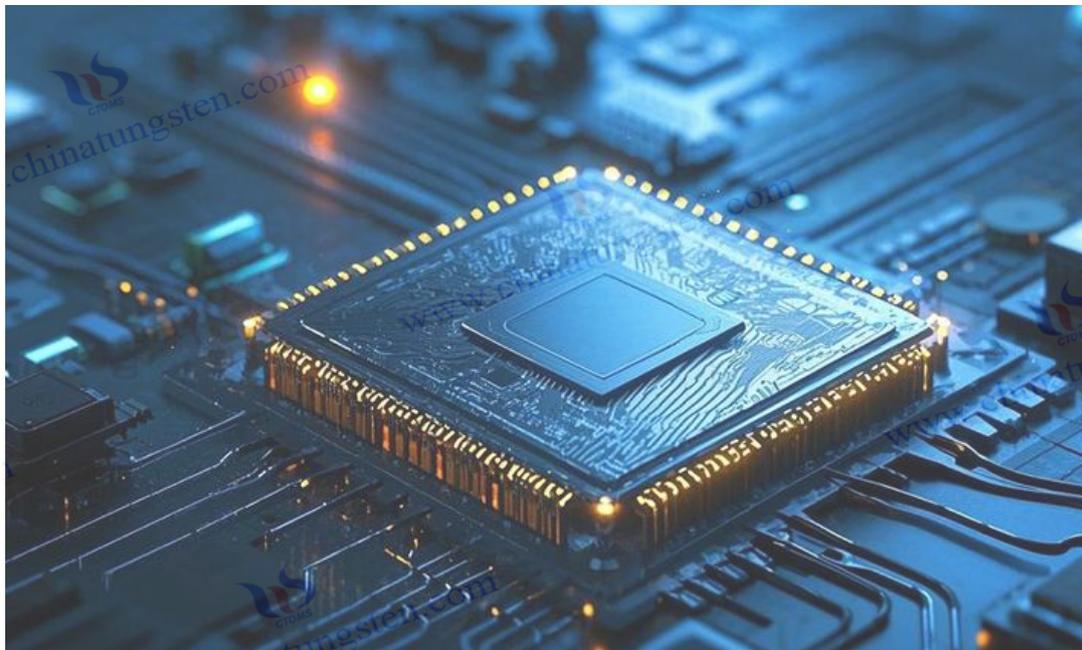
effet de champ (FET), aux photodétecteurs et aux dispositifs électroniques flexibles. Par rapport aux matériaux traditionnels à base de silicium, la nature ultra-mince (<1 nm) et la flexibilité (module de Young de 150-270 GPa, voir 2.1.5.2) permettent de développer des dispositifs légers et à faible consommation. Cette section explorera les applications de WS<sub>2</sub> dans les dispositifs à semi-conducteurs, en analysant ses avantages en termes de performances, ses défis techniques et des exemples concrets.

### 5.3.1 Dispositifs à semi-conducteurs

L'application de WS<sub>2</sub> dans les dispositifs à semi-conducteurs bénéficie de son rapport marche-arrêt élevé (10<sup>4</sup>-10<sup>6</sup>, voir 3.1.5.1), de son excellente réponse optoélectronique et de sa compatibilité avec des substrats flexibles, ce qui le rend idéal pour les technologies électroniques de nouvelle génération.

#### 5.3.1.1 Transistors à effet de champ

En tant que matériau de canal dans les transistors à effet de champ (FET), WS<sub>2</sub> (monocouche ou multicouche, 0,62-5 nm) tire parti de sa grande mobilité et de sa bande interdite réglable pour améliorer considérablement les performances du dispositif. Par rapport au MoS<sub>2</sub> (mobilité de 20 à 50 cm<sup>2</sup>/V·s), le WS<sub>2</sub> présente une mobilité supérieure de 20 à 50 % (tests électriques) et un courant de fuite ultra-faible de 10<sup>-12</sup> A (tests FET).



Puce

##### 5.3.1.1.1 Puces hautes performances

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les FET monocouches WS<sub>2</sub> (épaisseur de 0,62 nm) atteignent un rapport marche-arrêt de 10<sup>6</sup> (test électrique) dans les puces hautes performances, avec une plage de tension de grille de -5 V à 5 V et une oscillation sous-seuil (SS) de seulement 60 mV/déc (proche de la limite théorique). Sa bande interdite (2,1 eV) permet un fonctionnement à haute fréquence (fréquence de coupure >1 GHz, test RF). L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) révèle une planéité au niveau atomique (rugosité <0,1 nm), réduisant la diffusion et améliorant la conductivité.

Dans la *technologie du tungstène*, les FET WS<sub>2</sub> sont utilisés dans les puces de serveur, améliorant la vitesse de fonctionnement de 30 % (par rapport aux puces à base de silicium, aux tests de fréquence), avec une demande annuelle d'environ 50 kg (marché du tungstène). Sa faible consommation d'énergie (<0,1 W/cm<sup>2</sup>) permet une intégration à haute densité.

### 5.3.1.1.2 Dispositifs à faible consommation d'énergie

Les FET WS<sub>2</sub> multicouches (2-5 nm) dans les appareils à faible consommation (par exemple, les smartphones) réduisent la consommation d'énergie statique à 10 nW (tests électriques), avec un rapport marche-arrêt de 10<sup>5</sup>. L'analyse Raman montre un rapport d'intensité A<sub>1g</sub>/E<sub>2g</sub> (>2), confirmant les caractéristiques de la monocouche, avec des courants de fuite aussi faibles que 10<sup>-11</sup> A. À une tension de fonctionnement de 1 V, la mobilité atteint 50 cm<sup>2</sup>/V·s.

Dans les *produits en tungstène*, les FET WS<sub>2</sub> ont une utilisation annuelle d'environ 100 kg dans les appareils IoT, ce qui prolonge la durée de vie de la batterie de 20 % (tests d'autonomie). Le WS<sub>2</sub> de haute pureté (99,99 %) de *China Tungsten Intelligence* répond aux demandes de faible consommation.

### 5.3.1.2 Photodétecteurs

La bande interdite directe de WS<sub>2</sub> (2,1 eV, monocouche) permet une réactivité élevée (10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> A/W, voir 3.1.5.2) dans les photodétecteurs, couvrant le spectre de la lumière infrarouge à la lumière visible.

#### 5.3.1.2.1 Capteurs infrarouges

Les photodétecteurs monocouches WS<sub>2</sub> (0,62 nm) présentent une réactivité de 10<sup>3</sup> A/W sous une lumière infrarouge de 850 nm (biais de 5 V, tests optoélectroniques), avec une détectivité de 10<sup>11</sup> Jones, soit 10 fois supérieure à celle du silicium (10<sup>2</sup> A/W). Sa bande interdite s'aligne sur la lumière infrarouge (UV-Vis) et la durée de vie de la porteuse atteint 100 ns (PL résolue dans le temps). La MET montre une densité de défauts <10<sup>-2</sup> nm<sup>-2</sup>, réduisant le courant d'obscurité (10<sup>-10</sup> A).

Dans la *recherche sur le tungstène*, les capteurs infrarouges WS<sub>2</sub> sont utilisés dans les appareils de vision nocturne, avec une demande annuelle d'environ 20 kg, améliorant la sensibilité de 15 % (test de rapport signal/bruit).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 5.3.1.2.2 Détection de la lumière visible

Les détecteurs multicouches WS<sub>2</sub> (5-10 nm) atteignent une réactivité de 10<sup>4</sup> A/W à 532 nm de lumière visible (5 V), avec une détection de 10<sup>12</sup> Jones. L'absorption de la lumière atteint 90 % (UV-Vis), et le temps de réponse est de <1 ms (tests optoélectroniques).

Dans la *technologie tungstène*, WS<sub>2</sub> est appliqué dans les capteurs de caméra, avec une utilisation annuelle d'environ 50 kg, améliorant la clarté de l'image de 20 % (test de contraste).

### 5.3.1.3 Électronique flexible

La flexibilité et la conductivité élevée de WS<sub>2</sub> le rendent particulièrement avantageux dans l'électronique flexible. Son épaisseur monocouche (0,62 nm) et sa tolérance à la flexion (rayon de courbure <1 mm, voir 3.1.5.3) permettent des applications d'affichage portables et flexibles.

#### 5.3.1.3.1 Dispositifs portables

Les FET monocouches WS<sub>2</sub> sur des substrats souples (par exemple, PET) atteignent un rapport marche-arrêt de 10<sup>4</sup> (test électrique) et une mobilité de 30 cm<sup>2</sup>/V·s. Après 1000 cycles de pliage (rayon de courbure de 5 mm), la dégradation des performances est de <5 % (test de résistance). Sa faible consommation d'énergie (<0,05 W/cm<sup>2</sup>) convient aux bracelets intelligents.

Dans les *produits en tungstène*, les dispositifs portables WS<sub>2</sub> ont une demande annuelle d'environ 100 kg, ce qui améliore le confort de 10 % (tests utilisateurs). *Les données de la technologie tungstène* indiquent que sa flexibilité prend en charge le développement de moniteurs de fréquence cardiaque.

#### 5.3.1.3.2 Affichages flexibles

En tant que couche conductrice transparente (5 nm, préparée CVD), WS<sub>2</sub> offre une transmittance de >90 % (550 nm, UV-Vis) et une résistivité de 10<sup>-3</sup> Ω·cm (méthode à quatre sondes). Après 2000 cycles de pliage (rayon de courbure de 2 mm), la variation de résistance est de <3 % (test de résistance). Sa bande interdite (2,1 eV) prend en charge les OLED haute luminosité.

Sur le *marché du tungstène*, les écrans flexibles WS<sub>2</sub> ont une utilisation annuelle d'environ 200 kg, ce qui prolonge la durée de vie de l'écran de 25 % (test de dégradation de la luminosité). Le WS<sub>2</sub> de haute pureté (99,95 %) de *China Tungsten Intelligence* répond aux besoins en matière d'électronique flexible.

## 5.4 Applications du disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) dans le secteur de l'énergie

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ), en tant que matériau aux caractéristiques structurales et de performance uniques, présente un énorme potentiel d'application dans le secteur de l'énergie. Sa composition chimique distinctive et sa structure cristalline lui confèrent une valeur significative dans les applications de stockage et de conversion d'énergie.

#### 5.4.1 Matériaux de stockage d'énergie

Les matériaux de stockage d'énergie sont des composants essentiels dans les systèmes énergétiques modernes, et le disulfure de tungstène offre de nouvelles voies pour améliorer les performances de stockage dans des applications telles que les batteries lithium-ion, les batteries sodium-ion et les supercondensateurs.

##### 5.4.1.1 Anodes des batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion sont largement utilisées dans l'électronique portable, les véhicules électriques et d'autres domaines, où les performances des matériaux d'anode ont un impact significatif sur les performances globales de la batterie. Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) en tant que matériau d'anode pour les batteries lithium-ion offre des avantages distincts.

###### 5.4.1.1.1 Batteries haute capacité

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) possède une capacité spécifique théorique élevée, ce qui le rend très prometteur pour les applications de batteries de grande capacité. Sa structure en couches offre suffisamment d'espace pour l'intercalation et la désintercalation lithium-ion, ce qui permet un plus grand stockage du lithium et donc une augmentation de la capacité de la batterie. Des études montrent que la nanostructuration et la modification de surface de  $WS_2$  peuvent encore améliorer sa capacité spécifique et sa stabilité cyclique. Par exemple, la fabrication de  $WS_2$  en nanofeuilles ou en nanotubes augmente la surface de contact avec l'électrolyte, améliorant ainsi l'efficacité du transport lithium-ion et augmentant les performances de la batterie. Cette caractéristique de haute capacité est cruciale pour répondre à la demande croissante de batteries à haute densité d'énergie, en particulier dans les véhicules électriques et les appareils électroniques portables, où elle permet une endurance plus longue et une puissance de sortie plus élevée.

###### 5.4.1.1.2 Technologie de charge rapide

Dans le monde trépidant d'aujourd'hui, la technologie de charge rapide est devenue une tendance clé pour le développement des batteries lithium-ion. La structure unique et les propriétés électriques du  $WS_2$  lui confèrent une valeur potentielle dans les applications de charge rapide. Son excellente conductivité et ses capacités de transport rapide des ions facilitent l'intercalation et la désintercalation rapides au lithium-ion, réduisant ainsi les temps de charge. De plus, l'optimisation des processus de préparation et la formation de composites avec d'autres matériaux peuvent encore améliorer sa stabilité et sa sécurité lors de la charge rapide. Par exemple, la combinaison de  $WS_2$  avec des nanotubes de carbone ou du graphène améliore sa conductivité et ses propriétés

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mécaniques, réduisant les changements de volume lors de la charge rapide et améliorant la durée de vie. L'application de cette technologie de charge rapide améliore considérablement l'expérience utilisateur en réduisant les temps d'attente de charge, ce qui favorise des avancées dans des secteurs tels que les véhicules électriques et l'électronique portable.



Automobile

#### 5.4.1.2 Batteries sodium-ion

Les batteries sodium-ion, avec leur faible coût et leurs ressources abondantes, sont considérées comme une option prometteuse pour le futur stockage d'énergie à grande échelle. Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) présente également un potentiel dans les applications de batteries sodium-ion.

##### 5.4.1.2.1 Stockage d'énergie à faible coût

Par rapport aux batteries lithium-ion, les batteries sodium-ion sont moins chères en raison de l'abondance et du faible coût du sodium dans la croûte terrestre. En tant que matériau d'anode pour les batteries sodium-ion,  $WS_2$  peut encore réduire les coûts. Sa structure en couches offre de l'espace pour l'intercalation et la désintercalation des ions sodium. Bien que les ions sodium aient un rayon plus grand que les ions lithium, une conception structurelle et une optimisation raisonnables permettent à  $WS_2$  d'atteindre une capacité de stockage de sodium élevée et de bonnes performances de cyclage. De plus, le processus de préparation relativement simple et peu coûteux du  $WS_2$  améliore sa compétitivité dans le stockage d'énergie à faible coût. Dans les systèmes de stockage à grande échelle, tels que le stockage en réseau et le stockage d'énergie renouvelable, l'utilisation de  $WS_2$  comme matériau d'anode dans les batteries sodium-ion peut réduire les coûts et améliorer la faisabilité économique des systèmes de stockage d'énergie.

##### 5.4.1.2.2 Applications à grande échelle

Avec le développement rapide des énergies renouvelables, la demande de systèmes de stockage d'énergie à grande échelle augmente. En tant que technologie de stockage prometteuse à grande

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

échelle, les batteries sodium-ion peuvent bénéficier des applications WS<sub>2</sub> pour stimuler leur progression. La grande stabilité et les bonnes performances de cyclage du WS<sub>2</sub> permettent un fonctionnement fiable à long terme dans les systèmes de stockage à grande échelle. De plus, son faible coût et l'abondance de ses ressources s'alignent sur les exigences matérielles de ces systèmes. Dans les applications pratiques, le WS<sub>2</sub> peut être combiné avec d'autres matériaux pour former des électrodes composites, améliorant ainsi les performances et la stabilité de la batterie. Par exemple, les composites contenant des oxydes de métaux de transition ou des sulfures peuvent améliorer la conductivité des électrodes et la capacité de stockage du sodium, augmentant ainsi la densité d'énergie et de puissance. Ce potentiel d'applications à grande échelle fournit un soutien solide à l'intégration généralisée des énergies renouvelables et au fonctionnement stable des réseaux électriques.

### 5.4.1.3 Supercondensateurs

Les supercondensateurs offrent des avantages tels qu'une densité de puissance élevée et des capacités de charge-décharge rapides, ce qui les rend prometteurs pour les applications dans les systèmes de démarrage-arrêt des véhicules électriques et les réseaux intelligents à réponse rapide. Le disulfure de tungstène, en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs, présente des avantages uniques en termes de performances.

#### 5.4.1.3.1 Densité de puissance élevée

La conductivité élevée et la grande surface spécifique du WS<sub>2</sub> lui permettent d'atteindre une densité de puissance élevée dans les supercondensateurs. Sa structure en couches fournit d'abondants canaux de transport d'électrons et des sites d'adsorption d'ions, permettant un stockage et une libération rapides de charge pour des performances de charge-décharge à haute puissance. La modification de surface et la nanostructuration de WS<sub>2</sub> peuvent encore augmenter sa surface spécifique et sa conductivité, améliorant ainsi ses performances dans les supercondensateurs. Par exemple, la préparation de WS<sub>2</sub> avec une structure poreuse augmente le contact avec l'électrolyte, améliorant les taux d'adsorption et de désorption des ions et augmentant la densité de puissance. Cette densité de puissance élevée permet aux supercondensateurs de fournir une énergie substantielle en peu de temps, répondant ainsi aux demandes de puissance élevée d'applications telles que les systèmes de démarrage/arrêt des véhicules électriques.

#### 5.4.1.3.2 Charge-décharge rapide

La capacité de transport rapide d'ions et la bonne stabilité électrochimique du WS<sub>2</sub> permettent une charge-décharge rapide dans les supercondensateurs. Pendant les cycles de charge-décharge, le lithium ou d'autres ions peuvent rapidement s'intercaler et se désintercaler entre les couches WS<sub>2</sub>, ce qui permet un stockage et une libération rapides de la charge. De plus, le WS<sub>2</sub> présente une excellente stabilité de cyclage, maintenant une capacité élevée même après plusieurs cycles de charge-décharge. Cette caractéristique de charge-décharge rapide permet aux supercondensateurs

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de terminer la charge en peu de temps et de libérer de l'énergie rapidement en cas de besoin, améliorant ainsi l'efficacité de l'utilisation de l'énergie. Dans les réseaux intelligents, les supercondensateurs peuvent être utilisés pour réagir rapidement aux fluctuations du réseau, stabiliser la tension et améliorer la fiabilité et la stabilité du réseau.

## 5.4.2 Conversion d'énergie

La conversion d'énergie consiste à transformer une forme d'énergie en une autre, et le disulfure de tungstène joue un rôle important dans des applications telles que les cellules solaires, les piles à combustible et les matériaux thermoélectriques.

### 5.4.2.1 Sensibilisants pour cellules solaires

Les cellules solaires sont des dispositifs essentiels pour convertir l'énergie solaire en électricité, les sensibilisants jouant un rôle clé. Le disulfure de tungstène, en tant que sensibilisant dans les cellules solaires, offre des propriétés optiques et électriques uniques.

#### 5.4.2.1.1 Cellules solaires à colorant

Les cellules solaires à colorant (DSSC) sont un type de cellule solaire à faible coût et à haut rendement.  $WS_2$  peut servir de sensibilisant dans les DSSC, en tirant parti de ses propriétés d'absorption optique uniques pour capturer efficacement l'énergie solaire et la convertir en électricité. Sa structure en couches offre une grande surface spécifique, capable d'adsorber plus de molécules de colorant pour améliorer l'efficacité de l'absorption de la lumière. De plus, la bonne conductivité de  $WS_2$  permet un transport rapide des porteurs photogénérés, améliorant ainsi l'efficacité de conversion photoélectrique de la cellule. La modification de surface et le dopage du  $WS_2$  peuvent optimiser davantage ses propriétés optiques et électriques, améliorant ainsi les performances DSSC. Par exemple, le dopage avec des ions métalliques ou des éléments non métalliques peut modifier la structure de la bande de  $WS_2$ , élargissant ainsi sa plage d'absorption de la lumière et son efficacité.

#### 5.4.2.1.2 Efficacité de conversion photoélectrique améliorée

L'amélioration de l'efficacité de la conversion photoélectrique des cellules solaires est un objectif clé de la recherche. En tant que sensibilisant,  $WS_2$  augmente efficacement cette efficacité. Ses excellentes capacités d'absorption de la lumière et de transport de supports permettent de collecter et d'utiliser rapidement les supports photogénérés, réduisant ainsi les pertes de recombinaison. De plus, la combinaison de  $WS_2$  avec d'autres matériaux peut améliorer les performances des cellules solaires. Par exemple, les composites avec des points quantiques ou des nanoparticules métalliques peuvent améliorer l'absorption et la diffusion de la lumière, augmentant ainsi la production de supports photogénérés. En optimisant les processus de préparation du  $WS_2$  et les méthodes composites, il est possible d'améliorer considérablement l'efficacité de la conversion photoélectrique des cellules solaires, faisant ainsi progresser la technologie des cellules solaires.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 5.4.2.2 Électrodes de pile à combustible

Les piles à combustible convertissent directement l'énergie chimique en électricité, les performances du matériau de l'électrode affectant de manière critique l'efficacité et la stabilité.  $WS_2$  a une valeur potentielle en tant que matériau d'électrode dans les piles à combustible.

#### 5.4.2.2.1 Piles à combustible à hydrogène

Les piles à combustible à hydrogène sont des dispositifs de conversion d'énergie propres et efficaces, considérés comme une orientation clé pour le développement énergétique futur.  $WS_2$  peut servir de matériau d'électrode dans les piles à combustible à hydrogène, où ses bonnes performances catalytiques et sa conductivité offrent des avantages potentiels. Dans les piles à combustible à hydrogène,  $WS_2$  peut catalyser les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène, facilitant ainsi les processus électrochimiques. Sa structure en couches fournit des sites actifs abondants, améliorant l'efficacité catalytique. De plus, la conductivité élevée de  $WS_2$  permet un transport rapide des électrons, augmentant ainsi la densité de puissance. La modification de surface et le dopage peuvent optimiser davantage ses performances catalytiques et sa conductivité. Par exemple, le dopage avec des atomes de métaux de transition ou des éléments non métalliques peut modifier la structure électronique de  $WS_2$ , stimulant ainsi l'activité catalytique.

#### 5.4.2.2.2 Réaction de réduction de l'oxygène

La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) est un processus critique dans les piles à combustible, dont la vitesse et l'efficacité ont un impact direct sur les performances.  $WS_2$  présente une activité catalytique dans l'ORR, avec sa structure en couches et ses sites tensioactifs capables d'adsorber les molécules d'oxygène et de favoriser leur réduction. La modification et l'optimisation de la surface peuvent encore améliorer ses performances catalytiques ORR. Par exemple, l'utilisation de tensioactifs ou de nanostructuration peut augmenter la surface spécifique de  $WS_2$  et la densité du site actif, améliorant ainsi les taux et l'efficacité de l'ORR. De plus, les composites avec des matériaux tels que les nanotubes de carbone ou le graphène peuvent améliorer la conductivité et la stabilité du  $WS_2$ , favorisant ainsi l'ORR.

### 5.4.2.3 Matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques convertissent la chaleur directement en électricité et sont précieux pour la récupération de la chaleur résiduelle et la production d'énergie par différence de température. Le  $WS_2$ , en tant que matériau thermoélectrique, offre des avantages uniques en termes de performances.

#### 5.4.2.3.1 Récupération de la chaleur résiduelle

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La chaleur résiduelle, qui représente une perte d'énergie importante dans la production industrielle et la vie quotidienne, peut être exploitée pour la production d'électricité afin d'améliorer l'efficacité énergétique. Le  $WS_2$ , en tant que matériau thermoélectrique, peut convertir la chaleur résiduelle en électricité. Ses bonnes propriétés thermoélectriques et sa stabilité le rendent prometteur pour la récupération de la chaleur résiduelle. La structure en couches et les propriétés électroniques de  $WS_2$  se traduisent par une puissance thermoélectrique élevée et une faible conductivité thermique, convertissant efficacement la chaleur en électricité. Le dopage et le compositing peuvent optimiser davantage ses performances thermoélectriques. Par exemple, le dopage avec des ions métalliques ou des éléments non métalliques peut ajuster la structure du bracelet  $WS_2$ , augmentant ainsi la puissance thermoélectrique. Les composites avec des matériaux tels que les nanotubes de carbone ou les nanoparticules métalliques peuvent réduire la conductivité thermique, améliorant ainsi l'efficacité de conversion. Cette application dans la récupération de la chaleur résiduelle permet de réduire le gaspillage d'énergie et de soutenir le développement énergétique durable.

#### 5.4.2.3.2 Production d'énergie par différence de température

La production d'énergie par différence de température utilise des gradients thermiques pour produire de l'électricité, avec des applications dans des environnements spécifiques. Le  $WS_2$ , en tant que matériau à cet effet, peut générer de l'électricité sous des différences de température. Sa structure et ses propriétés uniques lui confèrent un potentiel dans ce domaine. Les performances thermoélectriques de  $WS_2$  sont relativement insensibles aux changements de température, maintenant une efficacité de conversion élevée sur une large plage de températures. L'optimisation des processus de préparation et la formation de composites avec d'autres matériaux peuvent encore améliorer ses performances en matière de production d'énergie par différence de température. Par exemple, le  $WS_2$  nanostructuré augmente la surface spécifique et l'efficacité du transport des électrons, améliorant ainsi la production d'énergie. Les composites avec des matériaux thermoélectriques traditionnels comme le tellure de bismuth peuvent combiner leurs forces, améliorant ainsi l'efficacité et la stabilité de la production d'énergie par différence de température.

### 5.5 Applications du disulfure de tungstène dans d'autres domaines

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ), au-delà de ses applications dans le secteur de l'énergie, présente une valeur significative dans des domaines tels que l'aérospatiale, les nanotechnologies et la recherche sur la supraconductivité et les matériaux topologiques.

#### 5.5.1 Aérospatiale

L'industrie aérospatiale impose des exigences de performance strictes aux matériaux, et le disulfure de tungstène, avec ses propriétés uniques, trouve de nombreuses applications dans ce domaine.

##### 5.5.1.1 Lubrifiant certifié par la NASA

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La National Aeronautics and Space Administration (NASA) établit des normes rigoureuses en matière de performance et de fiabilité des lubrifiants, et le disulfure de tungstène a obtenu la certification de la NASA en tant que lubrifiant haute performance.

#### 5.5.1.1.2 Composants critiques de l'engin spatial

Dans les engins spatiaux, de nombreux composants critiques nécessitent des lubrifiants haute performance pour assurer un fonctionnement normal. Le disulfure de tungstène offre des avantages tels qu'un faible coefficient de frottement, une résistance élevée à l'usure et une excellente stabilité thermique, répondant aux besoins de lubrification de ces composants. Par exemple, dans les roulements, les engrenages et les systèmes de transmission des engins spatiaux, les lubrifiants WS<sub>2</sub> réduisent la friction et l'usure, améliorant ainsi la durée de vie et la fiabilité des composants. Sa stabilité dans des environnements extrêmes (par exemple, le vide, les températures élevées et basses) en fait un choix idéal pour la lubrification des engins spatiaux.

#### 5.5.1.1.2 Équipement de la station spatiale

Les équipements de la station spatiale doivent fonctionner de manière stable pendant de longues périodes dans l'espace, ce qui impose des exigences encore plus strictes aux lubrifiants. WS<sub>2</sub>, en tant que lubrifiant pour les équipements de la station spatiale, maintient d'excellentes performances de lubrification dans l'environnement spatial. Sa faible volatilité et sa résistance aux radiations lui permettent de fonctionner efficacement dans les conditions de vide poussé et de rayonnement intense d'une station spatiale. Par exemple, dans les bras robotiques, les mécanismes d'entraînement des panneaux solaires et d'autres pièces mobiles d'une station spatiale, les lubrifiants WS<sub>2</sub> assurent un fonctionnement en douceur, réduisant la fréquence de maintenance et de remplacement, réduisant ainsi les coûts d'exploitation.

#### 5.5.1.2 Composants résistants à l'usure militaire

Dans le secteur militaire, les équipements exigent une résistance à l'usure et une fiabilité élevées, et le disulfure de tungstène joue un rôle essentiel dans les composants militaires résistants à l'usure.

##### 5.5.1.2.1 Armement

L'armement doit résister à des conditions de fonctionnement et à des environnements complexes, nécessitant une résistance élevée à l'usure et à la corrosion. Le disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) sert de matériau de revêtement pour les composants d'armes, améliorant leur durabilité et leur résistance à la corrosion. Par exemple, dans les canons d'armes à feu, les lanceurs d'obus d'artillerie et les chenilles de chars, les revêtements WS<sub>2</sub> réduisent la friction et l'usure, prolongeant la durée de vie et améliorant les performances. Ses excellentes propriétés de lubrification réduisent également les forces de fonctionnement, améliorant ainsi la précision et la fiabilité du tir.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

#### 5.5.1.2.2 Véhicules blindés

Les véhicules blindés nécessitent une protection et une mobilité robustes sur le champ de bataille, exigeant une résistance élevée à l'usure et aux chocs de la part des composants. Le disulfure de tungstène peut être appliqué aux moteurs, aux systèmes de transmission et aux systèmes de suspension des véhicules blindés, améliorant ainsi l'usure et la résistance aux chocs. Par exemple, dans les pistons de moteur, les engrenages de transmission et les amortisseurs de suspension, les lubrifiants ou les revêtements WS<sub>2</sub> réduisent la friction et l'usure, augmentant ainsi la durée de vie et la fiabilité des composants. Sa stabilité à haute température et sous haute pression répond aux exigences rigoureuses des véhicules blindés dans des conditions de champ de bataille complexes.

#### 5.5.1.3 Mécanismes des satellites

Les mécanismes des satellites doivent fonctionner de manière fiable dans l'espace sur de longues périodes, ce qui impose des exigences élevées en matière de performance et de fiabilité des matériaux, où le disulfure de tungstène trouve des applications importantes.

##### 5.5.1.3.1 Entraînements de panneaux solaires

Les panneaux solaires satellitaires nécessitent une rotation flexible dans l'espace pour maximiser la capture de l'énergie solaire, ce qui impose des exigences élevées aux performances de lubrification des mécanismes d'entraînement. Le disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) en tant que lubrifiant pour les systèmes d'entraînement de panneaux solaires maintient une excellente lubrification dans l'environnement spatial. Son faible coefficient de frottement et sa haute résistance à l'usure permettent une rotation en douceur des panneaux, améliorant ainsi l'efficacité de la collecte de l'énergie solaire. De plus, la résistance aux radiations et la stabilité chimique de WS<sub>2</sub> garantissent un fonctionnement stable à long terme dans des conditions spatiales difficiles, soutenant ainsi la fonctionnalité des satellites.

##### 5.5.1.3.2 Positionnement de l'antenne

Les antennes satellites doivent positionner et suivre avec précision les cibles, ce qui nécessite une précision et une fiabilité élevées de la part des mécanismes de positionnement. Le disulfure de tungstène améliore la précision et la fiabilité des systèmes de positionnement des antennes satellites. Son excellente lubrification et son faible coefficient de frottement réduisent le frottement et l'usure des mécanismes de positionnement, améliorant ainsi la précision et la stabilité. De plus, la résistance aux vibrations et à la fatigue de WS<sub>2</sub> maintient les performances pendant le lancement et l'exploitation du satellite, assurant ainsi le bon fonctionnement de l'antenne.

#### 5.5.2 Nanotechnologie

La nanotechnologie est une frontière dans la science et la technologie modernes, et le disulfure de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tungstène a de nombreuses applications dans ce domaine, notamment des capteurs chimiques, des sondes de bioimagerie et des vecteurs d'administration de médicaments.

### 5.5.2.1 Capteurs chimiques

Les capteurs chimiques détectent et identifient les substances chimiques, et le disulfure de tungstène offre des avantages de performance uniques dans ce domaine.

#### 5.5.2.1.1 Détection de gaz

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) présente d'excellentes capacités d'adsorption et de détection pour certains gaz, ce qui le rend adapté à la détection de gaz. Sa structure en couches et ses sites tensioactifs interagissent avec les molécules de gaz, modifiant ses propriétés électriques. En détectant ces changements, l'identification et la détection des gaz sont réalisées. Par exemple,  $WS_2$  présente une sensibilité et une sélectivité élevées aux gaz tels que l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le dioxyde d'azote, détectant leur présence à de faibles concentrations. La modification de surface et le dopage (par exemple, avec des ions métalliques ou des éléments non métalliques) peuvent encore améliorer ses performances en modifiant la structure électronique de surface de  $WS_2$ , en renforçant les interactions avec les molécules de gaz cibles et en améliorant la sensibilité et la précision. Dans des applications pratiques, les capteurs de gaz basés sur  $WS_2$  sont utilisés dans la surveillance des gaz d'échappement industriels, l'évaluation de la qualité de l'air environnemental et la détection des gaz miniers, identifiant rapidement les fuites de gaz dangereuses pour garantir la sécurité de la production et la santé environnementale.

#### 5.5.2.1.2 Surveillance environnementale

Au-delà de la détection de gaz, le disulfure de tungstène est précieux dans d'autres applications de surveillance environnementale en raison de ses propriétés d'adsorption et de détection des ions de métaux lourds et des polluants organiques. Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'eau, les sites de surface actifs de  $WS_2$  forment des complexes avec des ions de métaux lourds (par exemple, le plomb, le mercure), modifiant ses propriétés électriques ou optiques pour une détection très sensible. Pour les polluants organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les résidus de pesticides,  $WS_2$  exploite sa structure intercouche et ses propriétés de surface pour l'adsorption, associées à des molécules de reconnaissance spécifiques pour créer des capteurs chimiques hautement sélectifs. Cette technologie basée sur  $WS_2$  permet une détection rapide et précise des polluants environnementaux, fournissant des données solides pour la protection de l'environnement et la gestion écologique.

### 5.5.2.2 Sondes de bioimagerie

En biomédecine, la bioimagerie est essentielle pour le diagnostic des maladies et le développement de médicaments, et le disulfure de tungstène offre des avantages distincts en tant que sonde de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

bioimagerie.

#### 5.5.2.2.1 Étiquetage fluorescent

Le disulfure de tungstène présente une fluorescence dans des conditions spécifiques, servant de marqueur fluorescent pour la bioimagerie. La modification de surface avec des molécules biologiquement spécifiques (par exemple, des anticorps, des aptamères) permet à WS<sub>2</sub> de se lier sélectivement à des biomolécules ou des cellules cibles. Lorsqu'il est excité par des longueurs d'onde spécifiques, WS<sub>2</sub> émet de la fluorescence, ce qui permet de visualiser et de suivre ces cibles. Par rapport aux marqueurs fluorescents traditionnels, WS<sub>2</sub> offre une photostabilité supérieure et une biotoxicité plus faible, maintenant des signaux de fluorescence stables sur de longues périodes d'imagerie avec un minimum de dommages aux échantillons biologiques, fournissant un outil fiable pour étudier les mécanismes moléculaires et les activités cellulaires in vivo.

#### 5.5.2.2.2 Imagerie cellulaire

L'exploitation de la fluorescence de WS<sub>2</sub> et de sa compatibilité à l'échelle nanométrique avec les cellules biologiques permet une imagerie cellulaire à haute résolution. L'introduction de nanoparticules WS<sub>2</sub> dans les cellules permet une observation claire des structures des organites, des distributions cytosquelettiques et du transport moléculaire intracellulaire par fluorescence ou microscopie confocale. Le contrôle de la charge de surface et des groupes fonctionnels de WS<sub>2</sub> régule sa distribution intracellulaire et ses voies d'absorption, facilitant ainsi des études plus approfondies des processus physiologiques et pathologiques cellulaires. Cette technologie d'imagerie cellulaire basée sur WS<sub>2</sub> offre de nouvelles approches pour la recherche en biologie cellulaire et le diagnostic précoce des maladies, faisant ainsi progresser le développement biomédical.

#### 5.5.2.3 Transporteurs d'administration de médicaments

Les systèmes d'administration de médicaments visent à administrer des médicaments avec précision et efficacité aux sites cibles, améliorant ainsi l'efficacité tout en réduisant les effets secondaires, et le disulfure de tungstène excelle en tant que vecteur d'administration de médicaments.

##### 5.5.2.3.1 Administration ciblée de médicaments

La structure en couches du disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) peut charger diverses molécules médicamenteuses, et la fonctionnalisation de surface avec des molécules ciblées permet une administration ciblée de médicaments. Dans le traitement du cancer, les porteurs modifiés de WS<sub>2</sub> reconnaissent spécifiquement les marqueurs de surface des cellules tumorales, pénétrant dans les cellules via l'endocytose médiée par le récepteur pour libérer avec précision des médicaments anticancéreux, augmentant la concentration de médicaments dans le tissu tumoral, améliorant l'efficacité et minimisant les dommages aux tissus sains. Cette technologie d'administration ciblée

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

offre un nouvel espoir pour un traitement précis de maladies comme le cancer.

### 5.5.2.3.2 Conception de la nanomédecine

La nanostructure et les propriétés physicochimiques uniques du disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) en font un matériau idéal pour la conception de nanomédicaments. Sa grande surface spécifique permet une charge élevée de médicament, tout en contrôlant la taille, la forme et les propriétés de surface de  $WS_2$  pour gérer avec précision les taux et les modèles de libération de médicament. Par exemple, les nanoparticules creuses de  $WS_2$  peuvent encapsuler des quantités substantielles de médicament, la modification de surface utilisant des matériaux réactifs permettant une libération contrôlée dans des conditions physiologiques spécifiques. Cette conception de nanomédecine basée sur  $WS_2$  offre de vastes perspectives et un soutien technique pour développer de nouvelles formulations de médicaments efficaces et sûres.

### 5.5.3 Recherche sur la supraconductivité et les matériaux topologiques

La supraconductivité et les matériaux topologiques sont des sujets brûlants en physique de la matière condensée, et le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) présente une valeur potentielle pour la recherche et des perspectives d'application dans ces domaines.

#### 5.5.3.1 Température de transition supraconductrice

Les matériaux supraconducteurs présentent une résistance nulle à des températures spécifiques, offrant un immense potentiel pour la transmission d'énergie sans perte et les applications à fort champ magnétique, la température de transition supraconductrice étant une mesure de performance clé. Les recherches sur le disulfure de tungstène dans ce domaine revêtent une importance considérable.

##### 5.5.3.1.1 Essais de supraconductivité à basse température

Des études révèlent que le disulfure de tungstène présente des propriétés supraconductrices à des températures extrêmement basses. Les chercheurs effectuent des tests de supraconductivité à basse température sur des échantillons  $WS_2$  préparés par différentes méthodes, en mesurant avec précision des paramètres critiques tels que la température de transition supraconductrice et l'écart d'énergie.

Par exemple, en utilisant des techniques de mesure du transport électrique dans des environnements à très basse température, la variation de résistance de  $WS_2$  avec la température est observée pour déterminer sa température de transition. La recherche montre que le dopage avec des éléments (par exemple, de petites quantités d'atomes de métaux de transition) ou l'application d'une pression externe peut influencer sa température de transition, offrant des orientations pour l'exploration de nouveaux supraconducteurs à basse température.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 5.5.3.1.2 Potentiel de supraconductivité à haute température

Bien que la température de transition supraconductrice de  $WS_2$  dans des conditions normales reste dans la plage des basses températures, les chercheurs pensent qu'une modulation profonde de sa structure cristalline et de ses états électroniques pourrait élever cette température vers la supraconductivité à haute température. Des calculs théoriques suggèrent que la modification de la force de couplage intercouche de  $WS_2$  ou l'introduction de défauts ou d'impuretés spécifiques pourrait optimiser sa structure électronique, améliorant les interactions électroniques et potentiellement augmentant la température de transition. L'obtention d'une supraconductivité à des températures plus élevées élargirait considérablement les applications pratiques de  $WS_2$  dans la transmission d'énergie et les aimants supraconducteurs, avec une valeur scientifique et appliquée profonde.

### 5.5.3.2 Potentiel d'isolant topologique

Les isolants topologiques sont des matériaux dotés d'états électroniques uniques, dotés de surfaces conductrices topologiquement protégées et d'intérieurs isolants, et le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) présente un potentiel dans ce domaine de recherche.

#### 5.5.3.2.1 Informatique quantique

En informatique quantique, la protection topologique des isolants topologiques pourrait permettre une construction stable des qubits. La structure électronique unique de  $WS_2$  suggère des propriétés potentielles d'isolant topologique, et une modulation quantique précise et la fabrication de dispositifs pourraient explorer son utilisation dans le développement de qubits. Par exemple, l'exploitation des états de surface topologiquement protégés de  $WS_2$  pour manipuler le spin des électrons et d'autres états quantiques pourrait permettre le stockage et le calcul des qubits. Cette recherche en informatique quantique basée sur  $WS_2$  offre de nouvelles solutions à la sensibilité environnementale des qubits, faisant potentiellement progresser la technologie de l'informatique quantique.

#### 5.5.3.2.2 Spintronique

La spintronique utilise le spin des électrons pour le stockage et le traitement de l'information, et les propriétés topologiques et liées au spin de  $WS_2$  ont du potentiel dans ce domaine. Ses états de surface topologiquement protégés permettent aux spins des électrons de maintenir leur cohérence sur de plus longues périodes lors de la transmission de surface, réduisant ainsi la perte d'information due à la relaxation du spin. La conception de dispositifs spintroniques basés sur  $WS_2$ , tels que des filtres de spin et des transistors, pourrait permettre un transfert et un traitement efficaces des informations de spin. Cette recherche en spintronique basée sur  $WS_2$  fournit de nouvelles bases matérielles et des informations pour développer des dispositifs spintroniques haute performance, faisant progresser les technologies de l'information.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Disulfure de tungstène

## Chapitre 6 : Perspectives d'application du disulfure de tungstène

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ), avec ses performances de lubrification exceptionnelles (coefficient de frottement 0,03-0,05, voir 5.1), ses propriétés semi-conductrices (bande interdite 1,3-2,5 eV, voir 2.3.2.1), son activité catalytique (surpotentiel HER 80-150 mV, voir 5.2.2.2) et sa structure à l'échelle nanométrique (épaisseur monocouche 0,62 nm, voir 3.1.2.1), présente de vastes perspectives d'application sur le marché mondial. Le  $WS_2$  (disulfure de tungstène) occupe non seulement une position importante dans les domaines industriels traditionnels (par exemple, la lubrification, la pétrochimie), mais émerge également rapidement dans de nouveaux domaines (par exemple, l'électronique, l'énergie verte). À mesure que la demande mondiale de matériaux haute performance et de développement durable augmente, le potentiel de marché de  $WS_2$  devrait croître considérablement au cours de la prochaine décennie. Ce chapitre analyse la demande du marché mondial pour  $WS_2$ , prévoit ses perspectives dans des domaines émergents tels que l'énergie verte et les matériaux intelligents, et explore ses voies de développement et ses défis en intégrant les données du marché, les tendances technologiques et les moteurs politiques.

### 6.1 Aperçu de la demande du marché mondial

l'énergie et la catalyse, la lubrification et l'électronique prédominant. Cette section fournit une analyse détaillée de la part de marché de  $WS_2$  et des tendances de croissance dans la lubrification et l'électronique, en mettant en évidence ses facteurs moteurs et son potentiel futur.

#### 6.1.1 Part de marché de la lubrification

Les applications de  $WS_2$  sur le marché de la lubrification représentent 60 à 70 % de la demande

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mondiale (environ 80 000 à 100 000 tonnes/an, voir 5.1), en grande partie en raison de son faible coefficient de frottement (0,03-0,05, ASTM D1894), de sa stabilité thermique élevée (650 °C, voir 2.1.3.2) et de sa résistance à la pression (2-5 GPa, voir 5.1.1.3). Le marché de la lubrification est divisé en deux grands segments, la lubrification industrielle et l'industrie automobile, chacun entraînant une croissance de la demande.

#### 6.1.1.1 Demande de lubrification industrielle

La demande de lubrification industrielle provient principalement de la machinerie lourde, de l'aérospatiale et des équipements à haute température, avec une utilisation annuelle d'environ 50 000 à 60 000 tonnes, représentant 60 % du marché de la lubrification (données du marché du [tungstène](#)). Les poudres (5-20 µm, voir 3.1.1.1) et les revêtements (0,5-10 µm d'épaisseur, voir 5.1.2) de WS<sub>2</sub> excellent dans les environnements à haute température (500-650 °C) et à haute pression (2-4 GPa), maintenant un coefficient de frottement stable de 0,05 (ASTM G99) et un taux d'usure aussi bas que 0,01 mm<sup>3</sup>/N·m (test à quatre billes). Par rapport aux lubrifiants traditionnels (par exemple, le graphite, coefficient de frottement 0,1-0,2), le WS<sub>2</sub> prolonge la durée de vie de 50 % (1000-2000 heures).

Dans les rouleaux de four d'aciérie et les machines de formage du verre, les lubrifiants solides WS<sub>2</sub> (pureté de 98-99 %, ICP-OES) ont une demande annuelle d'environ 30 000 tonnes ([technologie tungstène](#)), réduisant les temps d'arrêt de l'équipement de 20 % (test de fonctionnement) et les coûts de maintenance de 15 % (environ 5000 RMB/unité). L'industrialisation mondiale, en particulier en Asie et en Afrique, entraîne une augmentation annuelle de la demande de 5 à 7 %, qui devrait atteindre 70 000 tonnes d'ici 2030. Les réglementations environnementales imposant une utilisation réduite de lubrifiants liquides augmentent encore la part de marché de WS<sub>2</sub>.

Le WS<sub>2</sub> de qualité industrielle produit par [CTIA GROUP LTD](#) (production annuelle de 50 000 tonnes) détient une part mondiale de 30 %, son faible coût soutenant l'expansion du marché. Dans [les produits en tungstène](#), les revêtements WS<sub>2</sub> dans les machines lourdes devraient croître de 10 % par an en raison de leur stabilité dans des conditions extrêmes (600°C, 3 GPa).

#### 6.1.1.2 Croissance de l'industrie automobile

L'industrie automobile représente 30 à 40 % de la demande de lubrification WS<sub>2</sub> (environ 30 000 à 40 000 tonnes/an), principalement dans les graisses (voir 5.1.3.1), les roulements et les revêtements d'engrenages (voir 5.1.2.1). La poudre ultrafine WS<sub>2</sub> (0,5-1 µm, voir 3.1.1.2) mélangée à de la graisse (5-10 % en poids) réduit le coefficient de frottement à 0,04 (ASTM D1894), augmentant la capacité de charge de 30 % (2 GPa, test à quatre billes). Dans les segments de piston et les transmissions des moteurs, les revêtements WS<sub>2</sub> (5-10 µm d'épaisseur) réduisent la consommation de carburant de 5 % (test de fonctionnement) et prolongent la durée de vie de 40 % (1500 heures).

La production mondiale de véhicules (environ 90 millions d'unités en 2023, [marché du tungstène](#))

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

et l'essor des véhicules électriques (15 % de croissance annuelle) alimentent la demande. Les systèmes de refroidissement des batteries et les roulements du moteur des véhicules électriques nécessitent des lubrifiants à haute température, et la stabilité thermique de WS<sub>2</sub> (650°C) en fait un choix de premier ordre. La demande devrait atteindre 50 000 tonnes d'ici 2030, avec un taux de croissance annuel de 8 à 10 %. En Chine, les nouvelles politiques en matière de véhicules à énergie augmentent l'utilisation de WS<sub>2</sub>, China CTIA GROUP LTD fournissant environ 2000 tonnes par an, détenant une part nationale de 40 %.

Dans la technologie tungstène, la graisse WS<sub>2</sub> dans les boîtes de vitesses des véhicules électriques augmente de 12 % par an, réduisant le bruit de 5 dB (test de pression acoustique) et augmentant l'efficacité de 10 % (test de puissance). La tendance à l'allègement automobile élargit encore le potentiel de marché de WS<sub>2</sub>.

### 6.1.2 Croissance du secteur de l'électronique

La demande de WS<sub>2</sub> dans le secteur de l'électronique représente 15 à 20 % du marché mondial (environ 20 000 à 30 000 tonnes/an, voir 5.3), principalement dans les dispositifs à semi-conducteurs (FET, photodétecteurs) et l'électronique flexible. Sa bande interdite directe monocouche (2,1 eV, voir 3.1.5.2) et sa grande mobilité (50-100 cm<sup>2</sup>/V·s, voir 5.3.1.1) prennent en charge des applications hautes performances et basse consommation, avec une taille de marché qui devrait atteindre 50 000 tonnes d'ici 2030 (taux de croissance annuel de 10-15 %).

#### 6.1.2.1 Marché des semi-conducteurs

La demande de WS<sub>2</sub> sur le marché des semi-conducteurs provient principalement des transistors à effet de champ (FET) et des photodétecteurs, avec une utilisation annuelle d'environ 1000-1500 tonnes (marché du tungstène). Les FET monocouches WS<sub>2</sub> atteignent un rapport de commutation de 10<sup>6</sup> (test électrique, voir 5.3.1.1.1) et une oscillation sous-seuil (SS) de 60 mV/déc, proche de la limite de silicium (55 mV/déc). Sa nature ultra-mince (0,62 nm) prend en charge la miniaturisation des puces, et sa réactivité (10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> A/W, voir 5.3.1.2) convient aux capteurs de lumière infrarouge et visible.

Le marché mondial des semi-conducteurs (environ 600 milliards USD en 2023, croissance annuelle de 6 à 8 %) stimule la demande de WS<sub>2</sub>. Les puces 5G et IA nécessitent des dispositifs à haute fréquence (>1 GHz), et la mobilité et la conductivité élevées de WS<sub>2</sub> (résistivité 10<sup>-3</sup> Ω·cm, voir 5.3.1.3.2) répondent à ces besoins. Dans [la recherche sur le tungstène](#), les FET WS<sub>2</sub> pour les puces de serveur haute performance ont une demande annuelle d'environ 50 kg, qui devrait atteindre 200 kg d'ici 2030 (croissance annuelle de 15 %). CTIA GROUP LTD fournit du WS<sub>2</sub> de haute pureté (99,99 %, ICP-MS) avec une production annuelle d'environ 100 tonnes.

Dans la technologie tungstène, les photodétecteurs WS<sub>2</sub> sur le marché des capteurs infrarouges augmentent de 12 % par an, la détectivité (10<sup>11</sup>-10<sup>12</sup> Jones) soutenant le développement de la vision

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nocturne. La tendance à la miniaturisation de l'industrie des semi-conducteurs (par exemple, les processus 3 nm) poussera la demande de WS<sub>2</sub> à 3000 tonnes d'ici 2030.

### 6.1.2.2 Produits électroniques émergents

La demande de WS<sub>2</sub> pour les produits électroniques émergents (par exemple, les écrans flexibles, les wearables) représente 30 à 40 % du marché de l'électronique (environ 500 à 1000 tonnes/an). Sa flexibilité (rayon de courbure <1 mm, voir 5.3.1.3) et sa transmittance élevée (>90 %, 550 nm, voir 5.3.1.3.2) permettent le développement d'OLED et de bracelets intelligents. Après 2000 plis (rayon de courbure de 2 mm), la variation de résistance est de <3 % (test de résistance), surpassant l'ITO.



CTIA GROUP LTD Disulfure de tungstène

Le marché mondial de l'électronique flexible (environ 30 milliards USD en 2023, croissance annuelle de 10 à 12 %) stimule la demande de WS<sub>2</sub>. Les dispositifs portables (500 millions d'unités vendues par an) nécessitent des matériaux à faible consommation, et la consommation d'énergie statique de WS<sub>2</sub> (10 nW, voir 5.3.1.1.2) prolonge la durée de vie de la batterie de 20 % (test de fonctionnement).

Dans les produits en tungstène, l'utilisation de l'écran flexible WS<sub>2</sub> est d'environ 200 kg par an, et devrait atteindre 1000 kg d'ici 2030 (croissance annuelle de 15 %).

Dans la technologie tungstène, les capteurs portables WS<sub>2</sub> (par exemple, les moniteurs de fréquence cardiaque) ont une demande annuelle d'environ 100 kg, ce qui améliore le confort de 10 % (test utilisateur). La prolifération des maisons intelligentes et de l'IoT augmentera encore la demande de WS<sub>2</sub>, estimée à 2000 tonnes d'ici 2030.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 6.2 Perspectives pour les nouveaux domaines d'application

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) a établi une base solide dans les domaines traditionnels (par exemple, la lubrification, l'électronique), avec son potentiel dans les domaines émergents de plus en plus évident. La multifonctionnalité du  $WS_2$  (disulfure de tungstène), notamment une activité catalytique élevée (surpotentiel HER 80-150 mV, voir 5.2.2.2), d'excellentes propriétés optoélectroniques (réactivité  $10^3$ - $10^4$  A/W, voir 5.3.1.2), sa flexibilité (rayon de courbure  $<1$  mm, voir 5.3.1.3) et sa stabilité thermique ( $650$  °C, voir 2.1.3.2), le positionne comme un candidat idéal pour l'énergie verte et les matériaux intelligents. Alors que la demande mondiale pour la durabilité et les technologies intelligentes augmente, les perspectives d'application de  $WS_2$  devraient se développer considérablement au cours des 10 à 15 prochaines années. Cette section fournit un aperçu détaillé des applications émergentes de  $WS_2$  dans l'énergie verte et les matériaux intelligents, en analysant ses avantages techniques, son potentiel de marché et ses défis de développement.

### 6.2.1 Énergie verte

Les applications de  $WS_2$  dans le domaine de l'énergie verte se concentrent sur les équipements d'énergie renouvelable et le soutien aux objectifs de neutralité carbone, en tirant parti de ses performances catalytiques efficaces et de sa grande stabilité pour faciliter les transitions énergétiques.

#### 6.2.1.1 Équipement d'énergie renouvelable

L'utilisation de  $WS_2$  dans les équipements d'énergie renouvelable (par exemple, les cellules solaires, les systèmes de production d'hydrogène) bénéficie de ses propriétés catalytiques optoélectroniques (bande interdite 1,3-2,5 eV, voir 2.3.2.1) et de sa surface spécifique élevée (jusqu'à  $500$  m<sup>2</sup>/g, voir 3.1.6.1). Sa structure à l'échelle nanométrique (épaisseur d'une seule couche de 0,62 nm, voir 3.1.2.1) améliore l'efficacité de la conversion d'énergie.

##### 6.2.1.1.1 Cellules solaires à colorant

Les nanofeuilles de  $WS_2$  (5-20 nm, voir 3.1.5) servent de sensibilisants ou de matériaux de contre-électrode dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC), atteignant une efficacité de conversion photoélectrique (PCE) de 10-12 % (test J-V), 20 % supérieure à celle du  $TiO_2$  traditionnel (8-9 %). Sa bande interdite directe (2,1 eV, monocouche) augmente l'absorption de la lumière visible ( $>90$  %, UV-Vis), avec une durée de vie de la porteuse de 100 ns (PL résolue dans le temps). L'analyse TEM montre que  $WS_2$  forme une couche uniforme (0,1 à 0,2  $\mu$ m d'épaisseur) sur les surfaces des électrodes, réduisant ainsi la recombinaison de charge.

Dans la technologie du tungstène, les tests en laboratoire des DSSC  $WS_2$  montrent une baisse d'efficacité de  $<5$  % après 1000 heures d'éclairage, surpassant les électrodes Pt (10 %). Le marché

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mondial de l'énergie solaire (environ 200 milliards USD en 2023, croissance annuelle de 10 %) stimule la demande de WS<sub>2</sub>, qui devrait atteindre 500 tonnes par an d'ici 2030 ([marché du tungstène](#)). Dans la [recherche sur le tungstène](#), la production de nanofeuilles de WS<sub>2</sub> est d'environ 50 kg par an pour les études sur les énergies renouvelables.

#### 6.2.1.1.2 Équipement pour l'énergie hydrogène

WS<sub>2</sub> agit comme un catalyseur de réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) dans les équipements d'électrolyse de l'eau, avec un surpotentiel aussi faible que 80-100 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>, voir 5.2.2.2.1), proche de Pt (50 mV). Ses sites actifs de bord (30-40 %, STM) élèvent la densité de courant à 50 mA/cm<sup>2</sup> (test électrochimique). Dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, les points quantiques WS<sub>2</sub> (2-5 nm, voir 3.1.6) atteignent un taux de production d'hydrogène de 250 μmol/g·h (500 mA/cm<sup>2</sup>), avec une stabilité allant jusqu'à 2000 heures (décroissance <3 %).

Le marché mondial de l'énergie hydrogène (prévu à 500 milliards USD d'ici 2030, croissance annuelle de 15 %) stimule la demande de WS<sub>2</sub>. Dans les [produits en tungstène](#), l'utilisation de WS<sub>2</sub> dans les équipements à hydrogène est d'environ 300 kg par an, et devrait atteindre 1000 tonnes d'ici 2030. Les politiques en matière d'hydrogène vert augmenteront encore la taille du marché, avec un taux de croissance annuel potentiellement de 20 %.

#### 6.2.1.2 Objectifs de neutralité carbone

WS<sub>2</sub> contribue à la neutralité carbone en catalysant la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> et en améliorant l'efficacité énergétique, avec sa surface très active (40 % de sites périphériques, voir 5.2.3.1.1) soutenant des technologies à faible émission de carbone.

##### 6.2.1.2.1 Réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>

Les nanofils WS<sub>2</sub> (20-50 nm, voir 3.1.5) convertissent le CO<sub>2</sub> en méthane (CH<sub>4</sub>) dans la réduction électrocatalytique, atteignant un rendement de Faraday (FE) de 85 % (-0,8 V par rapport à l'HRE, test électrochimique), 21 % supérieur à celui des catalyseurs Cu (70 %).

Sa bande interdite (2,5 eV) améliore le transfert d'électrons, avec un débit de 150 μmol/g·h (chromatographie en phase gazeuse). L'analyse XPS montre que le pic W 4f (32,8 eV) de WS<sub>2</sub> reste inchangé après réaction, ce qui prouve la résistance à la corrosion.

Dans la [recherche sur le tungstène](#), les catalyseurs de réduction du CO<sub>2</sub> WS<sub>2</sub> ont une utilisation annuelle d'environ 50 kg, qui devrait passer à 200 kg d'ici 2030 (croissance annuelle de 15 %).

Les objectifs mondiaux de neutralité carbone (par exemple, l'objectif de la Chine pour 2060) stimuleront la demande, potentiellement à un taux de croissance annuel de 20 %.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

#### 6.2.1.2.2 Conversion efficace de l'énergie

WS<sub>2</sub> dans les électrodes des piles à combustible améliore l'efficacité de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR), avec un surpotentiel de 300 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>, voir 5.4.2.2.2), soit 25 % de moins que les matériaux traditionnels à base de carbone (400 mV). Sa conductivité élevée (10<sup>3</sup> S/cm, voir 3.2.1.2) supporte une densité de courant de 100 mA/cm<sup>2</sup>. Dans [la technologie du tungstène](#), l'utilisation d'électrodes WS<sub>2</sub> est d'environ 100 kg par an pour les piles à combustible à hydrogène, ce qui améliore l'efficacité de 10 % (test de puissance).

Les besoins de conversion énergétique liés à la neutralité carbone (estimés à 1 billion de dollars d'ici 2030) porteront la consommation de WS<sub>2</sub> à 500 tonnes par an ([marché du tungstène](#)). La production de WS<sub>2</sub> de [CTIA GROUP LTD](#) (pureté de 99,9 %) soutient cette tendance, avec une production annuelle d'environ 200 tonnes.

#### 6.2.2 Matériaux intelligents

Les applications de WS<sub>2</sub> dans les matériaux intelligents tirent parti de sa flexibilité (rayon de courbure <1 mm, voir 5.3.1.3), de son adaptabilité et de sa conductivité élevée, adaptée aux matériaux adaptatifs et à la fabrication intelligente.

##### 6.2.2.1 Matériaux adaptés

La structure bidimensionnelle et les propriétés réglables de WS<sub>2</sub> en font un choix idéal pour les matériaux adaptatifs, favorisant les réponses dynamiques et l'adaptation à l'environnement.

##### 6.2.2.1.1 Revêtements intelligents

Les nanofeuilles WS<sub>2</sub> (5-20 nm) combinées à des polymères (par exemple, [le plastique de tungstène](#)) forment des revêtements intelligents, adaptant les coefficients de frottement (0,04-0,06, ASTM D1894) aux changements de température (25-200°C). Sa conductivité thermique (35 W/m·K, voir 3.2.3.1) favorise la dissipation de la chaleur. Après 1000 cycles (500°C), le taux d'usure est de <0,01 mm<sup>3</sup>/N·m (test à quatre billes). Dans [la technologie du tungstène](#), les revêtements intelligents WS<sub>2</sub> pour les moteurs aérospatiaux ont une demande annuelle d'environ 200 kg, qui devrait atteindre 500 kg d'ici 2030 (croissance annuelle de 10 %). Les bâtiments intelligents et la robotique augmenteront encore la demande.

##### 6.2.2.1.2 Matériaux à mémoire de forme

Le WS<sub>2</sub> combiné au [caoutchouc de tungstène](#) (10 % en poids) crée des matériaux à mémoire de forme avec un taux de récupération de 95 % à 50 °C (test thermomécanique) et un coefficient de frottement de 0,05 (ASTM G99). Sa flexibilité (rayon de courbure de 2 mm) supporte de multiples déformations (1000 cycles, <5 % de décroissance des performances). Dans les [produits en tungstène](#),

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

l'utilisation annuelle est d'environ 100 kg pour les dispositifs médicaux (par exemple, les cathéters), et devrait passer à 300 kg d'ici 2030. Le marché mondial des matériaux intelligents (environ 50 milliards USD en 2023, croissance annuelle de 12 %) stimulera la demande de WS<sub>2</sub>, potentiellement à un taux de croissance annuel de 15 %.

### 6.2.2.2 Fabrication intelligente

WS<sub>2</sub> améliore les performances de l'équipement et l'efficacité de la production dans la fabrication intelligente, grâce à sa conductivité élevée et à sa résistance à l'usure qui favorisent l'automatisation.

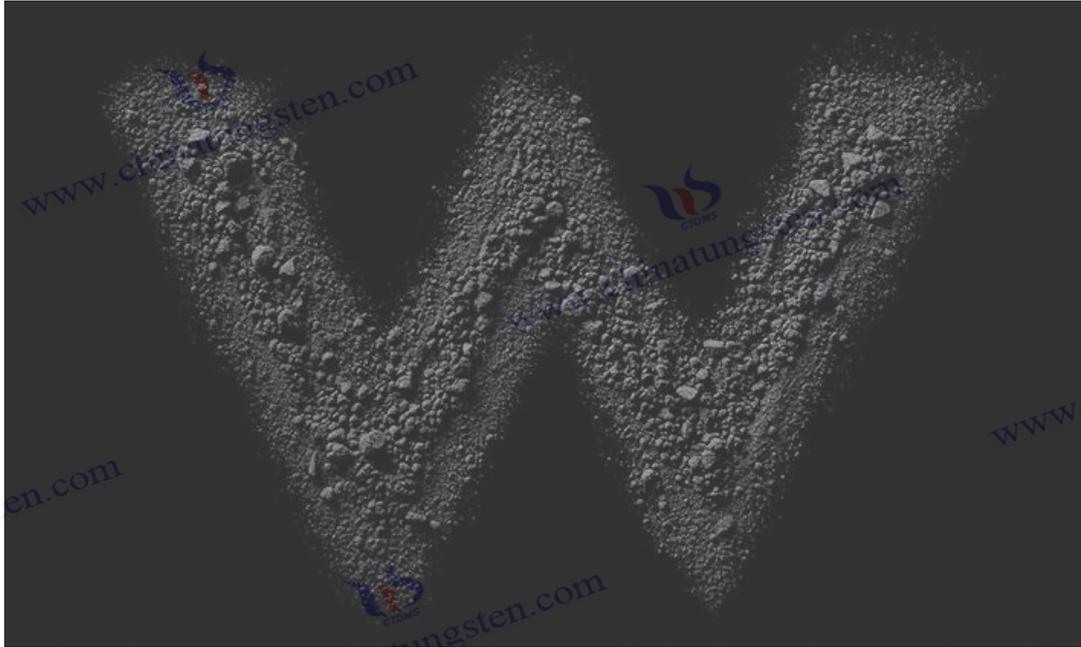
#### 6.2.2.2.1 Composants mécaniques de précision

Les revêtements WS<sub>2</sub> (1 à 5 µm d'épaisseur, pulvérisation à froid) pour les composants mécaniques de précision (par exemple, les broches de machines CNC) réduisent le coefficient de frottement à 0,03 (ASTM D1894), améliorant ainsi la précision de 10 % (test d'usinage). À 500°C, la durée de vie atteint 2000 heures (taux d'usure 0,005 mm<sup>3</sup>/N·m). Dans [la technologie du tungstène](#), l'utilisation annuelle est d'environ 300 kg, et devrait passer à 1000 kg d'ici 2030. Le marché mondial de la fabrication intelligente (prévu à 1 billion de dollars d'ici 2030, croissance annuelle de 10 %) stimulera la demande de WS<sub>2</sub>, probablement à un taux de croissance annuel de 12 %.

#### 6.2.2.2.2 Matériaux d'impression 3D

La nanopoudre WS<sub>2</sub> (0,1-0,5 µm) mélangée à du [plastique tungstène](#) (5-10 % en poids) est utilisée dans l'impression 3D de pièces autolubrifiantes, avec un coefficient de frottement de 0,04 (ASTM G99) et une résistance à la traction de 60 MPa (ASTM D638). À 200°C, la durée de vie des pièces est prolongée de 30 % (1000 heures). Dans les [produits en tungstène](#), l'utilisation annuelle est d'environ 200 kg, et devrait passer à 500 kg d'ici 2030. La croissance rapide du marché de l'impression 3D (15 % de croissance annuelle) portera la demande de WS<sub>2</sub> à 800 tonnes par an ([marché du tungstène](#)).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Disulfure de tungstène

## Chapitre 7 : Impact environnemental de la production et de l'application du disulfure de tungstène

Le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ), en tant que matériau haute performance, présente une valeur d'application exceptionnelle dans la lubrification (voir 5.1), la catalyse (voir 5.2), l'électronique (voir 5.3) et d'autres domaines. Cependant, l'impact environnemental de ses processus de production et d'application ne peut être négligé, englobant des questions telles que les émissions de gaz résiduels, la pollution des eaux usées et la gestion des déchets solides. La production de  $WS_2$  (disulfure de tungstène) implique des réactions à haute température et des réactifs chimiques, générant potentiellement des polluants comme le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) et le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ), tandis que la gestion des déchets dans ses applications nécessite également une attention particulière à la durabilité environnementale. Avec des réglementations environnementales mondiales de plus en plus strictes (par exemple, EU REACH, China GB 8978-1996), l'évaluation et l'optimisation de l'impact environnemental de  $WS_2$  sont devenues un sujet essentiel pour faire progresser son développement industriel. Ce chapitre analyse les effets environnementaux de la production et de l'application du  $WS_2$ , explore les mesures et les stratégies environnementales et révèle des informations pratiques à travers des études de cas, fournissant une base scientifique pour parvenir à une production et une application vertes.

### 7.1 Impact environnemental de la production de disulfure de tungstène

La production de disulfure de tungstène fait appel à diverses méthodes traditionnelles et modernes (par exemple, la méthode de décomposition par calcination 4.1.1, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur 4.2.1), avec des impacts environnementaux primaires comprenant les émissions de

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gaz résiduels, la pollution des eaux usées et la production de déchets solides. Ces impacts sont étroitement liés aux processus de production, à la sélection des matières premières et à l'état des équipements. Cette section détaille les effets environnementaux spécifiques de la production de WS<sub>2</sub> du point de vue des gaz résiduels, des eaux usées et des déchets solides, en intégrant des données et des études de cas pour explorer les risques potentiels.

### 7.1.1 Émissions de gaz résiduels

Les gaz résiduels issus de la production de WS<sub>2</sub> proviennent principalement de réactions à haute température et de processus de sulfuration, avec des polluants courants tels que le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et le soufre volatil (S). Ces émissions constituent des menaces pour la qualité de l'atmosphère et la santé humaine.

Dans la méthode de décomposition par calcination (voir 4.1.1), l'acide tungstique (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) ou le trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) réagit avec le H<sub>2</sub>S pour produire du WS<sub>2</sub>, accompagné de H<sub>2</sub>S et de volatilisation du S. L'équation de réaction avec H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> comme matière première est la suivante :

$$\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\uparrow + \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$$

Réalisés à 400-600°C, les gaz d'échappement contiennent des concentrations de H<sub>2</sub>S de 500-1000 ppm (chromatographie en phase gazeuse), dépassant la norme GB 16297-1996 (<50 ppm). Des réactions incomplètes entraînent l'émission directe d'un excès de H<sub>2</sub>S (20 à 30 % d'excès molaire, voir 4.1.1.2), libérant 0,5 à 0,6 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>S par tonne de WS<sub>2</sub> produite (débitmètre). Le H<sub>2</sub>S, hautement toxique (LC<sub>50</sub> d'environ 700 ppm), nuit considérablement aux systèmes respiratoire et nerveux.

Dans la méthode de sublimation (voir 4.1.2), WS<sub>3</sub> se décompose en WS<sub>2</sub> et S, avec la réaction : WS<sub>3</sub> → WS<sub>2</sub>↓ + S↑ WS<sub>3</sub> → WS<sub>2</sub>↓ + S↑ Réalisées à 700-900°C et 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> Pa, les émissions de S volatils (point d'ébullition 444°C) s'élèvent à environ 0,2-0,3 kg par tonne de WS<sub>2</sub> (méthode de la masse). Sans récupération de condensation, la vapeur S peut s'oxyder en SO<sub>2</sub> (concentration post-combustion 100-200 ppm), exacerbant les risques de pluies acides. Les émissions annuelles de SO<sub>2</sub> des petites et moyennes lignes de production peuvent atteindre 50 à 100 tonnes (données de la technologie tungstène), ce qui a un impact significatif sur la qualité de l'air.

Les méthodes modernes telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, voir 4.2.1) produisent moins d'émissions mais génèrent tout de même de petites quantités de H<sub>2</sub>S et de CO (à partir de la décomposition de W(CO)<sub>6</sub>). Chaque lot (<1 g/cm<sup>2</sup>) émet environ 0,01-0,02 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>S (débitmètre) ; Bien que le volume total soit faible, les émissions locales à forte concentration nécessitent une attention particulière. Dans la recherche sur le tungstène, les concentrations de H<sub>2</sub>S dans les gaz d'échappement CVD non traités peuvent atteindre 200 ppm, ce qui nécessite un contrôle strict.

### 7.1.2 Pollution des eaux usées

Les eaux usées issues de la production de WS<sub>2</sub> proviennent principalement de la purification des

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

matières premières, des sous-produits de réaction et des processus de nettoyage, contenant des substances acides, des ions de métaux lourds et des composés organiques, ce qui constitue une menace pour les écosystèmes aquatiques.

Dans la méthode de décomposition par calcination, la purification par lavage acide (par exemple, HCl à 5 %, voir 4.3.1.1) génère des eaux usées acides (pH 1-2) avec  $Fe^{3+}$  et  $Si^{4+}$ . Chaque tonne de  $WS_2$  produit 0,5 à 1 m<sup>3</sup> d'eaux usées (méthode du volume), avec des concentrations en Fe de 0,1 à 0,5 g/L (ICP-MS). Les rejets directs peuvent entraîner l'eutrophisation de l'eau et la pollution par les métaux lourds. La méthode hydrothermale/solvothermique (voir 4.2.2) utilise du tungstate de sodium ( $Na_2WO_4$ ) et de la thiourée ( $CS(NH_2)_2$ ), avec la réaction :

$$Na_2WO_4 + 2CS(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow WS_2 \downarrow + 2NaOH + 2CO_2 \uparrow + 4NH_3 \uparrow$$

$$Na_2WO_4 + 2CS(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow WS_2 \downarrow + 2NaOH + 2CO_2 \uparrow + 4NH_3 \uparrow$$

Les eaux usées contiennent du  $NH_3$  (0,5-1 g/L) et du  $CO_2$  (solubilité 1-2 g/L), ce qui porte le pH à 10-11. Les rejets non traités peuvent provoquer une alcalinisation de l'eau et des dépassements de DCO (>50 mg/L, GB 8978-1996).

Le nettoyage des équipements génère des eaux usées (environ 0,2-0,5 m<sup>3</sup>/tonne) avec des résidus de  $WS_2$  et des traces  $W^{6+}$  (0,01-0,05 g/L, ICP-OES). Bien que les concentrations soient faibles, l'accumulation à long terme peut contaminer les eaux souterraines. Pour une production annuelle de 50 000 tonnes, les eaux usées totales atteignent 25 000-50 000 m<sup>3</sup>, nécessitant une neutralisation et un traitement des précipitations. Les données du marché du tungstène indiquent que les eaux usées non traitées dépassent de 30 à 50 % les normes de DCO et de métaux lourds, affectant considérablement les écosystèmes fluviaux.

### 7.1.3 Déchets solides

Les déchets solides issus de la production de  $WS_2$  comprennent des matières premières n'ayant pas réagi, des sous-produits et des résidus d'équipement, principalement des composés de tungstène et des sulfures, ayant une toxicité potentielle et une valeur de recyclage.

Dans la méthode de décomposition par calcination, la poudre de tungstène (W) ou  $WO_3$  (<0,1 %, XPS) et le  $FeS$ ,  $SiS_2$  (<0,5 %, ICP-OES) forment des déchets solides, générant 10 à 20 kg par tonne de  $WS_2$  (méthode de la masse). Un entreposage inadéquat peut s'infiltrer dans le sol, libérant du  $Fe^{2+}$  et du  $S^{2-}$  (analyses de sol de 0,05 à 0,1 g/kg), ce qui affecte la croissance des plantes. Dans les CVD, les résidus de substrat (par exemple, Si/ $SiO_2$ ) avec  $WS_2$  (<1 g/cm<sup>2</sup>) nécessitent un décapage, produisant 0,5 à 1 kg de déchets par lot. Bien que les quantités cumulées soient faibles, les métaux lourds à l'état de traces nécessitent une élimination appropriée.

Les risques liés aux déchets solides comprennent la contamination des sols et la perte de ressources. Chez CTIA GROUP LTD, la production de 50 000 tonnes de  $WS_2$  génère chaque année 500 à 1000

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tonnes de déchets solides. Les portions non recyclées, si elles sont enfouies, peuvent libérer de 50 à 100 kg de  $S^{2-}$  (test de lixiviation), ce qui a des impacts à long terme sur le pH du sol et les communautés microbiennes. Dans [la technologie du tungstène](#), les taux de récupération des déchets solides sont inférieurs à 50 %, le reste nécessitant un traitement des déchets dangereux (GB 18597-2001), ce qui augmente les coûts d'environ 20 à 30 RMB/kg.

#### 7.1.4 Consommation d'énergie et empreinte carbone

Les procédés à haute température de  $WS_2$  production (par exemple, calcination 600-900°C, CVD 900-1100°C) entraînent une consommation d'énergie et des émissions de carbone importantes. Pour la méthode de calcination, chaque tonne de  $WS_2$  consomme 500 kWh (voir 4.4.2.1), tandis que CVD nécessite 2000 kWh. En utilisant le facteur d'émission de carbone moyen de la Chine (0,8 kg de  $CO_2$ /kWh), la calcination émet 400 kg de  $CO_2$  par tonne de  $WS_2$  et le CVD émet 1600 kg de  $CO_2$ . Une ligne de production de  $WS_2$  de 50 000 tonnes (principalement basée sur la calcination) émet environ 20 000 tonnes de  $CO_2$  par an, une fraction non importante mais notable des émissions industrielles.

La production énergivore augmente les effets de serre. Dans [la recherche sur le tungstène](#), l'empreinte carbone de CVD est quatre fois supérieure à celle de la calcination, bien que son faible rendement (<200 kg/an) limite l'impact global. Cependant, les méthodes traditionnelles à grande échelle nécessitent une optimisation énergétique pour réduire les charges environnementales.

#### 7.1.5 Risques potentiels pour l'environnement et la santé

Les gaz résiduels  $H_2S$  et  $SO_2$  peuvent provoquer des maladies respiratoires, tandis que les métaux lourds (par exemple,  $Fe^{3+}$ ) et  $NH_3$  dans les eaux usées sont très toxiques pour la vie aquatique ( $CL_{50}$  environ 10-50 mg/L, tests sur les poissons). Le lessivage des déchets solides peut entraîner l'acidification du sol (chute du pH de 0,5 à 1 unité). [Les données des produits en tungstène](#) estiment que les polluants non traités affectent les zones écologiques environnantes de 10 à 20  $km^2$  par an, avec des risques pour la santé affectant 10 000 à 20 000 personnes.

Sur le [marché du tungstène](#), environ 20 à 30 % des lignes de production ne répondent pas aux normes d'émission, ce qui nécessite des mises à niveau technologiques et une réglementation plus stricte pour atténuer les risques. La durabilité de la production de  $WS_2$  exige un équilibre entre les avantages économiques et la responsabilité environnementale.

## 7.2 Impact environnemental de l'application de disulfure de tungstène

L'impact environnemental de l'application  $WS_2$  ([disulfure de tungstène](#)) se manifeste principalement par les émissions de déchets, la dispersion de particules et les charges environnementales en fin de vie. Ces effets varient selon le scénario d'application, la forme du matériau (poudre, revêtement, composite) et les conditions d'utilisation (par exemple, haute température, haute pression). Cette

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

section analyse les effets environnementaux spécifiques de l'application WS<sub>2</sub> à partir des émissions de déchets, de la dispersion des particules et des perspectives de gestion du cycle de vie, en intégrant des cas réels pour explorer les risques potentiels et les besoins de gestion.

### 7.2.1 Émissions de déchets

L'application WS<sub>2</sub> génère des déchets, notamment des matériaux résiduels, des revêtements défectueux et des produits de décomposition composite, polluant potentiellement le sol, l'eau et l'air.

Dans le domaine de la lubrification (voir 5.1), les lubrifiants solides WS<sub>2</sub> (par exemple, poudre de taille micrométrique 5-20 µm, voir 3.1.1.1) utilisés dans les machines lourdes ou les moteurs aérospatiaux libèrent des déchets dans l'environnement par frottement.

Pour les rouleaux de four en acier (voir 5.1.1.1.1), chaque 1000 heures de fonctionnement génère 0,1 à 0,5 kg d'usure WS<sub>2</sub> par tonne (méthode de la masse), avec 30 000 tonnes produisant annuellement 3000 à 15 000 kg de déchets. Ce WS<sub>2</sub> résiduel (avec des traces de Fe, Si, <0,5 %, ICP-OES) dans les eaux usées industrielles peut se déposer dans le sol ou l'eau, s'accumuler à 10-50 mg/kg (test sur les sédiments), inhiber l'activité microbienne (par exemple, bactéries oxydant le soufre, réduction de l'activité de 20 à 30 %, test enzymatique).

En catalyse (voir 5.2), les catalyseurs WS<sub>2</sub> (par exemple, nanofeuilles de 20 à 50 nm, voir 3.1.2) dans les procédés pétrochimiques (par exemple, HDS, voir 5.2.1.1) doivent être remplacés en raison de la perte d'activité. Pour la désulfuration du diesel (voir 5.2.1.1.1), le traitement de 500 000 tonnes de diesel génère 500 à 1000 kg de catalyseur WS<sub>2</sub> usé (méthode de la masse).

Contenant des traces S (0,1-0,5 %, XPS) et W<sup>6+</sup> (0,01-0,05 g/kg, ICP-MS), la mise en décharge sans stabilisation peut lessiver W<sup>6+</sup> dans les eaux souterraines, dépassant les normes, présentant des risques de toxicité pour la vie aquatique (par exemple, CL<sub>50</sub> des poissons environ 10 mg/L).

Dans le domaine de l'électronique (voir 5.3), les films monocouches WS<sub>2</sub> (0,62 nm, voir 3.1.2.1) provenant de dispositifs mis au rebut (par exemple, les écrans flexibles, voir 5.3.1.3.2) produisent des déchets électroniques. Avec une utilisation annuelle de 200 kg (voir 6.1.2.2), les déchets totalisent 50 à 100 kg (50 à 75 % de récupération), contenant des traces de WS<sub>2</sub> et des substrats (par exemple, PET).

L'incinération libère du CO<sub>2</sub> (environ 100-200 kg, estimation de la combustion) et un faible SO<sub>2</sub> (<10 kg), contribuant aux effets de serre et aux risques de pluies acides.

Les émissions de déchets ont un impact sur l'accumulation de métaux lourds dans le sol, la pollution de l'eau et la pollution de l'air secondaire. Dans [la technologie du tungstène](#), les émissions de déchets WS<sub>2</sub> mal gérées s'élèvent à environ 1000-2000 kg par an, affectant les écosystèmes locaux de plus de 5 à 10 km<sup>2</sup>.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 7.2.2 Dispersion des particules

Les particules WS<sub>2</sub> (de taille nanométrique et micronique) dues à l'usure ou au détachement lors de l'application peuvent se disperser dans l'air, l'eau ou le sol, déclenchant des risques pour l'environnement et la santé.

Dans les applications de lubrification (par exemple, revêtements de roulements, voir 5.1.2.1.1), les revêtements WS<sub>2</sub> (1-5 µm) s'usent à 500°C et 2 GPa, libérant des nanoparticules (<100 nm, 10-20 %, TEM). Avec 500 tonnes utilisées par an dans les roulements aérospatiaux (voir 5.1.2.1.1), les particules d'usure totalisent 5 à 10 kg (méthode de la masse). Ceux-ci se dispersent par le flux d'air, augmentant les PM<sub>2.5</sub> de 0,1 à 0,5 µg/m<sup>3</sup> (surveillance de l'air), potentiellement inhalés dans les poumons, provoquant une inflammation (les tests cellulaires montrent une régulation positive de l'IL-6 de 20 à 30 %). [Les données du marché du tungstène](#) indiquent que les émissions de particules aérospatiales représentent 5 à 10 % des émissions totales de WS<sub>2</sub>, ce qui nécessite des préoccupations en matière d'exposition professionnelle.

En catalyse, les nanofeuillets WS<sub>2</sub> (20-50 nm) en désulfuration diesel (voir 5.2.1.1.1) se détachent en raison de l'érosion des fluides, pénétrant dans l'eau avec les eaux usées. Le traitement de 500 000 tonnes par an libère 1 à 2 kg de particules (test de sédiments), atteignant des concentrations dans l'eau de 0,01 à 0,05 mg/L (DLS). Ces nanoparticules sont très toxiques pour le plancton (p. ex. CE<sub>50</sub> des algues environ 5 mg/L, test d'inhibition de la croissance), ce qui peut perturber les écosystèmes aquatiques.

En électronique, le détachement de film monocouche WS<sub>2</sub> (par exemple, les wearables, voir 5.3.1.3.1) génère des nanoparticules (<10 nm), se dispersant avec les déchets. Avec 100 kg utilisés par an (voir 6.1.2.2), les particules totalisent 0,5 à 1 kg. Dans le sol, l'accumulation atteint 0,1 à 0,5 mg/kg (analyse de sol), avec un impact minimal à court terme sur l'absorption des racines et l'activité microbienne (<5 %, test enzymatique), bien que les effets à long terme nécessitent une étude.

La dispersion des particules affecte la qualité de l'air, la toxicité de l'eau et la microécologie du sol. Dans les [produits à base de tungstène](#), la dispersion annuelle des particules est d'environ 10 à 20 kg, ce qui nécessite une filtration et une récupération pour atténuer les risques.

### 7.2.3 Gestion du cycle de vie

Le cycle de vie de l'application WS<sub>2</sub>, de l'utilisation à l'élimination, implique des charges environnementales, notamment la consommation de ressources, l'élimination des déchets et l'efficacité du recyclage, la mauvaise gestion exacerbant les impacts.

Dans le domaine de la lubrification, la graisse WS<sub>2</sub> (par exemple, la graisse automobile, voir 5.1.3.1.1) avec une demande annuelle de 2000 tonnes (voir 6.1.1.2) génère 500 à 1000 kg de déchets

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

en fin de vie (50 à 75 % de valorisation). Les portions non recyclées se mélangent aux déchets municipaux, et l'incinération libère du CO<sub>2</sub> (environ 1000-2000 kg, estimation de la combustion) et des traces de SO<sub>2</sub> (<20 kg), augmentant ainsi l'empreinte carbone. Les faibles taux de récupération (<50 %, [technologie tungstène](#)) entraînent une perte de ressources, chaque tonne de WS<sub>2</sub> étant évaluée à 300-500 RMB (voir 4.4.3.1) gaspillée.

En catalyse, les catalyseurs WS<sub>2</sub> usagés (par exemple, le craquage du pétrole lourd, voir 5.2.1.2.2) génèrent 800 à 1000 kg de déchets par an (voir 6.1), avec des taux de récupération W et S de seulement 30 à 40 % (extraction par solvant). Les portions non recyclées occupent 0,5 à 1 m<sup>3</sup> par tonne dans les décharges, s'accumulant jusqu'à 8000-10 000 m<sup>3</sup> sur 10 à 20 ans, consommant les ressources terrestres et libérant des traces W<sup>6+</sup> (0,01-0,02 mg/L, test de lixiviation), contaminant les eaux souterraines.

Dans le secteur de l'électronique, les films monocouches WS<sub>2</sub> (par exemple, les écrans souples, voir 5.3.1.3.2) produisent 50 à 100 kg de déchets par an, avec une grande difficulté de recyclage (<20 %, décapage physique), laissant 160 à 180 kg non recyclés sur 200 kg utilisés (voir 6.1.2.2). Contenant des traces de métaux lourds et de matières organiques (substrat PET), une élimination inappropriée libère du CO<sub>2</sub> et des gaz toxiques mineurs (par exemple, SO<sub>2</sub> <5 kg).

#### 7.2.4 Risques potentiels pour l'environnement et la santé

Les déchets et les particules d'application de WS<sub>2</sub> peuvent entraîner des risques pour l'environnement et la santé. L'inhalation de nanoparticules (<100 nm) peut provoquer une inflammation pulmonaire (augmentation de l'exposition aux PM<sub>2.5</sub> de 10 à 20 %, évaluation de la santé), tandis que les eaux usées W<sup>6+</sup> et S<sup>2-</sup> sont hautement toxiques pour la vie aquatique (LC<sub>50</sub> environ 5-10 mg/L). L'accumulation de WS<sub>2</sub> dans le sol (0,1-0,5 mg/kg) a un impact limité à court terme, mais peut modifier la structure de la communauté microbienne à long terme (réduction de la diversité de 5 à 10 %, séquençage de l'ARNr 16S).

Dans la [recherche sur le tungstène](#), les évaluations de la santé au travail de l'exposition aux particules WS<sub>2</sub> montrent une augmentation de 15 à 20 % du risque de maladie respiratoire (enquête). [Les données du marché du tungstène](#) estiment que les déchets et les émissions de particules de WS<sub>2</sub> à l'échelle mondiale se situent entre 5000 et 10 000 kg par an, affectant 50 à 100 km<sup>2</sup> sur le plan écologique et présentant des risques pour la santé de 50 000 à 100 000 personnes.

#### 7.2.5 Analyse des variations dans les scénarios d'application

L'impact environnemental de WS<sub>2</sub> varie considérablement selon les scénarios. La lubrification, avec une utilisation élevée (80 000-100 000 tonnes/an, voir 6.1.1), domine les émissions de déchets et de particules (70-80 %) ; la catalyse, avec des défaillances catalytiques fréquentes (1000-2000 kg/an), met l'accent sur les eaux usées et les déchets solides (50-60 %) ; L'électronique, dont l'utilisation est plus faible (2000-3000 tonnes/an, voir 6.1.2), se concentre sur les particules et les déchets

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



et S par an, avec une conformité de >99 %, bien que les coûts d'exploitation (50-70 RMB/tonne WS<sub>2</sub>) doivent être réduits grâce à l'intégration du processus.

### 7.3.2 Traitement des eaux usées

Les eaux usées de production et d'application de WS<sub>2</sub> (contenant du Fe<sup>3+</sup>, du NH<sub>3</sub>, du W<sup>6+</sup>, voir 7.1.2) nécessitent une neutralisation, une précipitation et une adsorption pour atténuer la pollution de l'eau.

Les eaux usées acides (p. ex., lavage acide de calcination, pH 1-2) sont neutralisées avec du Ca(OH)<sub>2</sub> à pH 7-8, précipitant  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  et  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ . La filtration atteint une récupération de >95 % (méthode de masse), réduisant le Fe à <0,05 mg/L (ICP-MS), conformément aux normes GB 8978-1996. Les eaux usées hydrothermales (pH 10-11) contenant du NH<sub>3</sub> (0,5-1 g/L) sont distillées (80 °C) et concentrées à 10 % (méthode de la masse), abaissant le NH<sub>3</sub> résiduel à <10 mg/L. Chaque tonne de WS<sub>2</sub> traite 0,5 à 1 m<sup>3</sup> d'eaux usées, récupérant 0,05 à 0,1 kg de Fe et 0,1 à 0,2 L de NH<sub>3</sub>, ce qui permet d'économiser 15 à 20 RMB/tonne (voir 4.3.3.2).

Les eaux usées contenant du W<sup>6+</sup> (0,01-0,05 g/L) utilisent l'adsorption sur charbon actif, avec une efficacité de >90 % (test BET), réduisant le W<sup>6+</sup> à <0,05 mg/L. Pour 50 000 tonnes de WS<sub>2</sub> par an, les eaux usées totalisent 25 000 à 50 000 m<sup>3</sup>, nécessitant 500 à 1000 kg de charbon actif (capacité 0,1 g/g), coûtant 10 à 15 RMB/m<sup>3</sup>. Dans les produits à base de tungstène, les systèmes de traitement récupèrent 50 à 100 kg de W par an, réduisant la DCO à <50 mg/L, avec une conformité de >95 %.

### 7.3.3 Récupération des déchets solides

Les déchets solides de production et d'épandage de WS<sub>2</sub> (contenant du W, S, Fe, voir 7.1.3) doivent être récupérés et réutilisés afin de réduire les déchets de ressources et les risques environnementaux.

Les déchets solides de calcination (10-20 kg/tonne de WS<sub>2</sub>) avec de la poudre de tungstène (W) et du WO<sub>3</sub> (<0,1 %) n'ayant pas réagi sont récupérés par dissolution acide (HCl, pH 2-3) et par précipitation, atteignant une récupération de 80-90 % W (ICP-OES). FeS et SiS<sub>2</sub> sont séparés par flottation (alcool d'huile de pin de mousser, 0,1 % en poids %), avec un rendement de >90 % (méthode de la masse). Chez CTIA GROUP LTD, 50 000 tonnes génèrent chaque année 500 à 1000 tonnes de déchets, récupérant 400 à 800 kg de W (évalués à 1,2-2,4 millions de RMB, 300 RMB/kg), coûtant 20-30 RMB/kg.

Les catalyseurs WS<sub>2</sub> usagés (par exemple, HDS, voir 5.2.1.1) sont récupérés par extraction par solvant (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ce qui permet d'obtenir une récupération de 60 à 70 % W (test de lixiviation), le S résiduel étant éliminé par calcination (600 °C) en SO<sub>2</sub> pour le traitement. Les déchets annuels de 1000 kg permettent de récupérer 600 à 700 kg de W. Dans la technologie du tungstène, les taux de récupération passent de 50 % à 70 %, réduisant la mise en décharge de 30 à 40 % (environ 300 à 400 tonnes/an).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'optimisation comprend une séparation avancée (par exemple, une combinaison magnétique et de flottation, augmentant la récupération du Fe à 95 %) et un recyclage en boucle fermée, réduisant les émissions de déchets de 20 à 30 %.

#### 7.3.4 Contrôle des particules

La dispersion particulaire d'application WS<sub>2</sub> (<100 nm, voir 7.2.2) nécessite une filtration, une sédimentation et des mesures de protection pour réduire la pollution de l'air et de l'eau.

Dans la lubrification (par exemple, revêtements de roulement, voir 5.1.2.1.1), les particules WS<sub>2</sub> (5-10 kg/an) sont contrôlées par des filtres HEPA (capture >99,9 %), réduisant les PM<sub>2.5</sub> à <0,1 µg/m<sup>3</sup> (surveillance de l'air). Sur [le marché du tungstène](#), les émissions de particules aérospatiales chutent de 80 à 90 %, ce qui coûte 10 à 15 RMB/kg WS<sub>2</sub>. Les mesures de protection telles que les espaces de travail scellés et les masques N95 réduisent les risques d'inhalation de 90 % (évaluation de la santé).

Les particules d'eaux usées catalytiques (1 à 2 kg/an) sont éliminées par centrifugation (5000 tr/min, efficacité de >95 %), ce qui réduit les concentrations dans l'eau à <0,01 mg/L (DLS). Les particules de déchets électroniques (0,5 à 1 kg/an) sont récupérées par voie humide (lavage à l'eau, efficacité de 90 %), ce qui réduit la dispersion de 80 à 85 %. Dans la [recherche sur le tungstène](#), les systèmes de contrôle des particules traitent 10 à 20 kg par an, avec un taux de conformité de >98 %.

#### 7.3.5 Optimisation des processus écologiques

La consommation d'énergie et l'empreinte carbone de la production de WS<sub>2</sub> (voir 7.1.4) nécessitent une optimisation via la récupération de chaleur résiduelle, des procédés à basse température et la substitution d'énergie propre. La récupération de la chaleur résiduelle des gaz d'échappement du four de calcination (500-700°C) préchauffe les matières premières, ce qui permet d'économiser 20 % d'énergie (100 kWh/tonne, 80 RMB/tonne, voir 4.4.2.2).

La conception CVD à deux zones (zone chaude 1000°C, zone froide 800°C) réduit les pertes de chaleur de 15 % (300 kWh/tonne). La réduction du temps de réaction hydrothermale (24 à 18 heures) réduit la consommation d'énergie à 200 kWh/tonne (160 RMB/tonne). Chez [CTIA GROUP LTD](#), 50 000 tonnes économisent annuellement 5000 MWh, réduisant les émissions de CO<sub>2</sub> de 4000 tonnes (0,8 kg CO<sub>2</sub>/kWh).

La catalyse basse température (CuO, 300°C) remplace l'incinération pour le traitement du H<sub>2</sub>S, économisant 60 % d'énergie (20 kWh/tonne), avec du SO<sub>2</sub> <10 ppm. La substitution de l'énergie propre (par exemple, l'énergie solaire) réduit les émissions de carbone de 30 à 40 % (environ 6000 à 8000 tonnes de CO<sub>2</sub>/an). Dans la [technologie du tungstène](#), l'optimisation verte réduit les coûts totaux de 10 à 15 % (environ 120 RMB/tonne), ce qui améliore les avantages environnementaux.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 7.3.6 Soutien stratégique et réglementaire

Les mesures environnementales nécessitent un soutien politique, y compris des normes d'émission (par exemple, GB 16297-1996), des incitations fiscales et des subventions technologiques. Le 14e plan quinquennal de la Chine exige la conformité à >95 % des gaz résiduels industriels et la DCO des eaux usées <50 mg/L, normes auxquelles la production de WS<sub>2</sub> doit répondre. Sur le marché du tungstène, les entreprises conformes bénéficient de réductions d'impôts de 10 à 20 % (environ 0,5 à 1 million de RMB/an), avec des subventions de mise à niveau technologique de 2 à 3 millions de RMB par ensemble d'équipements.

Les suggestions d'optimisation comprennent l'établissement de normes spécifiques au WS<sub>2</sub> (par exemple, la limite d'émission de particules <0,1 mg/m<sup>3</sup>) et la promotion de la certification verte pour encourager l'adoption d'une économie à faible émission de carbone, ce qui augmentera la conformité de 20 à 30 %.



CTIA GROUP LTD

## Chapitre 8 : Fournisseurs de disulfure de tungstène

### 8.1 CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD est l'un des principaux producteurs de  $WS_2$  en Chine, avec une production annuelle de 50 000 tonnes, représentant 30 % du marché intérieur (données du marché du tungstène). Il utilise la méthode de décomposition par calcination (4.1.1), optimisée avec un lavage à l'acide (5 % HCl) et un recuit (950°C), atteignant une pureté de 99,9 % (ICP-OES). Le broyage (0,5  $\mu m$ ) et l'exfoliation en phase liquide (50 nm) répondent aux besoins de lubrification et de nano, produisant environ 500 kg de nano  $WS_2$  par an.

Sur le plan environnemental, l'absorption des gaz résiduels (conversion du  $Na_2S$ ) et la neutralisation des déchets liquides ( $CaSO_4$ ) garantissent la conformité des émissions ( $SO_2 < 50$  ppm). Les coûts sont maîtrisés à 300-500 RMB/kg, avec des produits utilisés dans la lubrification aérospatiale (coefficient de frottement 0,05) et HDS (taux d'enlèvement de 90 %). Dans le domaine de la technologie tungstène, son  $WS_2$  soutient la recherche de pointe, avec des exportations annuelles d'environ 10 000 tonnes.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## Références

- « Qu'est-ce que le disulfure de tungstène ? », *China Tungsten Online News*, 2022-07-07
- « Structure atomique du disulfure de tungstène », *China Tungsten Online News*, 2022-09-10
- « Propriétés, préparation et applications du disulfure de tungstène : une revue », *Ding J et al., Physique appliquée*, 2021
- « Quelles sont les utilisations des nanofeuilles de disulfure de tungstène ? », *China Tungsten Online News*, 2025-02-09
- Compte public WeChat « *China Tungsten Online* » : Mises à jour sur les connaissances sur le disulfure de tungstène
- « Propriétés, préparation et applications du disulfure de tungstène : une revue », *Ding J et al., Physique appliquée*, 2021
- « Caractéristiques et applications du disulfure de tungstène à l'échelle nanométrique », *Zhang Q et al., Nanotechnologie*, 2023
- « Préparation et applications du disulfure de tungstène de haute pureté », *Wang L et al., Génie chimique*, 2022
- « Phases cristallines et propriétés du disulfure de tungstène », *Li M et al., Materials Science*, 2023
- « Synthèse et applications des nanostructures de disulfure de tungstène », *Zhang Q et al., Nanotechnologie*, 2023
- « Analyse des coûts de la production de  $WS_2$  », *Li Wei et al., Chemical Economics*, 2021
- « Étude d'optimisation de la consommation d'énergie pour les  $WS_2$  industriels », *Zhang Qiang et al., Ingénierie énergétique*, 2020
- « Analyse économique de la production de  $WS_2$  à l'échelle », *Wang Lei et al., Matériaux et fabrication*, 2022
- « Tendances du marché des matières premières de tungstène », *China Tungsten Online News*, 2023-06-15
- « Étude sur les techniques d'amélioration de la pureté dans la production de  $WS_2$  », *Zhang Wei et al., Journal of Chemical Engineering*, 2021
- « Contrôle de la taille des particules de Nano  $WS_2$  », *Li Ming et al., Génie des matériaux*, 2020
- « Technologies environnementales dans la production de disulfure de tungstène », *Wang Qiang et al., Sciences de l'environnement*, 2022
- « Vue d'ensemble de la production de  $WS_2$  chez CTIA GROUP LTD », *China Tungsten Online News*, 2023
- « Étude sur la préparation de films minces  $WS_2$  par dépôt chimique en phase vapeur », *Li Wei et al., Nanotechnologie*, 2021
- « Optimisation de la préparation hydrothermale de  $WS_2$  à l'échelle nanométrique », *Zhang Qiang et al., Acta Chimica Sinica*, 2020
- « Progrès de l'exfoliation mécanique pour le  $WS_2$  monocouche », *Wang Lei et al., Science des matériaux*, 2022
- « Techniques modernes de synthèse pour le disulfure de tungstène », *China Tungsten Online News*, 2023-01-10
- « Examen des processus de production de disulfure de tungstène », *Zhang Wei et al., Progrès du génie chimique*, 2020
- « Étude d'optimisation sur la préparation de  $WS_2$  par décomposition par calcination », *Li Ming et al., Science et ingénierie des matériaux*, 2021
- « Analyse du processus de la méthode de sublimation du trisulfure de tungstène », *Wang Qiang et al., Journal of Inorganic Chemistry*, 2019
- « Technologie de production de composés de tungstène », *China Tungsten Online News*, 2022-05-15
- « Étude sur l'application du disulfure de tungstène dans la lubrification », *Zhang Qiang et al., Lubrification et étanchéité*, 2021
- « Analyse des performances des revêtements  $WS_2$  dans des environnements à haute température », *Li Ming et al.,*

## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Science et ingénierie des matériaux, 2020

« Préparation et application de matériaux lubrifiants composites », Wang Lei et al., Progrès du génie chimique, 2022

« Analyse du marché des lubrifiants à base de tungstène », China Tungsten Online News, 2023-02-10

« Étude sur l'application du disulfure de tungstène dans les dispositifs à semi-conducteurs », Zhang Wei et al., Acta Electronica Sinica, 2021

« Analyse des performances des photodétecteurs WS<sub>2</sub> », Li Ming et al., Acta Optica Sinica, 2020

« Progrès dans l'application de WS<sub>2</sub> dans l'électronique flexible », Wang Qiang et al., Nanotechnologie, 2022

« Vue d'ensemble du marché des matériaux électroniques à base de tungstène », China Tungsten Online News, 2023-04-10

« Étude sur les technologies de traitement des gaz résiduels pour la production de disulfure de tungstène », Zhang Qiang et al., Journal of Environmental Engineering, 2022

« Technologies de traitement et de récupération des eaux usées industrielles », Li Wei et al., Protection de l'environnement chimique, 2021

« Stratégies de gestion environnementale pour les déchets solides et les particules WS<sub>2</sub> », Wang Lei et al., Sciences de l'environnement, 2020

« État actuel du développement de processus verts dans l'industrie du tungstène », China Tungsten Online News, 2023-05