Nano-oxydes de tungstène

Propriétés physiques et chimiques, processus de production et applications

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

PRÉSENTATION DU GROUPE CTIA

CTIA GROUP LTD, filiale à 100 % dotée d'une personnalité juridique indépendante et créée 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. Fondée en 1997 avec www.chinatungsten.com comme point de départ – le premier site web chinois de produits en tungstène de premier plan –, CHINATUNGSTEN ONLINE est une entreprise pionnière du e-commerce en Chine, spécialisée dans les industries du tungstène, du molybdène et des terres rares. Fort de 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 de sa société mère, de ses services de qualité supérieure et de sa réputation commerciale mondiale, devenant ainsi un fournisseur de solutions d'application complètes dans les domaines des produits chimiques à base de tungstène, des métaux tungstène, des carbures cémentés, des alliages haute densité, du molybdène et de ses alliages.

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, alimentant près de 100 000 abonnés et fournissant quotidiennement des informations gratuites à des centaines de milliers de professionnels du secteur dans le monde entier. Avec des milliards de visites cumulées sur son site web et son compte officiel, CHINATUNGSTEN ONLINE est devenu une plateforme d'information mondiale reconnue et faisant autorité pour les industries du tungstène, du molybdène et des terres rares, fournissant 24 h/24 et 7 j/7 des informations multilingues, des informations sur les performances des produits, les prix et les tendances du marché.

S'appuyant sur la technologie et l'expérience de CHINATUNGSTEN ONLINE, CTIA GROUP s'attache à répondre aux besoins personnalisés de ses clients. Grâce à l'IA, CTIA GROUP conçoit et fabrique en collaboration avec ses clients des produits en tungstène et en molybdène présentant des compositions chimiques et des propriétés physiques spécifiques (telles que la granulométrie, la densité, la dureté, la résistance, les dimensions et les tolérances). L'entreprise propose des services intégrés complets, allant de l'ouverture du moule à la production d'essai, en passant par la finition, l'emballage et 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, posant ainsi les bases d'une fabrication personnalisée, flexible et intelligente. Fort de ce socle, CTIA GROUP approfondit la fabrication intelligente et l'innovation intégrée des matériaux en tungstène et en molybdène à l'ère de l'Internet industriel.

Forts de plus de 30 ans d'expérience dans le secteur, le Dr Hanns et son équipe du CTIA GROUP ont également rédigé et publié des analyses de connaissances, de technologies, de prix et de tendances du marché du tungstène, du molybdène et des terres rares, qu'ils partagent librement avec l'industrie du tungstène. Fort de 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 haute densité, le Dr Han est un expert reconnu des produits en tungstène et en molybdène, tant au niveau national qu'international. Fidèle à sa volonté de fournir des informations professionnelles et de qualité à l'industrie, l'équipe du CTIA GROUP rédige régulièrement des articles de recherche technique, des articles et des rapports sectoriels basés sur les pratiques de production et les besoins des clients, ce qui lui vaut une large reconnaissance au sein du secteur. Ces réalisations apportent un soutien solide à l'innovation technologique, à la promotion des produits et aux échanges industriels du CTIA GROUP, le propulsant pour devenir un leader mondial dans la fabrication de produits en tungstène et en molybdène et dans les services d'information.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Table des matières

Préface

Importance de la recherche et historique du développement de l'oxyde de nano-tungstène

Chapitre 1 Introduction à l'oxyde de nano-tungstène

1.1 Concepts de base de l'oxyde de tungstène

1.1.1 Définition et formule chimique (WO_3)

1.1.2 Variations de couleur de l'oxyde de tungstène (jaune, bleu, noir)

1.1.3 Propriétés uniques à l'échelle nanométrique

1.2 Histoire et développement de l'oxyde de nano-tungstène

1.2.1 Premières recherches et découvertes

1.2.2 Progrès tirés par la nanotechnologie

1.3 Statut de l'oxyde de nano-tungstène dans la science des matériaux

1.3.1 Comparaison avec d'autres nanomatériaux

1.3.2 Points chauds de la recherche industrielle et universitaire

Chapitre 2 Structure et propriétés de l'oxyde de nano-tungstène

2.1 Structure chimique

2.1.1 Structure cristalline de WO_3 (phases monoclinique, orthorhombique et tétragonale)

2.1.2 Impact des nanostructures sur la structure

2.1.3 Chimie de surface et analyse des états de liaison

2.2 Propriétés physiques

2.2.1 Taille et morphologie des particules (nanoparticules, nanofils, nanofeuilles)

2.2.2 Densité, dureté et propriétés thermodynamiques

2.2.3 Surface spécifique et structure des pores

2.3 Propriétés optiques

2.3.1 Énergie de bande interdite (2.4–2.8 eV)

2.3.2 Bord d'absorption et mécanisme de couleur

2.3.3 Propriétés photochromiques et électrochromiques

2.4 Propriétés électriques

2.4.1 Caractéristiques des semi-conducteurs de type N

2.4.2 Conductivité et concentration en porteurs

2.4.3 Constante diélectrique et propriétés électrochimiques

2.5 Propriétés chimiques

2.5.1 Comportement redox

2.5.2 Stabilité et volatilité

2.5.3 Réactivité avec les acides, les bases et les agents réducteurs

Chapitre 3 Méthodes de préparation de l'oxyde de nano-tungstène

3.1 Méthodes chimiques par voie humide

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

3.1.1 Méthode hydrothermale
3.1.2 Méthode solvothermale
3.1.3 Précipitation acide
3.2 Méthodes thermochimiques
3.2.1 Décomposition thermique
3.2.2 Calcination
3.2.3 Synthèse assistée par micro-ondes
3.3 Méthodes en phase gazeuse
3.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
3.3.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)
3.3.3 Oxydation en phase vapeur
3.4 Autres méthodes
3.4.1 Alliage mécanique
3.4.2 Synthèse électrochimique
3.4.3 Biosynthèse
3.5 Optimisation des paramètres du procédé
3.5.1 Contrôle de la température, de la pression et du temps
3.5.2 Sélection des précurseurs et conditions de réaction
3.5.3 Technologie de contrôle de la morphologie et de la taille des particules

Chapitre 4 Techniques de caractérisation de l'oxyde de nano-tungstène
4.1 Caractérisation structurale
4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)
4.1.2 Microscopie électronique à transmission (MET)
4.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)
4.2 Caractérisation chimique
4.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
4.2.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)
4.2.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)
4.3 Caractérisation physique
4.3.1 Analyse de surface BET
4.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
4.3.3 Analyse granulométrique
4.4 Caractérisation optique et électrique
4.4.1 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)
4.4.2 Méthode de la sonde à quatre points
4.4.3 Voltamétrie cyclique
4.5 Analyse et interprétation des données de caractérisation
4.5.1 Forme cristalline et pureté de phase
4.5.2 Chimie de surface et défauts
4.5.3 Quantification des paramètres de performance

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Chapitre 5 Applications de l’oxyde de nano-tungstène

5.1 Photocatalyse
5.1.1 Séparation de l'eau et production d'hydrogène
5.1.1.1 Mécanisme de séparation photocatalytique de l'eau du nano-WO_3
5.1.1.2 Modification par dopage (tel que N, S) pour améliorer l'efficacité de la production d'hydrogène
5.1.1.3 Conception d'hétérojonction avec d'autres semi-conducteurs (tels que TiO_2)
5.1.1.4 Cas expérimental : performances de production d'hydrogène par énergie solaire
5.1.2 Dégradation des polluants organiques
5.1.2.1 Dégradation des colorants (tels que le bleu de méthylène) par le nano-WO_3
5.1.2.2 Sensibilité à la lumière visible et génération de radicaux libres oxydatifs
5.1.2.3 Exemples d'application dans le traitement des eaux usées industrielles
5.1.2.4 Stabilité cyclique et problèmes de photocorrosion
5.1.3 Conception de photocatalyseurs composites
5.1.3.1 Préparation et propriétés des composites WO_3/g-C_3N_4
5.1.3.2 Effet synergique de la structure cœur-coquille WO_3/TiO_2
5.1.3.3 Chargement de métaux précieux (tels que Pt, Au) pour améliorer la photocatalyse
5.1.3.4 Systèmes composites émergents (tels que WO_3/$BiVO_4$)
5.1.4 Films et dispositifs photocatalytiques
5.1.4.1 Conception et préparation d'un revêtement de verre autonettoyant
5.1.4.2 Application aux dispositifs de purification de l'air
5.1.4.3 Tentative d'industrialisation d'un réacteur photocatalytique
5.2 Dispositifs électrochromes
5.2.1 Fenêtres et écrans intelligents
5.2.1.1 Mécanisme de changement de couleur du nano-WO_3 dans les fenêtres intelligentes
5.2.1.2 Optimisation de la plage et du temps de réponse de modulation optique
5.2.1.3 Cas d'application en économie d'énergie dans les bâtiments
5.2.1.4 Applications haute résolution dans les écrans
5.2.2 Préparation et propriétés des films WO_3
5.2.2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique et méthode sol-gel pour la préparation de films minces
5.2.2.2 Effet de la nanostructure (par exemple, membrane poreuse) sur les performances
5.2.2.3 Test de stabilité cyclique et de durabilité
5.2.2.4 Dopage (par exemple, Ni, Mo) pour améliorer l'efficacité du changement de couleur
5.2.3 Système électrochrome tout solide
5.2.3.1 Adaptation du WO_3 à la contre-électrode (par exemple, NiO)
5.2.3.2 Sélection et optimisation des électrolytes solides
5.2.3.3 Technologie de conditionnement et de production de masse des dispositifs
5.2.3.4 Développement de dispositifs électrochromes flexibles
5.2.4 Applications émergentes
5.2.4.1 Miroir électrochrome et application antireflet
5.2.4.2 Contrôle infrarouge dans la gestion thermique dynamique

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

5.2.4.3 Capteurs intégrés et dispositifs multifonctions
5.3 Capteurs de gaz
5.3.1 Détection de gaz tels que NO_2, H_2, CO, etc.
5.3.1.1 Mécanisme de haute sensibilité du nano-WO_3 au NO_2
5.3.1.2 Sélectivité et réactivité dans la détection de H_2
5.3.1.3 Détection de CO et d'autres composés organiques volatils (COV)
5.3.1.4 Effet de différentes morphologies (par exemple, nanofils)
5.3.2 Dopage et amélioration de la sensibilité
5.3.2.1 Amélioration par dopage avec des métaux nobles (tels que Pt et Pd)
5.3.2.2 Modification des métaux de transition (tels que Fe, Cu)
5.3.2.3 Effet synergique d'hétérojonction (par exemple, WO_3/SnO_2)
5.3.2.4 Processus de dopage et optimisation des performances
5.3.3 Développement de microcapteurs
5.3.3.1 Nano-WO_3 intégré à la technologie MEMS
5.3.3.2 Conception de capteurs flexibles et portables
5.3.3.3 Fonctionnement à basse température et réduction de la consommation d'énergie
5.3.3.4 Cas de surveillance industrielle et environnementale
5.3.4 Défis et orientations futures
5.3.4.1 Interférence d'humidité et technologie anti-interférence
5.3.4.2 Stabilité à long terme et problèmes de vieillissement
5.3.4.3 Capteurs matriciels pour la détection multi-gaz
5.4 Matériaux de stockage d'énergie
5.4.1 Électrode négative de batterie lithium-ion
5.4.1.1 Mécanisme d'enrobage/désenrobage du nano-WO_3
5.4.1.2 Optimisation de la haute capacité et des performances de cycle
5.4.1.3 Composite avec des matériaux en carbone (tels que WO_3/graphène)
5.4.1.4 Test de performance de charge et de décharge rapides
5.4.2 Électrodes de supercondensateurs
5.4.2.1 Caractéristiques de pseudocapacité du nano-WO_3
5.4.2.2 Amélioration de la capacité spécifique et de la densité de puissance
5.4.2.3 Conception de nanostructures (par exemple, réseaux de nanofeuilles)
5.4.2.4 Supercondensateurs symétriques et asymétriques
5.4.3 Application aux batteries sodium-ion
5.4.3.1 Potentiel du nano-WO_3 dans les batteries sodium-ion
5.4.3.2 Expansion volumique et amélioration de la stabilité
5.4.3.3 Adaptation des électrolytes et optimisation des performances
5.4.3.4 Comparaison avec d'autres oxydes de métaux de transition
5.4.4 Nouveaux dispositifs de stockage d'énergie
5.4.4.1 Dispositifs de stockage d'énergie flexibles et portables
5.4.4.2 Batteries zinc-ion et condensateurs hybrides
5.4.4.3 Exploration du nano-WO_3 dans les batteries à semi-conducteurs

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

5.5 Autres applications
5.5.1 Matériaux thermochromiques
5.5.1.1 Mécanisme thermochromique du nano-WO_3
5.5.1.2 Dopage (tel que V, Mo) pour ajuster la température de changement de couleur
5.5.1.3 Revêtements de contrôle de température pour le bâtiment et l'automobile
5.5.1.4 Performances de réflexion infrarouge dans la gestion thermique
5.5.2 Revêtements antimicrobiens
5.5.2.1 Mécanisme antibactérien de génération photocatalytique d'espèces réactives de l'oxygène
5.5.2.2 Application du nano-WO_3 aux dispositifs médicaux
5.5.2.3 Évaluation de l'efficacité et de la sécurité antimicrobiennes
5.5.2.4 Développement de revêtements composites (tels que WO_3/Ag)
5.5.3 Pigments et additifs céramiques
5.5.3.1 Propriétés du pigment jaune du nano-WO_3
5.5.3.2 Résistance aux intempéries et stabilité des couleurs
5.5.3.3 Renforcement et modification des céramiques
5.5.3.4 Application aux revêtements industriels et plastiques
5.5.4 Applications émergentes et inter-domaines
5.5.4.1 Potentiel du nano-WO_3 en bio-imagerie
5.5.4.2 Applications photoélectriques du WO_3 à points quantiques
5.5.4.3 Support de catalyseur et applications chimiques
5.5.4.4 Résistance à haute température dans les matériaux aérospatiaux
5.6 Défis et solutions dans les applications
5.6.1 Amélioration de l'efficacité photocatalytique et de l'utilisation de la lumière visible
5.6.2 Durée de vie et contrôle des coûts des dispositifs électrochromes
5.6.3 Sélectivité et adaptabilité environnementale des capteurs de gaz
5.6.4 Expansion volumique et atténuation cyclique dans les matériaux de stockage d'énergie
5.6.5 Goulots d'étranglement de l'intégration multifonctionnelle et de l'industrialisation

Chapitre 6 Aperçu des brevets relatifs à l'oxyde de nano-tungstène
6.1 Brevets relatifs aux méthodes de préparation
6.1.1 US7591984B2 : Méthode de « précipitation par impact » pour le nano-WO_3
6.1.2 CN103803644A : Préparation de nano-WO_3 par méthode hydrothermale
6.1.3 JP2006169092A : Production de fines particules de WO_3
6.2 Brevets relatifs à l'application
6.2.1 US20110111209A : Film électrochromique WO_3 hautement durable
6.2.2 US10266947B2 : Capteur de gaz nano-WO_3
6.2.3 EP2380687A1 : Revêtement photocatalytique WO_3
6.3 Analyse des brevets
6.3.1 Répartition et tendances mondiales des brevets
6.3.2 Innovation technologique et paysage concurrentiel
6.3.3 Protection par brevet et perspectives d'industrialisation

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Chapitre 7 Normes pertinentes pour l'oxyde de nano-tungstène

7.1 Normes chinoises

7.1.1 YS/T 572-2007 : Oxyde de tungstène

7.1.2 YS/T 535-2006 : Métatungstate d'ammonium

7.2 Normes japonaises

7.2.1 JIS K 1462:2015 : Méthodes d'analyse des composés de tungstène

7.3 Normes allemandes

7.3.1 DIN 51078:2002 : Essais des matériaux céramiques à base d'oxyde

7.4 Normes russes

7.4.1 GOST 25702-83 : Analyse chimique des tungstates

7.5 Normes coréennes

7.5.1 KS D 9502:2018 : Analyse du tungstène et des alliages de tungstène

7.6 Normes internationales

7.6.1 ASTM B922-20 : Test de surface spécifique des poudres métalliques

7.6.2 ISO 16962:2017 : Analyse chimique de surface

7.7 Comparaison et application des normes

7.7.1 Différences et applicabilité des normes nationales

7.7.2 Impact sur le contrôle qualité du nano-WO_3

Chapitre 8 Sécurité et impact environnemental de l’oxyde de nano-tungstène

8.1 Évaluation de la toxicité

8.1.1 Toxicité aiguë et chronique

8.1.2 Biosécurité du WO_3 nanométrique

8.2 Santé et sécurité au travail

8.2.1 Limites d'exposition et mesures de protection

8.2.2 Traitement des poussières et des gaz résiduaires

8.3 Impact environnemental

8.3.1 Écotoxicité et pollution de l'eau

8.3.2 Empreinte environnementale du processus de production

8.4 Technologie de fabrication verte

8.4.1 Processus de préparation à faible consommation d'énergie

8.4.2 Récupération et recyclage des déchets

8.5 Fiche de données de sécurité (FDS) de l’oxyde de nano-tungstène par CTIA GROUP LTD

8.5.1 Étiquetage du produit et informations sur les ingrédients

8.5.2 Identification des dangers (risques physiques, chimiques et pour la santé)

8.5.3 Recommandations de manipulation et de stockage

8.5.4 Mesures d'urgence (fuite, incendie, premiers secours)

8.5.5 Informations sur l’expédition et réglementaires

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Références

Annexe

Annexe A Fiche de données physiques et chimiques de l’oxyde de nano-tungstène

Incluant des paramètres détaillés tels que la densité, le point de fusion, la bande interdite, etc.

Annexe B Procédures expérimentales pour les méthodes analytiques couramment utilisées

Guide d'utilisation DRX, IRTF, MEB, MET, UV-Vis, BET, etc.

Annexe C Liste des brevets relatifs à l’oxyde de nano-tungstène

Liste détaillée des numéros de brevet, titres et résumés

Annexe D Liste des normes relatives à l’oxyde de nano-tungstène

Comparaison avec les normes chinoises, japonaises, allemandes, russes, coréennes et internationales

Annexe E Tableau terminologique multilingue de l’oxyde de nano-tungstène

Tableau comparatif des terminologies chinoise, anglaise, japonaise et coréenne

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2.Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO_3 content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9
In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.		

4. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com
Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Préface

Trioxyde (Nano-WO_3) Oxyde de métal de transition doté d'excellentes propriétés physiques et chimiques, le trioxyde de tungstène occupe une place importante dans les domaines de la science des matériaux, du génie chimique et des nanotechnologies. Ses propriétés semi-conductrices uniques, ses propriétés optiques et sa surface spécifique élevée lui confèrent un large potentiel d'application dans de nombreux domaines tels que la photocatalyse, l' électrochromisme , les capteurs de gaz et le stockage d'énergie. Cet ouvrage a pour objectif de présenter de manière systématique les fondements scientifiques, le procédé de préparation, la méthode de caractérisation et les scénarios d'application du trioxyde de tungstène nanométrique, tout en combinant technologie brevetée, normes internationales et évaluations de sécurité pour fournir un guide de référence complet et pratique aux chercheurs universitaires, aux ingénieurs et aux professionnels de l'industrie. En intégrant les dernières avancées de la recherche et les pratiques industrielles, nous espérons dévoiler l'intégralité du parcours du trioxyde de tungstène nanométrique, de l'exploration en laboratoire à l'application industrielle, et promouvoir son innovation technologique dans les domaines des nouvelles énergies, de la protection de l'environnement et de la fabrication intelligente.

Importance de la recherche et historique du développement de l'oxyde de nano-tungstène

L'importance du nano-oxyde de tungstène pour la recherche réside avant tout dans ses excellentes performances en tant que matériau semi-conducteur de type n. Sa plage d'énergie de bande interdite (2,4-2,8 eV) lui confère une forte capacité d'absorption de la lumière visible, ce qui lui confère des avantages significatifs en photocatalyse, notamment pour la décomposition de l'eau afin de produire de l'hydrogène et la dégradation des polluants organiques. Comparé aux photocatalyseurs traditionnels (tels que TiO_2) , le nano-WO_3 est plus réactif dans le visible et peut exploiter efficacement l'énergie solaire, ce qui en fait un matériau essentiel pour résoudre les crises énergétiques et les problèmes de pollution environnementale. De plus, les propriétés électrochromes du WO_3 (capacité à contrôler la couleur et la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

transmittance par des champs électriques) en font un composant essentiel des fenêtres, écrans et dispositifs de gestion thermique dynamique intelligents. Le WO_3 nanométrique est également performant dans les capteurs de gaz (tels que la détection de NO_2 et H_2) et les matériaux de stockage d'énergie (tels que les anodes de batteries lithium-ion et les électrodes de supercondensateurs) en raison de sa surface spécifique élevée (20 à 50 m^2/ g, contre 5 à 10 m^2/g pour le WO_3 micrométrique) et de ses nombreux sites tensioactifs . Les effets quantiques et de surface nanométriques améliorent encore leur activité catalytique, leur taux de diffusion ionique et leur efficacité de conversion photoélectrique, ce qui les rend irremplaçables dans les applications interdisciplinaires.

Les propriétés uniques du nano-oxyde de tungstène ont non seulement favorisé la recherche scientifique fondamentale, mais ont également ouvert de vastes perspectives d'applications industrielles. Par exemple, son application dans la purification photocatalytique de l'air et les revêtements autonettoyants est entrée en phase de commercialisation, tandis que son exploration dans les domaines de l'électronique flexible et de la biomédecine indique les orientations futures du développement. Cependant, l'application généralisée du nano-WO_3 s'accompagne également de défis, notamment la manière de parvenir à une production à grande échelle et à faible coût, d'améliorer la stabilité des performances dans des environnements complexes et d'évaluer sa sécurité biologique et environnementale à l'échelle nanométrique. Ces questions ne sont pas seulement au cœur de la recherche universitaire, mais aussi de l'industrie et des décideurs politiques.

La recherche et le développement de l'oxyde de tungstène nanométrique remontent à l'exploration initiale des composés du tungstène à la fin du XIXe siècle. En tant que métal rare, les oxydes de tungstène ont d'abord attiré l'attention en raison des besoins de l'industrie métallurgique. L'oxyde de tungstène jaune (WO_3) , principal état d'oxydation du tungstène, a été largement étudié en raison de sa stabilité chimique, de sa résistance aux températures élevées (point de fusion d'environ 1473 °C) et de son aspect jaune vif. À la fin du XIXe siècle, les chimistes ont préparé WO_3 par la réaction d'acidification de tungstates (tels que le tungstate de sodium Na_2WO_4) et ont initialement révélé ses propriétés d'oxyde amphotère : il peut réagir avec les acides pour former des tungstates et avec les bases pour former des tungstates . À ce stade, les recherches se sont principalement concentrées sur les propriétés chimiques et la préparation industrielle de WO_3 , jetant les bases de ses applications ultérieures.

Au milieu du XXe siècle, avec l'essor de la physique des semi-conducteurs, l'étude du WO_3 a franchi une nouvelle étape. Dans les années 1960, des chercheurs ont découvert pour la première fois que le WO_3 pouvait changer de couleur après application d'un champ électrique. Cette propriété électrochrome était due à la formation de structures en bronze de tungstène (telles que H_xWO_3) . Cette découverte a rapidement stimulé les recherches sur ses applications optiques, telles que les verres antireflets et les premiers dispositifs d'affichage. Par la suite, la proposition de l'effet Honda-Fujishima (décomposition photocatalytique de l'eau par TiO_2) dans les années 1970 a déclenché une vague de recherches photocatalytiques. Le WO_3 était considéré comme un concurrent sérieux du TiO_2 en raison de sa bande interdite plus faible et de sa meilleure stabilité photochimique. Par exemple, une étude de 1976 a montré que le WO_3 pouvait décomposer l'eau pour produire de l'oxygène sous lumière ultraviolette, et cette découverte a favorisé son exploration approfondie dans le domaine de la photocatalyse.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

L'essor des nanotechnologies marque une nouvelle avancée dans la recherche sur le WO_3. À l'aube du XXIe siècle, et notamment après 2000, grâce aux avancées technologiques en nano-préparation (méthodes hydrothermales et de dépôt en phase vapeur, par exemple), la synthèse de WO_3 à l'échelle nanométrique est devenue une réalité. En 2004, des chercheurs ont utilisé une méthode hydrothermale pour préparer pour la première fois des nanoparticules de WO_3 d'un diamètre d'environ 20 nm. Leur activité photocatalytique était près de trois fois supérieure à celle des matériaux de taille micrométrique . Par la suite, le développement de morphologies telles que les nanofils, les nanofeuillets et les structures poreuses a encore optimisé leurs performances. Par exemple, une étude de 2010 a montré que le WO_3 Les nanofils présentent une surface spécifique élevée de 40 m^2/g, ce qui multiplie par cinq leur sensibilité à la détection du NO_2 . Parallèlement, la modification du dopage (par exemple, dopage N et S) et la conception de matériaux composites (par exemple, WO_3/ gC_3N_4 , WO_3/ TiO) peuvent être envisagées . $_2$) a considérablement amélioré son efficacité photocatalytique et ses propriétés électriques. Ces dernières années, l'application du nano-WO_3 dans le domaine du stockage d'énergie s'est rapidement développée. Par exemple, une étude de 2018 a démontré la grande capacité (> 600 mAh / g) et la stabilité du cycle des composites WO_3 / graphène dans les batteries lithium-ion . De plus, son potentiel dans des domaines émergents tels que les revêtements antibactériens (utilisant la photocatalyse pour produire de l'oxygène actif), les matériaux thermochromiques (dopage V pour ajuster la température de changement de couleur) et la bioimagerie (points quantiques WO_3) se fait progressivement sentir.

Bien que la recherche sur le nano-WO_3 ait réalisé des progrès remarquables, son développement reste confronté à de nombreux défis. La complexité du procédé de préparation limite la production à grande échelle, l'effet d'agglomération des nanoparticules peut réduire leurs performances, et leur innocuité à long terme dans l'organisme nécessite encore une évaluation approfondie. Ces enjeux ont été à l'origine d'innovations technologiques dans le monde entier, comme la percée chinoise dans la production de WO_3 de haute pureté (norme YS/T 572-2007) et les efforts de l'Europe et des États-Unis en matière de spécifications de sécurité des nanomatériaux (ASTM B922-20). Cet ouvrage a été écrit dans ce contexte. Il vise à établir un lien entre la recherche fondamentale et l'application industrielle en analysant systématiquement la structure, la préparation, l'application et la sécurité du nano-WO_3 , et à fournir un soutien scientifique pour relever les défis majeurs dans les domaines de l'énergie, de l'environnement et des technologies intelligentes.

Cet ouvrage est divisé en neuf chapitres, commençant par la structure et les propriétés du nano-oxyde de tungstène, puis explorant progressivement son procédé de préparation, sa technologie de caractérisation, ses domaines d'application, ses brevets et normes, son évaluation de la sécurité et ses perspectives d'avenir . L'annexe propose des fiches techniques, des guides expérimentaux, des listes de brevets, des comparaisons de normes et des glossaires multilingues, visant à créer une plateforme de connaissances complète et pratique pour les lecteurs du monde entier. Nous espérons que cet ouvrage inspirera non seulement de nouvelles idées pour la recherche universitaire, mais aussi impulsera l'industrialisation du nano-WO_3 .

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

Chapitre 1 : Introduction à l'oxyde de nano-tungstène

Le nanotrioxyde de tungstène (Nano-WO_3) est un oxyde de métal de transition important. Il joue un rôle essentiel dans les domaines de la science des matériaux, du génie chimique et des nanotechnologies grâce à la diversité de ses propriétés physiques et chimiques et à ses vastes perspectives d'application. Ce chapitre vise à fournir aux lecteurs une introduction complète au nanotrioxyde de tungstène, en commençant par sa définition, sa formule chimique et ses variantes de couleur, en explorant en profondeur ses caractéristiques uniques à l'échelle nanométrique, en passant en revue le contexte historique de sa recherche et développement, et en analysant son statut et les points forts de la recherche en science des matériaux. Grâce à cette introduction détaillée, les lecteurs acquerront une compréhension approfondie des fondements scientifiques et du potentiel d'application du nanotrioxyde de tungstène, jetant ainsi les bases d'une compréhension approfondie de sa préparation, de ses propriétés et de ses applications.

1.1 Concepts de base de l'oxyde de tungstène

1.1.1 Définition et formule chimique (WO_3)

Le trioxyde de tungstène est un composé de tungstène (W) et d'oxygène (O), de formule chimique WO_3 , ce qui signifie que chaque atome de tungstène est combiné à trois atomes d'oxygène par un mélange de liaisons covalentes et ioniques pour former une structure d'oxyde stable. Principal état d'oxydation du tungstène , le tungstène dans WO_3 est à l' état d'oxydation +6 , appartenant à la famille des oxydes de métaux de transition, et sa masse moléculaire est de 231,84 g/mol. La structure cristalline de WO_3 dépend fortement des conditions de préparation et de la température, présentant généralement une phase monoclinique (état stable, courant à température ambiante), orthorhombique (300-720 °C) ou tétragonale (> 720 °C), et la transition de ces phases est étroitement liée à ses propriétés thermodynamiques.

Le WO_3 est un oxyde amphotère doté d'une grande polyvalence chimique. Il peut réagir avec des acides forts (comme HCl) pour former des sels de tungstène solubles (comme WCl_6) et peut également réagir avec des bases fortes (comme NaOH) pour former des tungstates (comme Na_2WO_4) , ce qui le rend précieux dans la purification industrielle et la synthèse chimique. De plus, WO_3 a un point de fusion allant jusqu'à 1473 °C et un point d'ébullition de décomposition supérieur à 1700 °C, présentant une excellente stabilité thermique, le rendant adapté aux applications dans des environnements à haute température, tels que les additifs céramiques et les matériaux réfractaires. À l'échelle nanométrique, ces propriétés de WO_3 sont encore amplifiées par l'amélioration des effets de surface et des effets quantiques, ce qui lui confère un plus grand potentiel dans le domaine des matériaux fonctionnels.

1.1.2 Variations de couleur de l'oxyde de tungstène (jaune, bleu, noir)

L'oxyde de tungstène est connu pour ses différentes couleurs, notamment le jaune, le bleu et le noir, qui reflètent non seulement les différences de composition chimique, de structure cristalline et d'état de défaut, mais déterminent également directement son potentiel d'application en photocatalyse, électrochromisme , capteurs de gaz et stockage d'énergie. Voici une description complète de ces trois

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

couleurs , couvrant leur origine, leur procédé de préparation, leurs caractéristiques et leurs performances à l'échelle nanométrique, et explorant leurs applications spécifiques en recherche scientifique et industrielle.

Oxyde de tungstène jaune (YTO, WO_3)

Origine et structure

de l'oxyde de tungstène jaune (YTO, WO_3) L'oxyde de tungstène jaune est une forme typique d'oxyde de tungstène (WO_3) , généralement présent en phase monoclinique ou orthorhombique. Sa couleur jaune provient de la transition électronique avec une énergie de bande interdite comprise entre 2,6 et 2,8 eV, correspondant à une forte absorption dans la région de la lumière visible (environ 450-500 nm). La structure cristalline du WO_3 monoclinique est composée d'unités octaédriques WO_6, qui sont connectées par partage de coins ou de bords pour former un réseau tridimensionnel avec des paramètres de maille de a = 7,306 Å , b = 7,540 Å , c = 7,692 Å , β = 90,91°. Cette structure ordonnée lui confère une grande stabilité chimique et thermique. La couleur jaune est également liée à des traces de défauts dans le réseau (comme des lacunes d'oxygène) . Bien que ces défauts soient rares dans le WO_3 pur , ils peuvent augmenter légèrement à l'échelle nanométrique, affectant la profondeur de couleur. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman montre que les pics caractéristiques de la phase monoclinique (tels que 717 cm^{-1} et 807 cm^{-1}) reflètent la forte vibration de la liaison WOW, confirmant ainsi son intégrité structurelle.

de l'oxyde de tungstène jaune (YTO, WO_3) Il existe différentes méthodes de préparation

du WO_3 jaune , qui sont principalement divisées en méthode chimique humide et méthode thermochimique :

Méthode de préparation par précipitation acide de l'oxyde de tungstène jaune (YTO, WO_3)

la solution de tungstate de sodium (Na_2WO_4) pour ajuster le pH à 1-2 pour générer de l'acide tungstique (H_2WO_4) précipitation, qui est ensuite calciné à 500-600 °C pendant 2 à 4 heures pour se décomposer en WO_3 . La température de calcination est critique. Si la température est inférieure à 450 °C, des hydrates (tels que $WO_3 \cdot H_2O$) peuvent subsister, et si la température est supérieure à 650 °C, la couleur peut devenir plus claire ou la granulométrie peut être trop grande (> 10 μ m) .

Méthode de décomposition thermique : Le métatungstate d'ammonium ($(NH_4)_5 H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot H_2O$, appelé AMT) est couramment utilisé dans l'industrie comme précurseur. Il est calciné à 550 °C à l'air libre, et la réaction de décomposition est la suivante : $(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] \rightarrow WO_3 + NH_3 \uparrow + H_2O \uparrow$. Cette méthode permet de contrôler la granulométrie, obtenant généralement du WO_3 de taille micrométrique de 1 à 5 μ m , mais une méthode hydrothermale est nécessaire à l'échelle nanométrique. L'atmosphère de torréfaction (comme la teneur en oxygène) a un effet significatif sur la pureté de la couleur, et un manque d'oxygène peut produire du WO_3 bleu .

Préparation hydrothermale d'oxyde de tungstène jaune (YTO , WO_3)

La réaction du tungstate de sodium et du HCl dans un autoclave à 180 °C pendant 12 à 24 heures peut

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

générer directement des nanoparticules jaunes de WO_3 de 20 à 100 nm. L'ajout de tensioactifs (tels que le bromure d'hexadécyltriméthylammonium, CTAB) permet d'ajuster la morphologie en sphères (20 à 50 nm de diamètre), en bâtonnets (100 à 200 nm de long) ou en paillettes (10 à 20 nm d'épaisseur). Par exemple, une étude réalisée en 2017 a permis de préparer des nanoparticules jaunes de WO_3 de 30 nm avec une pureté de 99,9 % en optimisant les conditions hydrothermales (pH = 1,5, 180 °C, 24 h) .

Chacune de ces méthodes présente ses propres avantages. La méthode chimique par voie humide est adaptée à la préparation à l'échelle nanométrique, tandis que la méthode thermochimique est plus adaptée à la production industrielle de masse, avec un rendement supérieur à 90 %.

Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de tungstène jaune nanométrique (YTO, WO_3)

Propriétés optiques de l'oxyde de tungstène jaune nanométrique (YTO, WO_3)

La bande interdite est de 2,6 à 2,8 eV, réfléchissant la lumière jaune (longueur d'onde 570-590 nm), avec une transmittance élevée dans la région infrarouge (> 700 nm). Le spectre UV-Vis présente une limite d'absorption autour de 450 nm, une grande pureté des couleurs et une densité optique (DO) comprise entre 0,5 et 1,0. La valeur de la bande interdite est déterminée par la méthode du tracé de Tauc utilisée pour le calcul, et la formule est $(\alpha h \nu)^2 = A(h\nu - Eg)$, où α est le coefficient d'absorption et hν est l'énergie des photons.

Densité de l'oxyde de tungstène nano jaune (YTO, WO_3)

du WO_3 monoclinique est de 7,16 g/cm³ , et celle de la phase orthorhombique est légèrement inférieure (environ 7,1 g/cm³) en raison d'une structure réticulaire plus lâche. La masse volumique apparente du WO_3 nanométrique peut être légèrement réduite à 6,8-7,0 g/cm³ en raison de sa porosité, déterminée par la méthode d'Archimède.

Stabilité thermique : Stable jusqu'à 1100°C dans l'air, il commence à se volatiliser au-dessus de cette température pour générer $WO_{2.9}$ ou d'autres substances à faible état d'oxydation, et la réaction de décomposition est : $2WO_3 \rightarrow 2WO_{2.9} + 0{,}5O_2 \uparrow$. L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre que la perte de masse ne dépasse pas 1% avant 1200°C.

Propriétés chimiques de l'oxyde de tungstène jaune nanométrique (YTO, WO_3)

Il est légèrement soluble dans l'eau (solubilité < 0,02 g/100 mL, 25°C), soluble dans une base forte (comme NaOH 1 M) pour former Na_2WO_4 , avec une vitesse de dissolution d'environ 0,1 g/min ; il est partiellement soluble dans un acide concentré (comme H_2SO_4 à 98 %) pour former des dérivés de tungstate, et l'équilibre réactionnel prend plusieurs heures.

Propriétés électriques de l'oxyde de tungstène jaune nanométrique (YTO, WO_3)

En tant que semi-conducteur de type n, la concentration électronique est d'environ 10^{16} -10^{18} cm^{-3} , la conductivité est faible (10^{-6} -10^{-5} S/cm) et est fortement affectée par la température et les défauts. Par exemple, la conductivité peut atteindre 10^{-4} S/cm à 300 °C en raison de l'augmentation des porteurs excités thermiquement.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Propriétés à l'échelle nanométrique

de l'oxyde de tungstène jaune (YTO, WO_3) Le WO_3 jaune à l'échelle nanométrique (taille des particules de 20 à 100 nm) présente des avantages significatifs en raison des effets quantiques et des effets de surface :

Surface spécifique de l'oxyde de tungstène jaune nanométrique (YTO, WO_3)

La capacité d'adsorption peut atteindre 20 à 30 m^2/g (le niveau micron n'est que de 5 à 10 m^2/g), ce qui est vérifié par le test d'adsorption d'azote BET (Brunauer -Emmett-Teller). La surface spécifique élevée augmente les sites tensioactifs . Par exemple, lors de la réaction photocatalytique, la capacité d'adsorption des molécules de colorant est multipliée par 3 à 5 , et l'isotherme d'adsorption est conforme au modèle de Langmuir.

Variation de la bande interdite de l'oxyde de tungstène nano jaune (YTO, WO_3)

La réduction de la taille des particules entraîne une légère augmentation de la bande interdite. Par exemple, la bande interdite de 20 nm de WO_3 peut atteindre 2,85 eV, le bord d'absorption de la lumière se décale vers le bleu à 435 nm et la couleur peut être légèrement plus claire, ce qui est attribué à l' effet de confinement quantique. Les calculs théoriques montrent que l'augmentation de la bande interdite est inversement proportionnelle à la taille des particules (d), $\Delta Eg \propto 1/d^2$.

Activité photocatalytique de l'oxyde de tungstène jaune nano (YTO, WO_3)

Français Lors de la dégradation du bleu de méthylène (MB), la constante de vitesse de réaction (k) du nano-WO_3 peut atteindre 0,05 min^{-1} , dépassant de loin les 0,01 min^{-1} du niveau micron, attribuée à l'efficacité de séparation électron-trou plus élevée (taux de séparation augmenté à 80 %). Les tests de photocourant montrent que la densité de photocourant du nano-WO_3 atteint 0,5 mA/cm^2 , soit le double de celle du niveau micron.

Influence morphologique de l'oxyde de tungstène jaune nanométrique (YTO, WO_3)

Les nanoparticules présentent une morphologie uniforme et la surface spécifique du nano-WO_3 en forme de bâtonnet ou de feuillet peut être augmentée jusqu'à 35 m^2/g, ce qui améliore la réactivité de surface. Par exemple, la microscopie électronique à balayage (MEB) montre que le rapport d'aspect du WO_3 en forme de bâtonnet est de 5:1 et que la rugosité de surface augmente les sites catalytiques.

Application de l'oxyde de tungstène jaune nano (YTO, WO_3)

Photocatalyseur à base d'oxyde de tungstène jaune nanométrique (YTO, WO_3)

Le WO_3 jaune est performant dans la décomposition de l'eau pour produire de l'hydrogène et dans la dégradation des polluants organiques. Par exemple, une étude de 2016 a montré que le WO_3 jaune de 50 nm produisait de l'hydrogène à un taux de 120 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ sous lumière visible ($\lambda > 420$ nm), avec un rendement quantique d'environ 5 %. Lors de la dégradation de la rhodamine B, le taux d'élimination a atteint 95 % en 90 minutes.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Matériau électrochrome en oxyde de tungstène jaune nanométrique (YTO, WO_3)

Dans les fenêtres intelligentes, les films nano-WO_3 permettent une transition du transparent au bleu profond grâce à l'intégration de Li^+, avec une plage de modulation optique allant jusqu'à 70 % (la transmittance chute de 80 % à 10 %), un temps de réponse d'environ 5 secondes et une stabilité de cycle de 10^4 fois.

Pigment d'oxyde de tungstène nano jaune (YTO , WO_3)

Il est utilisé comme pigment jaune dans l'industrie. Il présente une résistance élevée aux intempéries (résistance au vieillissement UV > 1 000 h) et à la chaleur (> 1 000 °C). Il est largement utilisé dans les céramiques, les revêtements et les plastiques. Sa valeur chromatique (L) *a* b*) est L*=85, a*=10, b*=50.

Capteur de gaz nanométrique à l'oxyde de tungstène jaune (YTO, WO_3)

La conversion de nano-WO_3 en NO_2 peut atteindre 10 ppb, avec un temps de réponse inférieur à 10 secondes et un temps de récupération d'environ 20 secondes. Il est adapté à la surveillance environnementale et au contrôle des émissions industrielles.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Oxyde de tungstène bleu (BTO)

Origine et structure de l'oxyde de tungstène bleu (Blue Tungsten Oxide, BTO)

La composition chimique de l'oxyde de tungstène bleu est généralement $WO_{2.9}$ ou WO_{3-x} ($0 < x < 0,1$), qui est un WO_3 partiellement réduit . Sa couleur **bleue** provient de la présence de lacunes d'oxygène, ce qui entraîne une augmentation de la proportion d'ions tungstène de faible valence (W^{5+}) , des niveaux d'énergie défectueux dans la structure électronique et des décalages du spectre d'absorption vers la région infrarouge (600-700 nm). La structure cristalline est principalement monoclinique, mais les lacunes d'oxygène provoquent une distorsion locale, et la DRX montre que la constante de réseau change légèrement (par exemple, l'axe c est raccourci d'environ 0,02 Å, c=7,670 Å) . L'analyse XPS (spectroscopie de photoélectrons à rayons X) montre que le rapport W^{5+}/W^{6+} est d'environ 0,05-0,1 et que la concentration en lacunes d'oxygène est d'environ 10^{19} cm^{-3} . Dans certaines conditions (comme une réduction à haute température), une petite quantité de phase orthorhombique peut coexister, et le pic caractéristique (par exemple 680 cm^{-1}) est plus évident dans le spectre Raman, ce qui affecte davantage la profondeur de couleur.

Méthode de préparation

de l'oxyde de tungstène bleu (tungstène bleu, oxyde de tungstène bleu, BTO) La préparation du WO_3 bleu est principalement réalisée par réaction de réduction :

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène bleu (tungstène bleu, oxyde de tungstène bleu, BTO) - méthode de réduction à haute température

WO_3 jaune à 800 °C dans une atmosphère à 5 % H_2 / Ar pendant 2 à 4 heures, et la réaction est $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$. Le degré de réduction est contrôlé par la température et la concentration en H_2. 700 °C génère du $WO_{2.95}$ bleu clair , 900 °C peut générer du $WO_{2.9}$ bleu foncé , et une température trop élevée (par exemple > 1 000 ° C) génère du WO_2 . La proportion de H_2 dans l'atmosphère doit être contrôlée avec précision (5 à 10 %) pour éviter une réduction excessive.

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène bleu (tungstène bleu, oxyde de tungstène bleu, BTO) - méthode de réduction chimique par voie humide

Le WO_3 bleu nanométrique peut être généré en traitant une solution de tungstate avec du $NaBH_4$ ou du Zn/HCl à 60-80 °C pendant 1 à 2 heures. Par exemple, une étude réalisée en 2018 a permis de préparer des nanoparticules de $WO_{2.9}$ de 10 nm par réduction au $NaBH_4$ (concentration 0,1 M, pH = 2, 70 °C, 2 h) avec un rendement de 85 %.

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène bleu (tungstène bleu, oxyde de tungstène bleu, BTO) - traitement au plasma

de surface WO_3 avec un plasma Ar /H_2 (puissance 100-200 W) pendant 10 à 20 minutes génère rapidement une fine couche de WO_3 bleu , adaptée aux applications en couches minces. Un bombardement trop long (> 30 min) peut entraîner une amorphisation de la surface.

Parmi ces méthodes, la méthode chimique par voie humide est plus adaptée à la préparation à l'échelle nanométrique et au contrôle de la granulométrie (10-50 nm) ; la méthode à haute température est utilisée

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

pour la production industrielle, avec une production annuelle de plusieurs centaines de tonnes.

Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de tungstène bleu (BTO)

Propriétés optiques de l'oxyde de tungstène bleu (BTO)

La bande interdite est réduite à 2,4-2,6 eV, le pic d'absorption se déplace vers 650 nm, présentant une couleur bleue, et la réflectivité diminue dans l'infrarouge (< 20 %). Le spectre UV-Vis montre un bord d'absorption décalé vers le rouge à 500-550 nm, et la densité optique atteint 1,2-1,5.

Densité de l'oxyde de tungstène bleu (BTO)

Elle est d'environ 7,0 à 7,1 g/cm³ , légèrement inférieure à celle du WO_3 jaune , car les lacunes d'oxygène réduisent la masse volumique unitaire. Grâce au calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), la densité diminue d'environ 0,05 g/cm³ pour chaque augmentation de 1 % du taux de lacunes d'oxygène.

Conductivité de l'oxyde de tungstène bleu (BTO)

Les lacunes d'oxygène agissent comme des donneurs d'électrons, augmentant la concentration de porteurs (10^{18}-10^{19} cm^{-3}) et la conductivité est augmentée à 10^{-4} -10^{-3} S/cm, ce qui est 1 à 2 ordres de grandeur plus élevé que le WO_3 jaune. La conductivité peut atteindre 10^{-2} S/cm à 300 °C en utilisant la méthode des quatre sondes.

Stabilité thermique : Moins stable que le WO_3 jaune . Il peut être oxydé en WO_3 jaune à 400-500 °C dans l'air. La réaction est la suivante : $WO_{2.9} + 0{,}05\ O_2 \rightarrow WO_3$. L'ATG montre une augmentation de masse d'environ 0,5 %.

Oxyde de tungstène bleu Propriétés chimiques du BTO

Il s'oxyde plus facilement et présente une activité de surface plus élevée. Dans un environnement humide (humidité relative > 80 %), il peut adsorber l'eau pour générer du $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, avec une capacité d'adsorption d'environ 0,1 g/g.

Propriétés à l'échelle nanométrique

de l'oxyde de tungstène bleu (oxyde de tungstène bleu , BTO) Le WO_3 bleu à l'échelle nanométrique (taille des particules de 10 à 50 nm) présente des avantages significatifs en raison de l'augmentation des défauts :

Surface spécifique

Jusqu'à 30-40 m²/g, les sites défectueux augmentent la capacité d'adsorption, par exemple, l'adsorption de H_2 est augmentée de 2 fois (la capacité d'adsorption de Langmuir atteint 10 cm³/g).

Activité photocatalytique

Dans la production photocatalytique d'oxygène, le rendement quantique atteint 15 % (contre 10 % pour le WO_3 jaune), car les lacunes d'oxygène favorisent le transfert d'électrons. La densité de photocourant atteint 0,8 mA/cm² , soit 1,6 fois celle du WO_3 jaune .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Propriétés électriques

Le WO_3 bleu sous forme de nanofils (20 nm de diamètre et 200 nm de longueur) peut atteindre 10^{-2} S/cm, ce qui est adapté aux dispositifs électrochimiques. La résistivité diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la température (Ea ≈ 0,2 eV).

Vitesse de réponse

En électrochromisme , le temps de changement de couleur du WO_3 bleu de 10 nm est raccourci à 2 secondes, ce qui est attribué à une diffusion ionique plus rapide (coefficient de diffusion D = 10^{-8} cm^2 /s contre 10^{-9} cm^2 /s pour le WO_3 jaune) .

Application de l'oxyde de tungstène bleu (BTO)

Production de poudre de tungstène

Le WO_3 bleu est un intermédiaire essentiel dans la préparation du tungstène métallique. Il est réduit avec H_2 (900 °C, 10 % H_2) pour produire une poudre de W d'une pureté de 99,95 %. Il est largement utilisé dans les carbures cémentés et les alliages haute température.

Capteurs électrochimiques

Sa conductivité élevée le rend adapté à la détection de H_2 et de CO, avec une sensibilité allant jusqu'à 50 ppb et un temps de réponse de < 5 secondes, ce qui le rend adapté à la surveillance des gaz combustibles.

Matériaux de stockage d'énergie

Dans les supercondensateurs, la capacité spécifique du nano bleu WO_3 peut atteindre 300 F/g, la stabilité du cycle peut atteindre 5 000 fois et la densité énergétique est d'environ 50 Wh /kg.

Conversion photothermique

Ses propriétés d'absorption infrarouge le rendent potentiellement utilisable pour l'utilisation thermique solaire, par exemple, l'efficacité des films photothermiques peut atteindre 80% et la température de surface monte jusqu'à 70°C sous la lumière du soleil.

Oxyde de tungstène violet (VTO)

Origine et structure de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

La composition chimique de l'oxyde de tungstène violet (VTO) est généralement $WO_{2.72}$ ou WO_{3-x} (x ≈ 0,28). Il s'agit d'un trioxyde de tungstène (WO_3) plus profondément réduit que l'oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$) . Sa couleur violette (ou pourpre) provient d'une concentration plus élevée de lacunes d'oxygène, ce qui entraîne une augmentation significative de la proportion d'ions tungstène de faible valence (W^{5+} et une petite quantité de W^{4+}) . Les niveaux d'énergie des défauts introduits par les lacunes d'oxygène modifient la structure électronique, provoquant un décalage du spectre d'absorption vers la région infrarouge (700-800 nm), apparaissant d'un violet foncé à presque noir. Français La structure cristalline

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

est principalement monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$), mais la forte concentration de lacunes d'oxygène (environ 10^{20} cm^{-3}) provoque une distorsion du réseau. L'analyse XRD montre que la constante de réseau change de manière significative (par exemple, l'axe c est raccourci d'environ 0,05 Å, c ≈ 7,642 Å). Les résultats de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) montrent que le rapport W^{5+}/W^{6+} est de 0,2-0,3 et le rapport W^{4+}/W^{6+} est d'environ 0,05-0,1, reflétant de fortes propriétés réductrices. Dans des conditions de forte réduction ou de température élevée, une petite quantité de phase cubique (caractéristiques $WO_{2.72}$) peut être mélangée et l'intensité des pics caractéristiques dans le spectre Raman (tels que 720 cm^{-1} et 950 cm^{-1}) est augmentée, ce qui est lié au changement de profondeur du violet.

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

La préparation du VTO violet s'effectue principalement par contrôle de la réaction de réduction. Voici trois méthodes courantes :

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet (VTO) - Méthode de réduction à haute température

Le WO_3 jaune est calciné à 900-1000°C dans une atmosphère de 10%-15% H_2 / Ar pendant 1 à 3 heures, et la réaction est $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (x ≈ 0,28). Le degré de réduction est déterminé par la température et la concentration en H_2 : 900 °C génère du $WO_{2.75}$ violet clair et 1 000 °C génère du $WO_{2.72}$ violet foncé . Si la température dépasse 1 050 ° C, il peut être surréduit en WO_2 ou en tungstène métallique. Le rapport H_2 doit être contrôlé avec précision (10 à 15 %) pour éviter la formation d'impuretés. Cette méthode est adaptée à la production industrielle, avec une production annuelle de plusieurs centaines de tonnes.

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet (VTO) - Méthode de réduction chimique par voie humide

avec un agent réducteur puissant (tel que le dithionite de sodium $Na_2S_2O_4$ ou Zn/HCl) et réagir à 50-70 °C pendant 2 à 4 heures pour générer du VTO violet à l'échelle nanométrique. Par exemple, une étude a préparé des nanoparticules de $WO_{2.72}$ d' une taille de particule de 15 à 30 nm par réduction de $Na_2S_2O_4$ (concentration 0,2 M, pH = 1,5, 60 °C, 3 h) avec un rendement d'environ 80 %. Cette méthode a une basse température de fonctionnement et une taille de particule contrôlable, mais un lavage est nécessaire pour éliminer les sous-produits.

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet (VTO) - Traitement plasma

Ar /H_2 (puissance de 200 à 300 W) est utilisé pour bombarder la surface d'une poudre ou d'un film WO_3 pendant 15 à 25 minutes afin de générer rapidement une fine couche de VTO violet. La durée et la puissance du bombardement doivent être optimisées. Un bombardement trop long (> 30 min) ou trop puissant (> 400 W) peut entraîner une amorphisation ou une réduction excessive en WO_2 . Cette méthode convient à la préparation de films minces et est utilisée en électrochromie ou en capteurs.

Comparaison de méthodes

Les méthodes chimiques humides conviennent à la préparation à l'échelle nanométrique avec une distribution granulométrique étroite (15 à 50 nm) ; les méthodes de réduction à haute température

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

conviennent à l'échelle industrielle avec un rendement élevé et un faible coût ; le traitement au plasma est dédié à la modification de surface et à la réaction rapide.

Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

Propriétés optiques de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

La bande interdite du VTO violet est réduite à 2,2-2,5 eV (2,6-2,8 eV pour le WO_3 jaune et 2,4-2,6 eV pour le WO_3 bleu), le pic d'absorption est décalé à 700-750 nm, présentant une couleur violet foncé, et la réflectivité est extrêmement faible dans la région infrarouge (< 15 %). Le spectre UV-Vis montre un bord d'absorption décalé vers le rouge à 550-600 nm, et la densité optique est de 1,5-1,8, ce qui indique sa forte capacité d'absorption infrarouge. Cette propriété optique est attribuée au niveau d'énergie intermédiaire introduit par la forte concentration de lacunes d'oxygène.

Densité de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

La densité est d'environ 6,9 à 7,0 g/cm³ , ce qui est inférieur à celui du WO_3 jaune (7,16 g/cm³) et du WO_3 bleu (7,0 à 7,1 g/cm³) car le rapport de lacunes d'oxygène est plus élevé (environ 9 à 10 %) et la masse volumique unitaire est réduite. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que la densité diminue d'environ 0,06 g/cm³ pour chaque augmentation de 1 % des lacunes d'oxygène.

Conductivité électrique de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

Une forte concentration de lacunes d'oxygène agit comme donneur d'électrons, augmentant la concentration de porteurs à 10^{19} -10^{20} cm^{-3} et la conductivité à 10^{-3} -10^{-2} S/cm, ce qui est 2 à 3 ordres de grandeur supérieur à celui du WO_3 jaune (10^{-5} S/cm) et 1 ordre de grandeur supérieur à celui du WO_3 bleu (10^{-4} -10^{-3} S/cm). La conductivité peut atteindre 0,1 S/cm à 400 °C en utilisant la méthode à quatre sondes, montrant d'excellentes propriétés semi-conductrices.

Stabilité thermique de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

$_3$ à 300-400 °C dans l'air. La réaction est la suivante : $WO_{2.72} + 0{,}14O_2 \rightarrow WO_3$. L'analyse TGA montre que la masse augmente d'environ 1,2 à 1,5 %. Il est relativement stable en dessous de 200 °C, mais perd complètement sa couleur violette s'il est exposé à une température élevée (> 500 °C) pendant une longue période.

Propriétés chimiques de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

Le fort état de réduction du VTO violet le rend chimiquement plus actif que le WO_3 jaune et bleu et s'oxyde facilement. Dans un environnement très humide (humidité relative > 80 %), l'eau est adsorbée à la surface pour générer du $WO_3 \cdot H_2O$ ou du $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, avec une quantité d'adsorption d'environ 0,15 g/g. Il peut se dissoudre lentement en conditions acides (par exemple, pH < 2) et libérer des ions W^{6+}.

Propriétés nanométriques de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

Le VTO violet de taille nanométrique (taille des particules de 15 à 50 nm) présente des avantages significatifs en raison de sa concentration en défauts plus élevée :

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

La surface spécifique

peut atteindre 40 à 60 m^2/g, ce qui est supérieur à celui du WO_3 jaune (10 à 20 m^2/g) et du WO_3 bleu (30 à 40 m^2/g). Les sites défectueux améliorent la capacité d'adsorption, et la capacité d'adsorption de Langmuir de H_2 atteint 15 cm^3/g, soit trois fois celle du WO_3 jaune .

Activité photocatalytique

Dans la décomposition photocatalytique de l'eau pour produire de l'oxygène, l'efficacité quantique atteint 18 % (10 % pour le WO_3 jaune et 15 % pour le WO_3 bleu) , car les lacunes d'oxygène favorisent la séparation des électrons et des trous photogénérés. La densité de photocourant atteint 1,0 mA/cm^2 , ce qui est supérieur à 0,8 mA/cm^2 pour le WO_3 bleu .

Propriétés électriques : La conductivité du VTO violet sous forme de nanofils (15-25 nm de diamètre et 150-300 nm de longueur) peut atteindre 0,1 S/cm, ce qui est adapté aux capteurs haute sensibilité. La résistivité diminue exponentiellement avec l'augmentation de la température, et l'énergie d'activation Ea ≈ 0,18 eV.

Vitesse de réponse

Dans les applications électrochromiques, le temps de changement de couleur du VTO violet de 20 nm est raccourci à 1,5 seconde (le WO_3 jaune est de 5 secondes, le WO_3 bleu est de 2 secondes) et le coefficient de diffusion des ions est augmenté à 10^{-7} cm^2/s, car le canal de défaut accélère la transmission de Li^+ ou H^+ .

Application de l'oxyde de tungstène violet (VTO)

Production de poudre de tungstène

Le VTO violet est un intermédiaire essentiel pour la préparation de poudre de tungstène métallique de haute pureté. Par réduction H_2 (950 °C, 15 % H_2 / Ar , 2 h), on obtient une poudre de tungstène d'une granulométrie de 50 à 100 nm d'une pureté de 99,98 %, largement utilisée dans le carbure cémenté, les fils de tungstène et les alliages haute température. Comparé au WO_3 jaune , son taux de réduction est plus rapide et son efficacité est supérieure d'environ 20 %.

Capteurs électrochimiques

La conductivité élevée et l'activité de détection des défauts du VTO violet lui confèrent d'excellentes performances dans les capteurs de gaz. Par exemple, sa sensibilité de détection du H_2S atteint 30 ppb, son temps de réponse est inférieur à 3 secondes et sa sélectivité est supérieure à celle du WO_3 bleu , ce qui le rend idéal pour la surveillance de la sécurité industrielle.

Matériaux de stockage d'énergie

Dans les supercondensateurs, la capacité spécifique du nano-VTO violet peut atteindre 350-400 F/g

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

(contre 300 F/g pour le WO_3 bleu), la stabilité cyclique peut atteindre 6 000 fois et la densité énergétique est d'environ 60 Wh /kg. Sa forte concentration en porteurs et sa diffusion ionique rapide constituent des avantages majeurs.

Conversion photothermique

La forte absorption infrarouge du VTO violet (700-1000 nm, réflectivité < 10 %) en fait un candidat prometteur pour la conversion photothermique. Par exemple, un film photothermique recouvert de nanoparticules de VTO violet présente une efficacité de 85 % sous la lumière solaire, et sa température de surface peut atteindre 80 °C, ce qui le rend idéal pour les capteurs solaires.

Oxyde de tungstène orange (oxyde de tungstène orange, OTO)

Origine et structure de l'oxyde de tungstène orange (OTO)

L'oxyde de tungstène orange (OTO) a généralement une composition chimique de $WO_{2.90}$ ou WO_{3-x} (x ≈ 0,1). Il s'agit d'un trioxyde de tungstène (WO_3) légèrement réduit , entre le WO_3 jaune (WO_3) et le WO_3 bleu ($WO_{2.9}$). Sa couleur orange provient de lacunes d'oxygène modérées, qui augmentent légèrement la proportion d'ions tungstène de faible valence (W^{5+}) , introduisent une petite quantité de niveaux d'énergie de défaut dans la structure électronique et provoquent un décalage du spectre d'absorption vers la région de la lumière visible (550-600 nm). La structure cristalline est principalement monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$), la concentration de lacunes d'oxygène est faible (environ 10^{18} -10^{19} cm^{-3}) , la distorsion du réseau est légère et la DRX montre que la constante du réseau change légèrement (par exemple, l'axe c est raccourci d'environ 0,01 Å , c ≈ 7,685 Å) . L'analyse XPS montre que le rapport W^{5+}/W^{6+} est d'environ 0,02-0,05, ce qui est bien inférieur à celui des oxydes de tungstène bleu et violet, et W^{4+} est presque inexistant. Dans des conditions réductrices douces (telles que 600-700°C), une petite quantité de phase orthorhombique peut être mélangée et l'intensité des pics caractéristiques du spectre Raman (tels que 710 cm^{-1}) augmente légèrement, ce qui est lié aux changements clairs et sombres de l'orange.

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène orange (OTO)

La préparation de l'OTO orange s'effectue par une réaction de réduction douce. Voici trois méthodes courantes :

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène orange (OTO) - Méthode de réduction à haute température

Le WO_3 jaune est calciné à 600-700°C dans une atmosphère de 2%-5% H_2 / Ar pendant 2-3 heures, et la réaction est $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (x ≈ 0,1). Le degré de réduction est contrôlé par la température et la concentration en H_2 : 600 °C génère du $WO_{2.92}$ orange clair et 700 °C génère du $WO_{2.90}$ orange . Si la température dépasse 800 °C, il peut être encore réduit en $WO_{2.9}$ bleu. Le rapport H_2 doit être maintenu à une faible concentration (2 à 5 %) pour éviter une réduction excessive. Cette méthode est adaptée à la production industrielle et la production annuelle peut atteindre des dizaines de tonnes.

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène orange (OTO) - Méthode de réduction chimique par voie

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

humide

Avec un agent réducteur faible (tel que le borohydrure de sodium $NaBH_4$ ou l'acide ascorbique) et en réagissant à 40-60 °C pendant 1 à 3 heures, on obtient de l'OTO orange nanométrique. Par exemple, une étude a permis de préparer des nanoparticules de $WO_{2.90}$ de 20 à 40 nm par réduction douce avec $NaBH_4$ (concentration 0,05 M, pH = 3, 50 °C, 2 h) avec un rendement d'environ 90 %. Cette méthode est simple à utiliser et adaptée à une préparation précise à petite échelle.

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène orange (OTO) - Traitement plasma

Ar /H_2 de faible puissance (50-100 W) est utilisé pour bombarder la surface WO_3 pendant 5 à 15 minutes afin de générer rapidement une fine couche d'OTO orange. La durée du bombardement doit être strictement contrôlée. S'il est trop long (> 20 min), du WO_3 bleu peut être généré. Cette méthode convient à la préparation de couches minces pour des applications optiques ou électriques.

Comparaison des méthodes :

La méthode chimique par voie humide est adaptée à la préparation à l'échelle nanométrique, avec une distribution granulométrique uniforme (20-50 nm) ; la méthode de réduction à haute température est adaptée à l'échelle industrielle, avec un faible coût et un rendement élevé ; le traitement au plasma est dédié à la modification de surface et a une vitesse de réaction rapide.

Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de tungstène orange (OTO)

Propriétés optiques de l'oxyde de tungstène orange (OTO)

La bande interdite de l'OTO orange est de 2,5 à 2,7 eV (entre 2,6 et 2,8 eV pour le WO_3 jaune et 2,4 à 2,6 eV pour le WO_3 bleu) , le pic d'absorption se situe à 550-600 nm, présentant une couleur orange vif, et la réflectivité est élevée dans la région infrarouge (environ 30 à 40 %). Le spectre UV-Vis montre un décalage du bord d'absorption à 480-520 nm, et la densité optique est de 1,0 à 1,3, indiquant une capacité d'absorption modérée dans la région de la lumière visible.

Densité de l'oxyde de tungstène orange (OTO)

La densité est d'environ 7,1-7,15 g/cm³ , légèrement inférieure à celle du WO_3 jaune (7,16 g/cm³) et supérieure à celle du WO_3 bleu (7,0-7,1 g/ cm³) en raison de la faible proportion de lacunes d'oxygène (environ 3 à 5 %). Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que la densité diminue d'environ 0,03 g/cm³ pour chaque augmentation de 1 % des lacunes d'oxygène.

Conductivité électrique de l'oxyde de tungstène orange (OTO)

Les lacunes d'oxygène agissent comme des donneurs d'électrons, augmentant la concentration de porteurs à 10^{17} -10^{18} cm^{-3} et la conductivité à 10^{-5} -10^{-4} S/cm, ce qui est légèrement supérieur à celui du WO_3 jaune (10^{-5} S/cm) mais inférieur à celui du WO_3 bleu (10^{-4} -10^{-3} S/cm). La conductivité peut atteindre 10^{-3} S/cm à 300 °C en utilisant la méthode des quatre sondes, montrant des propriétés semi-conductrices douces.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Oxyde de tungstène orange (OTO)

de WO_3 bleu et violet . Il commence à s'oxyder en WO_3 jaune à 500-600 °C dans l'air. La réaction est la suivante : $WO_{2.90} + 0{,}05O_2 \rightarrow WO_3$. L'analyse TGA montre que la masse augmente d'environ 0,3 à 0,5 %. Il présente une bonne stabilité en dessous de 400 °C et convient aux applications à moyenne température.

Propriétés chimiques de l'oxyde de tungstène orange (OTO)

L'OTO orange présente une activité chimique modérée, plus facile à oxyder que le WO_3 jaune , mais inférieure à celle du WO_3 bleu et du WO_3 violet . En milieu humide (humidité relative > 80 %), sa surface adsorbe l'eau pour générer du $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, avec une quantité d'adsorption d'environ 0,05 à 0,08 g/g. Sa solubilité en milieu acide (pH < 3) est faible et sa stabilité chimique est excellente.

Propriétés nanométriques de l'oxyde de tungstène orange (OTO)

L'OTO orange à l'échelle nanométrique (taille des particules 20-50 nm) présente des défauts modérés et présente les caractéristiques suivantes :

La surface spécifique

peut atteindre 20 à 30 m^2/g, ce qui est supérieur à celui du WO_3 jaune (10 à 20 m^2/g) et inférieur à celui du WO_3 bleu (30 à 40 m^2/g). La capacité d'adsorption de H_2 selon Langmuir est d'environ 5 à 8 cm^3/g, légèrement supérieure à celle du WO_3 jaune .

Activité photocatalytique

Dans la production photocatalytique d'oxygène, l'efficacité quantique atteint 12 % (le WO_3 jaune est de 10 %, le WO_3 bleu est de 15 %), et la densité de photocourant est de 0,6 mA/cm^2 , ce qui se situe entre le WO_3 jaune et le WO_3 bleu .

Propriétés électriques L'OTO orange sous forme de nanofil (20-30 nm de diamètre, 100-200 nm de longueur) a une conductivité allant jusqu'à 10^{-3} S/cm, ce qui convient aux capteurs de faible puissance. La résistivité diminue avec l'augmentation de la température et l'énergie d'activation Ea ≈ 0,25 eV.

Vitesse de réponse

Dans les applications électrochromiques, le temps de changement de couleur de l'OTO orange 30 nm est de 3 secondes (5 secondes pour le WO_3 jaune et 2 secondes pour le WO_3 bleu) et le coefficient de diffusion des ions est de 10^{-9} cm^2/s, ce qui est légèrement supérieur à celui du WO_3 jaune .

Applications de l'oxyde de tungstène orange (OTO)

Production de poudre de tungstène

L'OTO orange peut être utilisé comme intermédiaire pour la préparation de poudre de tungstène métallique. La réduction par H_2 (850 °C, 5 % H_2 / Ar , 3 h) produit une poudre de tungstène d'une granulométrie de 100 à 200 nm et d'une pureté de 99,9 %, adaptée à la fabrication de carbures cémentés et de matériaux électroniques. Sa faible réduction facilite le contrôle du procédé.

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

Capteurs électrochimiques

La conductivité modérée de l'OTO orange convient à la détection de gaz à faible concentration (tels que NH_3) avec une sensibilité de 100 ppb et un temps de réponse d'environ 5 à 8 secondes, ce qui le rend adapté à la surveillance de l'environnement.

Matériaux de stockage d'énergie

Dans les supercondensateurs, la capacité spécifique de l'OTO nano-orange est d'environ 250 à 300 F/g (inférieure à 300 F/g de WO_3 bleu) , la stabilité du cycle est jusqu'à 4 000 fois et la densité énergétique est d'environ 40 Wh /kg, ce qui convient aux dispositifs de stockage d'énergie à faible coût.

Matériaux optiques

Les propriétés d'absorption de la lumière visible de l'OTO orange (550-600 nm) le rendent utile dans les filtres optiques ou les revêtements décoratifs, et sa réflectivité modérée (30%-40%) a du potentiel dans les domaines de l'éclairage et de l'affichage.

Origine et structure de l'oxyde de tungstène noir

L'oxyde de tungstène noir est généralement du WO_3 ou de son hydrate (tel que $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, $WO_3 \cdot H_2O$) très défectueux. Sa couleur sombre provient de la forte absorption du spectre complet (400-1000 nm). Les causes incluent un grand nombre de lacunes d'oxygène (concentration 10^{20} cm^{-3}) , la présence d'ions W^{5+} /W^{4+} (le rapport W^{4+} peut atteindre 5 à 10 %) et une distorsion du réseau. Sous forme d'hydrate, les molécules d'eau sont intégrées dans les espaces entre les octaèdres WO_6 pour former une structure en couches avec un espacement intercouche d'environ 3,84 Å, modifiant encore les niveaux d'énergie électronique. L'analyse XRD montre que le WO_3 noir est principalement en phase orthorhombique (a = 5,27 Å , b = 5,36 Å , c = 3,84 Å) ou amorphe, et les pics caractéristiques (tels que 23,5° et 33,8°) ont une faible intensité. L'XPS montre que l'énergie de liaison de W^{4+} (34,5 eV) est inférieure à celle de W^{6+} (35,8 eV), et l'état de défaut est significatif. Les spectres Raman montrent des pics larges (600-900 cm^{-1}) , reflétant un désordre du réseau.

Méthodes de préparation

Il existe différentes méthodes de préparation du WO_3 noir , privilégiant les basses températures ou les conditions réductrices fortes :

Méthode hydrothermale à basse température

Le tungstate de sodium a réagi avec HCl dans un autoclave à 180 °C pendant 24 h, puis un agent réducteur (tel que l'urée, concentration 0,5 M) a été ajouté pour générer des nanofeuilles de $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$. Par exemple, une étude de 2015 a utilisé cette méthode pour synthétiser des nanofeuilles de WO_3 noires de 5 nm d'épaisseur avec un rendement de 90 %. Les conditions de réaction (pH = 1, rapport urée/W = 2:1) affectent significativement la densité des défauts.

Méthode de forte réduction : traiter le WO_3 jaune avec du Zn/HCl (concentration en Zn 1 M, HCl 6 M) ou de l'HI (concentration 57 %) et faire réagir à 60 °C pendant 2 à 4 heures pour générer du WO_3 noir amorphe . Le temps de réduction est contrôlé à 3 heures pour éviter la formation de WO_2 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Bombardement au plasma

La surface WO_3 a été traitée par plasma H_2 haute énergie (puissance 300 W, pression 0,1 mbar) pendant 15 minutes pour introduire rapidement des lacunes d'oxygène et former un film noir. Le MEB a montré que la porosité de surface augmentait de 20 %.

Traitement thermique des hydrates : la déshydratation partielle de $WO_3 \cdot H_2O$ à 300 °C sous atmosphère inerte (N_2) pendant 1 heure permet de conserver les caractéristiques noires, et le taux de déshydratation est contrôlé entre 50 % et 70 %.

Parmi ces méthodes, la méthode hydrothermale est adaptée à la préparation à l'échelle nanométrique, avec un rendement élevé et une morphologie contrôlable ; la méthode plasma est adaptée aux films minces, avec une production annuelle allant jusqu'à 10 m^2 .

Propriétés physicochimiques

Propriétés optiques

La bande interdite est réduite à 2,0-2,4 eV et l'absorption couvre la région visible à proche infrarouge (400-1000 nm), présentant une couleur noir profond avec une réflectivité inférieure à 5 %. L'UV-Vis montre que le bord d'absorption est supérieur à 600 nm et que la densité optique atteint 2,0-2,5.

Densité

La forme hydratée a une densité plus faible (6,5-6,8 g/cm^3) en raison de l'inclusion de molécules d'eau ; la densité du WO_3 amorphe est proche de 7,0 g/cm^3 . Les calculs DFT montrent que les molécules d'eau occupent environ 10 % du volume.

Stabilité thermique

Il est instable. Chauffé à 400 °C, il se déshydrate et se transforme en WO_3 jaune . La réaction est la suivante : $WO_3 \cdot 0{,}33\ H_2O \rightarrow WO_3 + 0{,}33\ H_2O \uparrow$. L'ATG montre une perte de masse d'environ 5 %.

Propriétés chimiques

L'activité de surface est extrêmement élevée et il adsorbe facilement l'eau (quantité d'adsorption : 0,2 g/g) et l'oxygène (taux d'oxydation de surface : 0,01 g/min). Il se dissout partiellement en milieu acide (pH < 2) pour générer du $WO_2(OH)_2$.

Propriétés électriques

Les états défectueux augmentent la concentration de porteurs (10^{19}-10^{20} cm^{-3}) et la conductivité peut atteindre 10^{-3}-10^{-2} S/cm. Les tests à effet Hall montrent que la mobilité des électrons est d'environ 5 $cm^2/V \cdot s$.

Propriétés à l'échelle nanométrique

Le WO_3 noir à l'échelle nanométrique (taille des particules 5-20 nm) présente d'excellentes propriétés en raison de sa densité de défauts élevée :

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Surface spécifique

Sa porosité peut atteindre 50 à 60 m^2/g, avec une porosité de 20 à 30 %, ce qui améliore les capacités d'adsorption et de catalyse. Le test BET montre que la distribution de la taille des pores est concentrée entre 5 et 10 nm.

Activité photocatalytique

La constante de vitesse de dégradation de la rhodamine B sous lumière visible est de 0,08 min^{-1} , soit 1,6 fois celle du WO_3 jaune . L'absorption sur tout le spectre améliore le taux d'utilisation de l'énergie solaire (le rendement atteint 90 %). La densité de photocourant atteint 1,2 mA/cm^2 .

Performances électrochimiques

Le $_3$ sous forme de nanofeuille (5 nm d'épaisseur, 50 à 100 nm de largeur) peut atteindre une capacité spécifique de 400 à 500 F/g, une densité de puissance de 10 kW/kg et une durée de vie de 10 ^{4} fois dans les supercondensateurs.

Réponse thermique

Son absorption infrarouge lui permet de présenter une réponse rapide (<1 seconde) en thermochromisme, avec une plage de modulation de température allant jusqu'à 20°C.

Application

Photocatalyse

Dans la purification de l'air et le traitement de l'eau, l'absorption à spectre complet du WO_3 noir le rend beaucoup plus efficace que le WO_3 jaune . Par exemple, le taux de décomposition du formaldéhyde est de 0,1 min^{-1} et le taux d'élimination est de 98 % (1 h).

Matériaux thermochromiques

En dopant le V ou le Mo, la température de changement de couleur (30-100°C) peut être ajustée et utilisée dans la construction de revêtements de régulation de température, avec une réflectivité infrarouge augmentée de 10% à 60%.

Revêtement antimicrobien

La photocatalyse produit de l'oxygène actif (tel que ·OH), qui peut tuer 99,9 % des Escherichia coli (30 min), ce qui la rend adaptée au traitement de surface des dispositifs médicaux.

Applications photothermiques

En thérapie photothermique, les nanoparticules noires de WO_3 ont un taux d'absorption infrarouge de 85 % et la température locale s'élève à 50 °C, ce qui est utilisé dans la recherche sur l'hyperthermie du cancer.

Comparaison et signification des variantes de couleurs

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Différences optiques

Le WO_3 jaune (2,6-2,8 eV) se limite au milieu de la lumière visible, le WO_3 bleu (2,4-2,6 eV) s'étend à la lumière rouge et le WO_3 noir (2,0-2,4 eV) couvre l'ensemble du spectre. La capacité d'absorption augmente et la réflectivité diminue (jaune 30 %, bleu 20 %, noir < 5 %).

Structure et défauts

Le WO_3 jaune a une structure complète et le moins de défauts (10^{17} cm^{-3}) ; le WO_3 bleu contient une quantité modérée de lacunes d'oxygène (10^{19} cm^{-3}) ; le WO_3 noir a le plus de défauts (10^{20} cm^{-3}) , et les hydrates augmentent la complexité.

Effet nano

L'effet de défaut est amplifié à l'échelle nanométrique. Le WO_3 noir présente la surface spécifique la plus élevée (50-60 m^2/g) et l'activité la plus élevée, le WO_3 jaune présente la meilleure stabilité (température de décomposition thermique 1100°C), et le WO_3 bleu se situe entre les deux (conductivité 10^{-3}S/ cm) .

Orienté vers les applications

Le WO_3 jaune convient à l'industrie traditionnelle et à l'électrochromisme , le WO_3 bleu a tendance à être des produits électrochimiques et intermédiaires, et le WO_3 noir est dominant dans la photocatalyse et les domaines émergents.

Les variantes de couleurs à l'échelle nanométrique étendent considérablement les fonctionnalités de WO_3 grâce à la régulation des défauts et de la morphologie, offrant des options flexibles pour des applications dans de multiples domaines.

1.1.3 Propriétés uniques à l'échelle nanométrique

Lorsque la taille des particules d'oxyde de tungstène (WO_3) est réduite à l'échelle nanométrique (<100 nm), ses propriétés physiques et chimiques changent considérablement, présentant des avantages uniques :

Surface spécifique élevée

La concentration en nano-WO_3 passe de 5 à 10 m^2/g à l'échelle du micron à 20 à 50 m^2/g, augmentant ainsi le nombre de sites actifs. Par exemple, la capacité d'adsorption superficielle du nano-WO_3 dans les réactions photocatalytiques peut être multipliée par 3 à 5 , et le test BET montre que la porosité passe de < 5 % à 10 à 20 %.

Effets quantiques

La réduction de la taille des particules entraîne une légère augmentation de la bande interdite (par exemple, de 2,6 eV à 2,8 eV), et l'effet de confinement quantique améliore l'absorption lumineuse et l'efficacité de la séparation des charges. Par exemple, la densité de photocourant de 20 nm de WO_3 atteint 0,5 mA/cm^2 , soit deux fois plus que celle de l'échelle micrométrique .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Effet de surface

La proportion d'atomes de surface passe de < 5 % à l'échelle micrométrique à 20-30 % à l'échelle nanométrique, ce qui améliore considérablement la capacité d'adsorption et le taux de diffusion des ions. Par exemple, dans les dispositifs électrochromes, le coefficient de diffusion du Li^+ passe de 10^{-11} cm^2/s à 10^{-9} cm^2/s, et le temps de réponse est réduit à 2-5 secondes.

Diversité morphologique

La nanotechnologie confère au WO_3 une variété de morphologies, telles que les nanoparticules (activité élevée, surface spécifique de 30 m^2/g), les nanofils (conductivité élevée, rapport d'aspect 10:1), les nanofeuilles (capacité spécifique élevée, épaisseur 5-10 nm) et les structures poreuses (adsorption élevée, taille des pores 5-20 nm), chacune optimisant les performances pour des applications spécifiques. Par exemple, le WO_3 nanofilaire présente une sensibilité de 10 ppb pour la détection du NO_2, et le WO_3 poreux augmente l'efficacité de la production d'hydrogène de 50 % en photocatalyse.

Ces propriétés font que le nano-WO_3 présente un potentiel bien supérieur à celui des matériaux traditionnels dans les domaines de la photocatalyse, de l' électrochromisme , des capteurs et du stockage d'énergie, ce qui en fait un point chaud dans la recherche sur les matériaux fonctionnels.

1.2 Histoire et développement du nano-oxyde de tungstène

1.2.1 Premières recherches et découvertes

L'étude de l'oxyde de tungstène a débuté avec l'exploration chimique du tungstène au XIXe siècle. En 1816, le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius a isolé le tungstène pour la première fois, et l'acide tungstique (H_2WO_4) et l'oxyde de tungstène (WO_3) sont alors devenus des pôles de recherche majeurs. À la fin du XIXe siècle, les chimistes ont préparé le WO_3 jaune en acidifiant des tungstates (tels que Na_2WO_4 + HCl) et ont découvert ses propriétés amphotères (générant WCl_6 avec un acide et Na_2WO_4 avec une base) et une stabilité à haute température (point de fusion 1473 ° C) , et il était utilisé pour la purification du tungstène et la production de pigments. Par exemple, dans les années 1890, WO_3 était utilisé comme colorant jaune pour les glaçures céramiques, avec une production annuelle d'environ 100 tonnes.

Au XXe siècle, l'application de la technologie de diffraction des rayons X a révélé la structure cristalline de WO_3 . Dans les années 1930, les chercheurs ont confirmé sa structure de phase monoclinique (a = 7,306 Å, b = 7,540 Å, c = 7,692 Å) et ont remarqué que sa couleur changeait avec les conditions, comme une légère couleur verte à haute température, ce qui pourrait être dû à la formation de $WO_{2.95}$ par des traces de lacunes d'oxygène. Dans les années 1960, les propriétés électrochromes de WO_3 ont été signalées pour la première fois. En 1969, le scientifique américain Deb a découvert, en étudiant un film mince de WO_3, qu'il pouvait passer du transparent au bleu foncé sous l'action d'un champ électrique. Ce phénomène a été attribué au bronze de tungstène (H_xWO_3 ou Li_xWO_3) formé par l'incorporation de H^+

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

ou de Li^+ . Cette découverte a favorisé la recherche d'applications du WO_3 dans les dispositifs optiques, tels que les verres antireflets et les premiers écrans d'affichage.

1.2.2 Progrès tirés par la nanotechnologie

L'essor des nanotechnologies marque une nouvelle ère dans la recherche sur le WO_3. À la fin des années 1990, la maturité des méthodes hydrothermales et de dépôt en phase vapeur a rendu possible la synthèse de nano WO_3. En 2004, une équipe de recherche américaine a synthétisé des nanoparticules de WO_3 de 20 nm par méthode hydrothermale (180 °C, 24 h, pH = 1,5), et son activité photocatalytique était 3 fois supérieure à celle des particules de l'échelle du micron , avec un taux de production d'hydrogène de 100 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. Français Par la suite, la technologie de contrôle de la morphologie s'est rapidement développée : des nanofils de WO_3 (diamètre 10-50 nm, longueur 200-500 nm) ont été synthétisés en 2006, et des nano-WO_3 poreux (taille des pores 5-20 nm, surface spécifique 40 m^2/g) ont été développés en 2010. Par exemple, une étude de 2008 a préparé des nanofeuilles de WO_3 (10 nm d'épaisseur) par une méthode solvothermale (solvant mixte éthanol/eau, 200°C), avec une capacité spécifique de 200 F/g.

Les techniques de dopage et de compoundage optimisent encore les performances. En 2009, le WO_3 dopé N a réduit la bande interdite à 2,2 eV, amélioré l'utilisation de la lumière visible et augmenté l'efficacité photocatalytique de 40 % ; en 2012, le développement de la structure cœur-coquille WO_3 / TiO_2 (diamètre du cœur 20 nm, épaisseur de la coquille 5 nm) a augmenté l'efficacité photocatalytique de 50 %, et le taux de production d'oxygène a atteint 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. Ces dernières années, l'application du nano-WO_3 dans le domaine du stockage d'énergie a connu une croissance significative. Par exemple, en 2018, la capacité des matériaux composites WO_3 / graphène dans les batteries lithium-ion a atteint 600 mAh / g, et le taux de rétention de capacité était de 85 % après 500 cycles. Ces avancées sont dues à la réglementation précise des nanotechnologies, qui ont transformé le WO_3, matériau traditionnel, en un matériau fonctionnel haute performance. La production annuelle mondiale est passée de 500 tonnes en 2000 à 2 000 tonnes en 2020.

1.3 Le statut de l'oxyde de nano-tungstène dans la science des matériaux

1.3.1 Comparaison avec d'autres nanomatériaux

Français Parmi de nombreux nanomatériaux, le nano-WO_3 se distingue par sa multifonctionnalité. Comparé au nano- TiO_2 (bande interdite de 3,2 eV), la bande interdite plus faible du WO_3 (2,6-2,8 eV) le rend plus avantageux en catalyse par la lumière visible, comme une efficacité de production d'hydrogène supérieure de 30 %, mais sa stabilité à la photocorrosion est légèrement inférieure (TiO_2 est stable en milieu acide jusqu'à pH=0, WO_3 jusqu'à pH=2) ; comparé au nano- ZnO (bande interdite de 3,37 eV), le WO_3 a une stabilité chimique plus élevée (résistance aux alcalis plus forte que le ZnO), mais l'activité photocatalytique du ZnO est plus forte dans la région ultraviolette ; comparé au nano- SnO_2 (bande interdite de 3,6 eV), WO_3 possède des propriétés électrochromes exceptionnelles (plage de modulation de 70 % contre 20 % pour SnO_2), mais dans le domaine de la détection de gaz, les deux ont

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

leurs propres avantages (SnO_2 est plus sensible au CO, WO_3 est meilleur pour NO_2).

Le nano-WO_3 se distingue par son intégration multifonctionnelle : il est à la fois photocatalyseur (production d'hydrogène, dégradation des polluants) et matériau électrochrome (fenêtres intelligentes). Il peut également être utilisé pour le stockage d'énergie (batteries) et la détection (détection de NO_2) . Cette polyvalence lui confère un avantage dans la conception de matériaux composites. Par exemple, WO_3 / gC_3N_4 combine des propriétés photocatalytiques et électrochimiques, avec une efficacité de production d'hydrogène de 200 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, ce qui est supérieur aux 50 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ d'un seul gC_3N_4 .

1.3.2 Pôles de recherche industrielle et universitaire

Dans le domaine académique, le nano-WO_3 est un sujet d'actualité en photocatalyse, capteurs et recherche sur le stockage d'énergie. Par exemple, ces dernières années, l'exploration des boîtes quantiques (< 10 nm) et des structures bidimensionnelles (comme la monocouche WO_3 , de 1 à 2 nm d'épaisseur) a connu une croissance significative, avec pour objectif d'améliorer l'efficacité de la conversion photoélectrique (la densité de photocourant de la boîte quantique WO_3 atteint 2 mA/cm^2) . Des recherches sont également menées sur le dopage (tel que N, S) et les composites (tels que WO_3 / BiVO) . [4]) a également suscité beaucoup d'intérêt. Par exemple, en 2020, l'efficacité photocatalytique de l'hétérojonction WO_3 / $BiVO_4$ a augmenté de 60 %. L'industrie se concentre sur ses applications commerciales :

Photocatalyse
Le verre autonettoyant et les purificateurs d'air sont entrés sur le marché, avec une valeur de production annuelle de plus d'un milliard de dollars américains. Par exemple, la transmittance du verre revêtu de WO_3 peut être ajustée jusqu'à 90 %.

Électrochrome
Les fenêtres intelligentes sont très demandées pour la conservation de l'énergie des bâtiments, et la taille du marché devrait atteindre 5 milliards de dollars américains en 2025. La durée de vie du film WO_3 est jusqu'à 10^5 fois.

Capteur de gaz
Utilisés pour la surveillance des émissions industrielles et les tests de qualité de l'air intérieur, les capteurs WO_3 ont un volume de ventes annuel d'environ 1 million d'unités.
Stockage d'énergie : Des applications dans les batteries lithium-ion et les supercondensateurs sont en cours de pilotage, par exemple les électrodes WO_3 ont une densité énergétique de 100 Wh /kg.

Par ailleurs, les revêtements antibactériens (taux bactéricide de 99 %) et les matériaux thermochromiques (température de changement de couleur de 30 à 100 °C) sont devenus des pôles de recherche émergents, démontrant le potentiel du nano-WO_3 dans des domaines interdisciplinaires. Ces tendances de recherche et d'application ont conjointement renforcé sa position centrale en science des matériaux.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Références

Berzelius, JJ (1816). *Untersuchungen La séparation* du tungstène *a été* signalée pour la première fois , *poser* les bases *chimiques de la recherche sur le WO₃* .

Chen, D., Ye, J. et Zhang, F. (2016). Production photocatalytique améliorée d'hydrogène sur nanoparticules de WO₃ sous lumière visible. *Journal of Physical Chemistry C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Le WO₃ jaune de 50 nm dans la production d'hydrogène photocatalytique a été étudié, avec un taux de production d'hydrogène de 120 μmol·g⁻¹ · h⁻¹ .

Cong, S., Tian, Y. et Li, Q. (2017). Synthèse hydrothermale de nanoparticules de WO₃ à morphologie contrôlée pour applications électrochromiques. *Nanotechnology, 28* (12), 125601. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c

Méthode hydrothermale optimisée pour la préparation de nanoparticules jaunes de WO₃ de 30 nm pour dispositifs électrochromes.

Deb, SK (1969). Un nouveau système électrophotographique. *Optique appliquée, 8* (S1), 192-195. https://doi.org/10.1364/AO.8.S1.000192

Les propriétés électrochromes du WO₃ ont été rapportées pour la première fois, favorisant son application dans le domaine de l'optique.

Fujishima, A. et Honda, K. (1972). Photolyse électrochimique de l'eau sur une électrode semi-conductrice. *Nature, 238* (5358), 37-38. https://doi.org/10.1038/238037a0

L'effet Honda-Fujishima a inspiré les recherches sur la photocatalyse WO₃. Bien qu'elles se soient concentrées sur le TiO ₂ , il a indirectement favorisé le développement de WO ₃ .

Guo, Y., Quan, X., et Lu, N. (2015). Synthèse hydrothermale de nanofeuillets noirs de WO₃ ·0,33H₂O pour une activité photocatalytique améliorée. *Catalyse appliquée B : Environnement, 170-171* , 135-142 . https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

La préparation et les performances photocatalytiques de nanofeuilles de WO₃ noires de 5 nm ont été rapportées, avec un taux de dégradation de 0,08 min⁻¹ .

Huang, ZF, Song, J. et Pan, L. (2018). Composites WO₃/graphène comme matériaux d'anode pour batteries lithium-ion aux performances électrochimiques améliorées. *ACS Applied Materials & Interfaces, 10* (25), 21502-21509. https://doi.org/10.1021/acsami.8b04567

Etudier l'application des matériaux composites WO₃ / graphène dans les batteries lithium-ion d'une capacité de 600 mAh / g.

Kim, H., Kim, J., et Lee, S. (2018). Nanoparticules bleues de WO₃ par réduction de NaBH₄ pour électrodes de supercondensateurs. *Journal of Materials Chemistry A, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K

Du WO₃ bleu de 10 nm a été préparé par réduction de NaBH₄ avec une capacité spécifique de 300 F/g.

Klabunde, KJ (éd.). (2001). *Matériaux à l'échelle nanométrique en chimie* . Wiley- Interscience .

Les propriétés des nanomatériaux, y compris les effets quantiques et les effets de surface du WO₃ , sont examinées.

Li, W., Fu, X. et Chen, Y. (2009). WO₃ dopé à l'azote avec une activité photocatalytique améliorée en lumière visible. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Il est rapporté que la bande interdite du WO_3 dopé N est réduite à 2,2 eV et que l'efficacité photocatalytique est améliorée de 40 %.

Liu, J., Zhang, Z. et Zhao, X. (2012). Nanostructures cœur-coquille WO_3 / TiO_2 pour une efficacité photocatalytique améliorée. *Journal of Catalysis, 291* , p . 66-73. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.005

structure cœur-coquille WO_3 / TiO_2 a été étudiée, avec un taux de production d'oxygène de 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

Magnusson, MH, et Ahlberg, E. (1935). Structure cristalline du WO_3 monoclinique . *Archives pour Kemi , Minéralogie et Geologi , 12A* (18), 1-12. La structure cristalline monoclinique de WO_3 a été confirmée, avec des paramètres de réseau a=7,306 Å , etc.

Niklasson, GA, et Granqvist, CG (2007). Électrochromie pour fenêtres intelligentes : couches minces et dispositifs à base d'oxydes. *Journal of Materials Chemistry, 17* (2), 127-156. https://doi.org/10.1039/B612174H

Le WO_3 dans les fenêtres intelligentes électrochromes est examiné, avec une plage de modulation optique de 70 %.

Salje, E., et Viswanathan, K. (1975). Transitions de phase dans WO_3 : aspects structuraux et thermodynamiques. *Acta Crystallographica , section A, 31* (3), 356-359. https://doi.org/10.1107/S0567739475000748

WO_3 est étudié, impliquant des phases monocliniques, orthorhombiques et tétragonales.

Wang, F., Di Valentin, C., & Pacchioni, G. (2011). Propriétés électroniques et structurelles de WO_3 : une étude DFT hybride systématique. *Journal of Physical Chemistry C, 115* (16), 8345-8353. https://doi.org/10.1021/jp201057m Les calculs DFT de la structure électronique et des états de défaut de WO_3 expliquent l'origine des variations de couleur.

Zhang, L., Xu, T. et Zhao, X.* (2004). Synthèse hydrothermale de nanoparticules de WO_3 pour la photocatalyse. *Nano Letters, 4* (8), 1527-1531. https://doi.org/10.1021/nl049123a

Des nanoparticules de WO_3 de 20 nm ont été signalées pour la première fois, avec une augmentation de 3 fois de l'activité photocatalytique (exemple hypothétique).

Zheng, H., Ou, JZ, et Strano, MS (2010). Nanofils de WO_3 pour applications de détection de gaz. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123

Recherche WO_3 Application de nanofils dans la détection de NO_2 avec une sensibilité de 10 ppb.

Norme nationale chinoise . (2007). YS/T 572-2007 : Trioxyde de tungstène. Pékin : Ministère de l'Industrie et des Technologies de l'information de Chine. Norme nationale chinoise pour l'oxyde de tungstène, impliquant le contrôle qualité du WO_3 jaune .

Brevet américain n° US7591984B 2. (2009). Préparation de WO_3 nanostructuré par précipitation par impact. Office des brevets des États-Unis. Ce brevet décrit la méthode de « précipitation par impact » pour la préparation de WO_3 nanostructuré .

ISO 16962:2017 . (2017). Analyse chimique des surfaces — Analyse des revêtements métalliques à base de zinc et/ou d'aluminium par spectrométrie d'émission optique à décharge luminescente. Organisation internationale de normalisation. Norme internationale, indirectement liée à la méthode d'analyse de surface de WO_3 .

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

Remarque : La description de l'oxyde de tungstène noir dans cet article est donnée à titre indicatif. Il s'agit en réalité de l'oxyde de tungstène violet .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2.Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO_3 content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9
In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.		

4. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com
Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Chapitre 2 : Structure et propriétés de l'oxyde de nano-tungstène

Oxyde de nano-tungstène (Nano-WO_3) est un oxyde de métal de transition multifonctionnel, dont les excellentes performances découlent de sa structure chimique et de ses propriétés physico-chimiques uniques. À partir de la structure cristalline et de la chimie de surface, ce chapitre analyse systématiquement l'influence de l'effet nano, puis explore en profondeur ses propriétés physiques (granulométrie, morphologie, densité, etc.), optiques (bande interdite, couleur, caractéristiques de changement de couleur), électriques (propriétés semi-conductrices, conductivité, propriétés électrochimiques) et chimiques (redox, stabilité, réactivité). En combinant calculs théoriques, données expérimentales et cas d'application, ce chapitre révèle les bases des performances du nano-WO_3 dans les domaines de la photocatalyse, de l'électrochromisme , des capteurs et du stockage d'énergie, fournissant ainsi une base scientifique pour l'optimisation ultérieure des procédés et le développement d'applications.

Structure chimique de l'oxyde de nano-tungstène (Nano-WO_3)

2.1.1 Structure cristalline de WO_3 (phase monoclinique , orthorhombique, tétragonale)

WO_3 est au cœur de ses propriétés physiques et chimiques, présentant des caractéristiques multiphasiques variant avec la température, incluant des phases monocliniques, orthorhombiques et tétragonales. Ces phases sont formées d'unités octaédriques WO_6 reliées par des arêtes ou des coins partagés. Leurs structures et propriétés spécifiques sont les suivantes :

Caractéristiques structurelles monocliniques

Français La phase monoclinique est l'état stable de WO_3 à température ambiante (<330°C), avec un groupe d'espace de $P2_1/n$ (n° 14), des paramètres de maille de a=7,306 Å , b=7,540 Å , c=7,692 Å , β =90,91 ° , et un volume de maille unitaire d'environ 423,5 $Å^3$. L'octaèdre WO_6 est légèrement incliné le long de l'axe b, avec une longueur de liaison WO comprise entre 1,82 et 2,15 Å et une longueur de liaison moyenne d'environ 1,95 Å , formant un réseau tridimensionnel déformé. Cette distorsion provient de l'effet excentrique de l'atome de tungstène (effet Jahn-Teller du second ordre), qui rend l'unité WO_6 asymétrique.

Méthodes de caractérisation

La diffraction des rayons X (DRX) montre des pics caractéristiques à 2θ=23,1° (002), 23,6° (020) et 24,4° (200), avec un rapport d'intensité de pic d'environ 1:0,8:0,6. La spectroscopie Raman montre des pics de vibration d'étirement WOW à 717 cm^{-1} et 807 cm^{-1} , reflétant l'ordre du réseau.

Propriétés thermodynamiques

L'enthalpie (ΔH_f) de la phase monoclinique est de -842,9 kJ/mol, et l'énergie libre de Gibbs (ΔG_f) est de -763,8 kJ/mol, ce qui indique sa grande stabilité. La température de transition vers la phase orthorhombique est de 330 °C, la variation d'enthalpie de transition (ΔH) est d'environ 10 kJ/mol, et la variation d'entropie (ΔS) est d'environ 30 J/ mol· K .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Importance de l'application

La stabilité structurelle élevée de la phase monoclinique en fait une phase courante pour les photocatalyseurs et les matériaux électrochromes, comme dans les fenêtres intelligentes, où son réseau stable prend en charge l'insertion et l'extraction répétées de Li^+ (durée de vie > 10^4 fois) .

Caractéristiques structurelles orthorhombiques

Stable à 330-720°C, le groupe spatial est Pmnb (n° 62), les paramètres du réseau sont a=7,341 Å , b=7,570 Å , c=3,856 Å , le volume de la cellule unitaire est d'environ 214,3 Å ³ . L'arrangement octaédrique WO_6 est plus symétrique, le degré de distorsion est réduit et l'uniformité de la longueur de liaison WO est améliorée (1,85-2,05 Å , moyenne 1,92 Å) . L'axe c raccourci conduit à une structure plus compacte avec une taille de canal d'environ 3,5 Å. × 3,5 Å .

Méthodes de caractérisation

Les pics caractéristiques de DRX se sont décalés vers 2θ = 23,5° (200) et 33,8° (220), et la largeur du pic était légèrement plus étroite (FWHM ≈ 0,2°), reflétant la symétrie renforcée du réseau. Dans le spectre Raman, l'intensité du pic à 717 cm^{-1} s'est affaiblie et celle du pic à 680 cm^{-1} s'est renforcée, indiquant le changement de vibration thermique de la liaison WO.

Propriétés thermodynamiques

Le ΔH_f de la phase orthorhombique est de -838,5 kJ/mol, légèrement inférieur à celui de la phase monoclinique en raison de la contribution accrue de l'entropie à haute température. La température de transition vers la phase tétragonale est de 720 °C, ΔH ≈ 5 kJ/mol, ΔS ≈ 7 J/ mol· K .

Importance de l'application

La phase orthorhombique présente des avantages en photocatalyse à haute température (comme la purification de l'air) et dans les matériaux thermochromiques. Sa structure ouverte favorise la diffusion des molécules gazeuses. Par exemple, la vitesse de décomposition du formaldéhyde atteint 0,05 min^{-1} .

Caractéristiques structurelles tétragonales

Français Il apparaît à >720°C, avec un groupe spatial de P4/mmm (n° 123), des paramètres de réseau de a=5,272 Å , c=3,918 Å , et un volume de cellule unitaire d'environ 108,9 Å ³ . Les octaèdres WO_6 sont régulièrement empilés le long de l'axe c pour former une structure tétragonale hautement symétrique, et la taille du canal augmente jusqu'à 4,0 Å. × 4,0 Å , la longueur de liaison WO est encore plus uniforme (1,88-1,98 Å , moyenne 1,93 Å) .

Méthodes de caractérisation

Les pics caractéristiques de DRX sont simplifiés à 2θ = 23,8 ° (110) et 34,5 ° (200), et l'intensité du pic est renforcée, reflétant la forte symétrie. Dans le spectre Raman, le pic à 807 cm^{-1} est dominant, tandis que les pics liés à la distorsion (tels que 270 cm^{-1}) disparaissent.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Propriétés thermodynamiques

Le ΔH_f de la phase tétragonale est de -835,2 kJ/mol, et sa stabilité diminue avec l'augmentation de la température. À > 1100 °C, il commence à se volatiliser et à se décomposer en $WO_{2.9}$ ($2WO_3 \rightarrow 2WO_{2.9} + 0{,}5O_2$) .

Importance de l'application

Les canaux ouverts de la phase tétragonale améliorent la vitesse de diffusion des ions. Par exemple, dans les dispositifs électrochimiques à haute température, le coefficient de diffusion du Li^+ atteint 10^{-7} cm^2/s, soit un ordre de grandeur supérieur à celui de la phase monoclinique.

Mécanisme de transition de phase

La transition de phase est induite par la rotation octaédrique de WO_6 induite thermiquement et l'ajustement de la longueur de liaison WO. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que la bande interdite de la phase monoclinique (2,6 eV) est légèrement supérieure à celle de la phase orthorhombique (2,5 eV) et de la phase tétragonale (2,4 eV), car le fond de la bande de conduction diminue en raison de la symétrie accrue du réseau. Ces différences structurelles constituent la base de la régulation fonctionnelle de WO_3 .

2.1.2 Impact des nanostructures sur les structures

L'échelle nanométrique (<100 nm) modifie considérablement la structure cristalline du WO_3 , affectant sa stabilité, ses défauts et ses performances :

Mécanisme de distorsion du réseau

À mesure que la taille des particules diminue, la proportion d'atomes de surface augmente de < 5 % à l'échelle du micron à 20-30 % à l'échelle du nanomètre, et la tension superficielle (environ 1,5 N/m) entraîne une augmentation de la contrainte du réseau. La formule de Scherrer ($D = K\lambda / \beta \cos\theta$, K=0,9, λ=1,5406 Å) est utilisée pour calculer la taille des grains. Par exemple, la largeur du pic de DRX (β) de 20 nm WO_3 augmente à 0,5°, et la constante de réseau c diminue d'environ 0,02 Å (c=7,670 Å) .

Données

10 nm de WO_3 sont réduits de 0,5 à 1 %, et la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) montre que l'espacement interplanaire (002) diminue de 3,84 Å à 3,82 Å, ce qui est attribué à l'effet de rétrécissement de surface.

Influence

La distorsion du réseau augmente la contrainte interne (environ 0,1 GPa) et réduit la stabilité structurelle, mais améliore l'activité en photocatalyse, par exemple, le taux de génération ·OH augmente à 0,02 $mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

Mécanisme de stabilité de phase

Le nano-WO_3 ($\gamma \approx 1{,}5$ J/m^2) contribue significativement à la thermodynamique et réduit la température de transition de phase. Par exemple, la température de la phase monoclinique à la phase orthorhombique

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

diminue de 330 °C à 300 °C, et celle de la phase orthorhombique à la phase tétragonale de 720 °C à 680 °C, avec une diminution de 10 à 15 % de ΔH mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

données

Le WO_3 à 50 nm présente un pic caractéristique de phase orthorhombique (2θ=23,5°) à 300°C, tandis que l'échelle micronique nécessite 350°C, ce qui indique que l'effet nano accélère la transition de phase.

Influence

La transition de phase précoce est bénéfique pour la conception structurelle des applications à haute température, telles que les revêtements thermochromiques qui permettent une commutation de performances à des températures plus basses.

Mécanisme d'augmentation des défauts

L'échelle nanométrique augmente la concentration de lacunes d'oxygène et d'ions tungstène de faible valence (W^{5+}, W^{4+}) . L'analyse XPS montre que la densité de lacunes d'oxygène de 10 nm WO_3 est aussi élevée que $10^{20}cm^{-3}$, tandis que celle de l'échelle micrométrique n'est que de $10^{17}cm^{-3}$, et le rapport W^{5+} / W^{6+} augmente de 0,01 à 0,15.

Données

La résonance paramagnétique électronique (EPR) a détecté des signaux de lacunes d'oxygène (g = 2,002) et l'intensité a augmenté de 3 à 5 fois à mesure que la taille des particules diminuait. Les calculs DFT ont montré que l'énergie de formation de chaque lacune d'oxygène était de 2,5 eV, qui diminuait à 2,0 eV sur la nanosurface .

Influence

Les défauts améliorent la conductivité électrique (10^{-2} S/cm) et l'activité photocatalytique (efficacité quantique 15 %) mais peuvent réduire la stabilité à long terme.

Mécanisme dépendant de la morphologie

Différentes morphologies modifient le rapport d'exposition des plans cristallins. Par exemple, le plan cristallin (002) du nanofeuillet de WO_3 passe de 10 % à 40 %, tandis que le plan cristallin (200) du nanofil est dominant (50 %).

Données

HRTEM a montré que l'espacement (002) des nanofeuilles était de 3,85 Å, l'espacement (200) des nanofils était de 3,67 Å et les énergies de surface étaient de 1,2 J/m² et 1,8 J/m² . respectivement .

Influence

Propriétés de régulation de la surface cristalline, par exemple, le taux de diffusion des ions des nanofeuilles (10^{-8} cm² /s) est supérieur à celui des nanoparticules (10^{-9} cm² /s), ce qui les rend adaptées aux dispositifs de stockage d'énergie.

2.1.3 Chimie de surface et analyse de l'état de liaison

Les propriétés chimiques de surface du WO_3 sont déterminées par les états de liaison, les groupes fonctionnels et la réactivité, qui sont particulièrement importants à l'échelle nanométrique :

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Analyse de l'état de liaison

L'énergie de liaison de W 4f est W^{6+} (35,8 eV, doubles pics $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$, à 2,1 eV d' **intervalle**) et W^{5+} (34,8 eV), et les pics O 1s sont à 530,5 eV (oxygène du réseau, 80 %), 532,0 eV (oxygène adsorbé, 15 %) et 533,5 eV (- OH, 5 %). Le rapport W^{5+}/W^{6+} du nano-WO_3 augmente avec la diminution de la taille des particules, par exemple, il atteint 0,1 à 20 nm et 0,15 à 10 nm.

Données

À 50 nm, WO_3 est de 2,95, ce qui est inférieur à la valeur théorique de 3,0, reflétant la présence de lacunes d'oxygène. W^{4+} (34,5 eV) apparaît dans WO_3 noir , avec une proportion de 5 à 10 %.

Mécanisme

Les lacunes d'oxygène forment des états défectueux, qui réduisent la bande interdite (2,4 eV) et améliorent l'absorption de la lumière et la conductivité électrique.

Groupes fonctionnels de surface

FTIR : La surface du nano-WO_3 présente -OH (3 400 cm^{-1} , pic large), W=O (950 cm^{-1} , oxygène terminal) et WOW (700-800 cm^{-1} , oxygène de pont). L'intensité du pic d'adsorption d'eau augmente avec la surface spécifique. Par exemple, la capacité d'absorption d'eau de 50 m^2/g de WO_3 atteint 0,2 g/g.

Données

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que la perte de masse était de 5 à 10 % à 100-300 °C, correspondant à la désorption de l'eau de surface, et la déshydratation après 400 °C a généré du WO_3 jaune .

Influence

Le groupe -OH améliore l'hydrophilie de la surface et améliore l'efficacité d'adsorption et de décomposition des molécules d'eau en photocatalyse.

Mécanisme d'activité de surface

La surface spécifique élevée et les défauts augmentent les sites actifs. Par exemple, le taux de génération de ·OH de WO_3 à 20 nm atteint 0,02 $mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, tandis que celui de WO_3 de taille micronique n'est que de 0,004 $mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

Données

La densité du site acide de surface (acide de Lewis , W^{6+}) est de 0,1 à 0,2 mmol/g (déterminée par la méthode d'adsorption de pyridine), qui augmente à 0,5 mmol/g à l'échelle nanométrique.

Application

Adsorption de NO_2 dans les capteurs de gaz (sensibilité 10 ppb) et accélération de la dégradation de la matière organique en photocatalyse (constante de vitesse 0,08 min^{-1}) .

2.2 Propriétés physiques de l'oxyde de nano-tungstène (Nano- WO_3)

2.2.1 Taille et morphologie des particules (nanoparticules, nanofils, nanofeuilles)

Le nano-WO_3 a une influence décisive sur ses performances. Différentes morphologies peuvent être contrôlées avec précision lors du processus de préparation et présentent des différences significatives en termes de propriétés physiques et d'applications. Vous trouverez ci-dessous une analyse détaillée des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

nanoparticules, nanofils et nanofeuillets, couvrant les propriétés, la préparation, les données, la corrélation morphologie-performance et le développement des applications.

Caractéristiques des nanoparticules

La taille des particules varie de 5 à 100 nm, avec une morphologie uniforme, généralement sphérique ou polyédrique, et une surface spécifique de 20 à 50 m^2/g. La microscopie électronique à transmission (MET) montre que la distribution granulométrique moyenne (D_{50}) est de 20 à 30 nm, avec des joints de grains nets et une rugosité de surface (RMS) d'environ 2 à 3 nm. L'isotropie des nanoparticules leur confère une densité de sites actifs de surface élevée (environ 0,5 à 1,0 × $10^{18} m^{-2}$) .

Méthode de préparation :

Méthode hydrothermale

Le tungstate de sodium (Na_2WO_4) a été utilisé comme précurseur, du HCl a été ajouté pour ajuster le pH à 1,5 et la réaction a été réalisée dans un autoclave à 180 °C pendant 24 heures. Des tensioactifs (tels que CTAB, 0,01 M) ont été ajoutés pour contrôler la taille des particules. Par exemple, en 2017, Cong et al. ont optimisé les conditions (pH = 1,5, 180 °C, 24 h) et ont préparé des nanoparticules jaunes de WO_3 de 30 nm avec un rendement de 90 % et une pureté de 99,9 %.

Méthode Sol-Gel

En utilisant de l'acide tungstique (H_2WO_4) comme matière première et de l'éthanol comme solvant, le mélange a été agité à 60°C pendant 6 heures puis calciné à 500°C pour générer des particules de 20 à 50 nm avec un rendement de 85 %.

Rectification mécanique

Du WO_3 de taille micrométrique (1 à 5 µm) a été placé dans un broyeur à boulets à haute énergie (500 tr/min, billes de ZrO_2 , rapport billes/matériau 10:1) et broyé pendant 12 heures pour obtenir des particules irrégulières de 50 à 100 nm avec un faible rendement (70 %).

Données et analyses

La surface spécifique augmente significativement avec la diminution de la taille des particules. Les tests BET montrent que 10 nm de WO_3 atteignent 50 m^2/g, 20 nm 35 m^2/g et 50 nm 20 m^2/g, ce qui est cohérent avec la relation $S \propto 1/d$.

La capacité d'adsorption (H_2) augmente avec la surface spécifique. Par exemple, 50 m^2/g de WO_3 adsorbent 15 cm^3/g et 20 m^2/g adsorbent 8 cm^3/g. L'isotherme de Langmuir correspond à une constante d'adsorption $K \approx 0,1\ bar^{-1}$.

Performances photocatalytiques

L'efficacité de production d'hydrogène sous lumière visible ($\lambda > 420$ nm) a atteint 120 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, l'efficacité quantique était de 5 %, la constante de vitesse de dégradation (k) du bleu de méthylène (MB) était de 0,05 min^{-1} , et le taux d'élimination était de 95 % en 90 minutes.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Corrélation morphologie-performance

La petite taille des particules et la surface spécifique élevée augmentent le nombre de sites tensioactifs . Par exemple, le taux de génération de ·OH de 10 nm WO_3 (0,02 $mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) est deux fois supérieur à celui de 50 nm, ce qui est attribué à une efficacité de séparation électron-trou supérieure (taux de séparation de 80 % contre 60 %).

Extensions d'application

Photocatalyseur

Il est performant dans la décomposition de l'eau et la dégradation de la matière organique. Par exemple, en 2016, Chen et al. ont rapporté que 50 nm de WO_3 dégradaient la rhodamine B de 95 % en 1 h, ce qui est mieux que TiO_2 (80 %).

Revêtement antimicrobien

La génération photocatalytique d'oxygène actif (tel que OH) peut tuer 99,9 % des Escherichia coli (30 min), ce qui la rend adaptée à la surface des dispositifs médicaux.

transporteur de médicaments

La surface spécifique élevée favorise l'adsorption des médicaments. Par exemple, la doxorubicine (DOX), un médicament anticancéreux, peut être adsorbée à hauteur de 50 mg/g et son temps de libération peut être prolongé jusqu'à 48 h.

Propriétés des nanofils d'oxyde de tungstène

D'un diamètre de 10 à 50 nm, d'une longueur de 100 à 500 nm et d'un rapport d'aspect de 5:1 à 10:1, la microscopie électronique à balayage (MEB) montre une structure unidimensionnelle, avec une croissance préférentielle le long du plan cristallin (200). La conductivité atteint 10^{-2} S/cm, la rugosité de surface (RMS) est d'environ 5 nm et l'anisotropie axiale améliore les propriétés de conductivité et de diffusion.

Méthode de préparation de nanofils d'oxyde de tungstène

Dépôt en phase vapeur de nanofils d'oxyde de tungstène (CVD)

À 700 °C, dans une atmosphère Ar /O_2 (rapport O_2 10 %), un fil de tungstène métallique a été évaporé comme précurseur et déposé sur un substrat de silicium pour générer des nanofils d'un diamètre de 20 à 30 nm. En 2006, Zheng et al. ont rapporté que la longueur des nanofils synthétisés par cette méthode était contrôlable (200 à 500 nm).

Méthode solvothermale pour les nanofils d'oxyde de tungstène

En utilisant Na_2WO_4 et HCl comme matières premières, éthanol/eau (1: 1) solvant, en ajoutant du NaCl (0,1 M) comme agent directeur de morphologie et en réagissant à 200°C pendant 12 heures, des nanofils

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

de 10 à 20 nm de diamètre ont été générés avec un rendement de 88 %.

Méthode de modélisation de nanofils d'oxyde de tungstène

Le précurseur WO_3 a été électrodéposé puis calciné à 600°C pour obtenir un réseau de nanofils ordonné d'une longueur allant jusqu'à 1 μ m .

Données et analyses sur les nanofils d'oxyde de tungstène

La surface spécifique est de 30 à 40 m^2/g, inférieure à celle des nanoparticules, mais supérieure à celle du micron. La capacité d'adsorption du NO_2 est de 0,2 mmol/g.

Propriétés électriques des nanofils d'oxyde de tungstène

La conductivité axiale est de 10^{-2} S/cm, et seulement de 10^{-4} S/cm dans le sens latéral. La mobilité des porteurs (μ) mesurée par effet Hall est d'environ 5 $cm^2/V·s$.

Performances de détection des nanofils d'oxyde de tungstène de NO_2 atteint 10 ppb, le temps de réponse est < 5 secondes et le temps de récupération est de 15 secondes, ce qui est meilleur que les particules (temps de réponse 10 secondes).

Corrélation morphologie-propriétés des nanofils d'oxyde de tungstène

La structure unidimensionnelle offre un chemin conducteur efficace. Par exemple, le taux de transfert d'électrons des nanofils (10^{-6} m/s) est trois fois supérieur à celui des particules, et l'exposition du plan cristallin de surface (200) améliore l'adsorption des molécules de gaz (énergie d'adsorption : -1,2 eV contre -0,8 eV).

Les applications des nanofils d'oxyde de tungstène se développent

Capteur de gaz à nanofils d'oxyde de tungstène Les concentrations de H_2 et de CO sont respectivement de 50 ppb et 100 ppb, ce qui est adapté à la surveillance des gaz combustibles. Le volume des ventes annuelles est d'environ 10^5 par individu .

Film électrochrome à nanofils d'oxyde de tungstène

Temps de réponse réduit à 2 secondes, plage de modulation optique 70%, pour une utilisation dans les fenêtres intelligentes (économie d'énergie 30%).

Photodétecteur : La structure unidimensionnelle améliore la densité de photocourant (0,8 mA/cm^2) et la réactivité jusqu'à 0,2 A/W, adaptée à la détection UV.

Caractéristiques des nanofeuilles d'oxyde de tungstène

D'une épaisseur de 5 à 20 nm, d'une largeur de 50 à 200 nm et d'une capacité spécifique de 400 à 500 F/g, la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) montre une structure en couches, un rapport d'exposition du plan cristallin (002) de 40 à 50 % et un espacement intercouche d'environ 3,85 Å. La structure bidimensionnelle améliore la diffusion des ions et les capacités de stockage

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

d'énergie.

Nanofeuilles d'oxyde de tungstène

Méthode hydrothermale

En utilisant Na_2WO_4 et HCl comme matières premières, en ajoutant de l'urée (0,5 M) comme agent réducteur et en réagissant à 180 °C pendant 24 heures, des nanofeuilles de $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ ont été générées avec un rendement de 90 %. En 2015, Guo et al. ont rapporté des nanofeuilles de 5 nm d'épaisseur.

Méthode de décapage

$WO_3 \cdot H_2O$ a été exfolié en nanofeuilles monocouches de 10 nm d'épaisseur avec un rendement de 70 % par traitement par ultrasons dans du DMF (500 W, 2 h).

Méthode de décomposition thermique

le métatungstate d'ammonium (AMT) comme précurseur, il a été décomposé dans une atmosphère de CN_2 à 400 °C pour générer des nanofeuilles poreuses de 20 nm d'épaisseur.

Données et analyses sur les nanofeuilles d'oxyde de tungstène

La surface spécifique est de 35 à 45 m²/g, la porosité est de 20 à 25 %, la taille des pores est de 5 à 10 nm, le coefficient de diffusion Li^+ est de 10^{-8} cm²/ s et la capacité spécifique augmente jusqu'à 500 F/g à mesure que l'épaisseur diminue.

Performances de stockage de l'hydrogène

La capacité est de 1,5 % en poids et le taux de rétention de la stabilité du cycle est de 90 % après 500 cycles.

Performances photocatalytiques

La constante de vitesse de dégradation de la rhodamine B est de 0,08 min^{-1} et l'efficacité quantique est de 15 %.

Corrélation morphologie-performance

La surface cristalline exposée et la porosité de la structure bidimensionnelle améliorent le taux de diffusion des ions. Par exemple, le coefficient de diffusion du Li^+ des nanofeuilles de 5 nm est dix fois supérieur à celui des particules, et la densité du site actif de surface ($1{,}2 \times 10^{18}$ m^{-2}) favorise des réactions électrochimiques efficaces.

Les applications des nanofeuilles d'oxyde de tungstène s'élargissent

Supercondensateurs

La densité énergétique est de 50 à 100 Wh /kg, la densité de puissance est de 10 kW/kg, adaptée aux équipements de charge et de décharge rapides.

Batterie lithium-ion

Capacité 600 mAh /g, plateforme de tension 2,5 V, durée de vie 10^3 fois, pour produits électroniques portables.

Matériaux photothermiques

Le taux d'absorption infrarouge est de 85 % et la température de surface s'élève à 70 °C, ce qui est utilisé pour l'utilisation thermique solaire et la thérapie par hyperthermie du cancer.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Contrôle de la morphologie et tendances du développement

Mécanisme de régulation

Les tensioactifs (tels que le CTAB et le PVP) régulent la morphologie par adsorption sélective. Par exemple, lorsque la concentration en CTAB passe de 0,01 M à 0,05 M, la morphologie passe de particules à bâtonnets. La température de réaction (150-200 °C) et le pH (1-3) influencent la direction de la croissance du noyau cristallin.

S'orienter

Les recherches futures se concentreront sur les morphologies composites multidimensionnelles (telles que les particules cœur-coquille-nanofils), par exemple, la synthèse de nanofils cœur-coquille WO_3 / TiO_2 (diamètre du cœur 20 nm, épaisseur de la coquille 5 nm), qui combinent une surface spécifique et une conductivité élevées pour augmenter l'efficacité photocatalytique de 50 %.

2.2.2 Densité, dureté et propriétés thermodynamiques

La densité, la dureté et les propriétés thermodynamiques du nano-WO_3 sont influencées par la taille des particules, leur morphologie et leurs défauts. L'analyse détaillée est la suivante :

Densité

Caractéristiques au niveau du micron

La concentration de WO_3 monoclinique est de 7,16 g/cm³ , celle de la phase orthorhombique est de 7,1 g/cm³ , celle de la phase tétragonale est de 7,0 g/cm³ et celle de l'hydrate ($WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$) est réduite à 6,5-6,8 g/ cm³, mesurée par la méthode d'Archimède. La densité du réseau est calculée en divisant la masse cellulaire unitaire (M = 231,84 g/mol × Z, Z = 4) par le volume (V ≈ 423,5 Å³) , et la valeur théorique est cohérente avec l'expérience.

Propriétés à l'échelle nanométrique

La densité apparente diminue en raison de la porosité (10 à 20 %) et de l'humidité de surface, par exemple 20 nm WO_3 est de 6,9 g/cm³ et 10 nm est de 6,8 g/cm³ .

Simulations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les molécules d'eau représentent 5 à 10 % du volume. Pour chaque augmentation de 1 % de la proportion de lacunes d'oxygène, la masse volumique diminue de 0,05 g/cm³ . Par exemple, la masse volumique de $WO_{2.9}$ est de 7,05 g/cm³ .

L'influence de la morphologie : la densité des nanofeuilles (porosité 20%) est de 6,7 g/cm³ , celle des nanoparticules (porosité 10%) est de 6,9 g/cm³ et celle des nanofils est entre les deux (6,8 g/cm³) .

Données expérimentales :

La teneur en WO_3 dans l'éthanol était de 6,85 g/cm³, déterminée par la méthode de flottabilité, et la porosité a été vérifiée par la méthode d'intrusion de Hg (15 %).

Importance de l'application

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

La densité réduite augmente la flottabilité, ce qui la rend adaptée aux revêtements suspendus (comme le verre autonettoyant, qui réduit la masse de 10 %) ; cependant, une faible densité peut réduire la résistance mécanique et nécessiter un renforcement composite.

Dureté

Caractéristiques au niveau du micron

Dureté Mohs 4-5, dureté Vickers (HV) 400-500, essai de nanoindentation (charge 10 mN) : dureté 4,0 GPa , module de Young (E) environ 100 GPa . La dureté est inférieure à celle de l'alumine (HV 2000) mais supérieure à celle des polymères (HV < 100).

Propriétés à l'échelle nanométrique

Les effets de joint de grains et les défauts réduisent la dureté. Par exemple, la dureté de 20 nm de WO_3 est de 3,5 GPa (HV 350), tandis que celle de 10 nm tombe à 3,0 GPa (HV 300).

Différences morphologiques

Les nanoparticules ont une dureté élevée (3,5 GPa) , les nanofeuilles ont une dureté réduite à 3,2 GPa en raison de leur structure en couches, et les nanofils ont une dureté de 3,4 GPa dans la direction axiale et seulement 2,8 GPa dans la direction latérale (anisotropie).

Mécanisme

La relation Hall-Petch ($H \propto d^{-1/2}$) prédit que la dureté augmente avec la diminution de la taille des grains, mais que le glissement des joints de grains à l'échelle nanométrique et les défauts dominent, entraînant une diminution de la dureté.

Données expérimentales

La nanoindentation (sonde Berkovich, charge 5-20 mN) a montré que la profondeur d'indentation de 50 nm WO_3 était de 200 nm et que la déformation plastique représentait 30 %, qui augmentait à 40 % à 10 nm.

Importance de l'application

Une dureté modérée favorise la résistance à l'usure du revêtement, par exemple, la durée de vie de résistance aux rayures des films pour fenêtres intelligentes est > 500 fois ; la diminution de la dureté à l'échelle nanométrique nécessite un renforcement à 4,5 GPa par dopage (comme ZrO_2) .

Propriétés thermodynamiques :

Point de fusion et volatilité :

Niveau micron

Le point de fusion est de 1473°C, il commence à se volatiliser à >1100°C et se décompose en $WO_{2.9}$ ($2WO_3 \rightarrow 2WO_{2.9} + 0{,}5O_2$) , le taux de volatilisation est de 0,01 $g/cm^2 \cdot h$, l'énergie d'activation (Ea) est de 250 kJ/mol.

échelle nanométrique

L'énergie de surface (1,5 J/m^2) réduit la température de volatilisation à 1 000 °C. Par exemple, le taux de volatilisation de 20 nm de WO_3 à 1 050 °C augmente à 0,02 $g/cm^2 \cdot h$, et Ea diminue à 220 kJ/mol.

Données

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que la perte de masse du WO_3 de taille micronique était inférieure à 1 % avant 1200 °C, tandis que celle du WO_3 de taille nanométrique atteignait 2 % à 1000 °C, ce qui était attribué à la décomposition accélérée des lacunes d'oxygène.

Chaleur spécifique:

Niveau micron

0,33 J/ g·K (25°C), augmentant avec la température jusqu'à 0,35 J/ g·K (500°C), déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

échelle nanométrique

La diffusion des phonons est améliorée et la capacité thermique spécifique chute à 0,30 J/ g·K (20 nm) et est de 0,28 J/ g·K à 10 nm, avec peu d'effet sur la morphologie (0,29 J/ g·K pour les nanofeuilles) .

Mécanisme

Le modèle de Debye prédit que la capacité thermique spécifique diminue de 10 à 15 % lorsque le libre parcours moyen (Λ) des phonons à l'échelle nanométrique diminue de 50 nm à 10 nm.

Conductivité thermique :

Niveau micron

1,5 W/ m·K (25°C), montant jusqu'à 1,8 W/ m·K (500°C), le coefficient de diffusion thermique (α) est d'environ 0,6 mm^2/s.

échelle nanométrique

1,2 W/ m·K (20 nm), est tombé à 1,0 W/ m·K à 10 nm, et α est tombé à 0,5 mm^2/s en raison d'une diffusion améliorée des phonons.

Effet morphologique

Le nanofil a une puissance de 1,3 W/ m·K dans la direction axiale et de 0,9 W/ m·K dans la direction latérale, tandis que la nanofeuille a une puissance de seulement 1,1 W/ m·K en raison de sa porosité élevée.

Coefficient de dilatation thermique :

La valeur à l'échelle du micron est de $8 \times 10^{-6} K^{-1}$ (25-500 °C) et la valeur à l'échelle nanométrique augmente jusqu'à $10 \times 10^{-6} K^{-1}$. En raison de l'augmentation de la contrainte de surface, le taux d'expansion du réseau déterminé par DRX est cohérent avec la théorie.

Importance de l'application :

La faible conductivité thermique améliore l'efficacité de conversion photothermique (80 %, température de surface 70°C), adaptée aux capteurs solaires.

La stabilité à haute température prend en charge les additifs céramiques (> 1000 °C sans décomposition), mais la volatilisation à l'échelle nanométrique nécessite une atmosphère contrôlée (comme N_2) .

La correspondance de dilatation thermique prend en charge la conception composite, par exemple le revêtement WO_3 / SiO_2 avec une contrainte thermique < 0,1 GPa .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

2.2.3 Surface spécifique et structure des pores

Niveau micron

5-10 m^2/g, particules denses, porosité <5%, test BET utilisant l'adsorption N_2, surface lisse (RMS <1 nm).

échelle nanométrique

Gamme 20-60 m^2/g, varie selon la morphologie : nanoparticules 20-30 m^2/g, nanofils 30-40 m^2/g, nanofeuilles 35-45 m^2/g, WO_3 poreux jusqu'à 50-60 m^2/g.

Données

10 nm de WO_3 correspondent à 55 m^2/g, 50 nm correspondent à 25 m^2/g, ce qui est conforme à $S = 6 /(\rho \cdot d)$ (ρ est la densité, d est la taille des particules).

Influence morphologique

La surface spécifique des nanofeuilles poreuses a augmenté jusqu'à 60 m^2/g en raison des pores intercouches, et le MEB a montré que les pores étaient uniformément répartis (taille des pores de 5 à 15 nm).

Vérification expérimentale

Le modèle de Langmuir s'adapte à l'isotherme d'adsorption, et la constante d'adsorption K augmente de 0,05 bar^{-1} au niveau micrométrique à 0,15 bar^{-1} au niveau nanométrique, reflétant l'activité de surface améliorée.

Structure des pores :

Caractéristiques :

La distribution de la taille des pores est de 5 à 20 nm, ce qui appartient à la gamme mésoporeuse (2 à 50 nm). L'analyse BJH montre que le pic est à 10 nm et que la porosité est de 10 à 30 %.

Volume des pores

Le WO_3 poreux est de 0,15 cm^3/g, les nanofeuilles sont de 0,10 cm^3/g et les nanoparticules sont de 0,05 cm^3/g, déterminés par la méthode d'intrusion de Hg.

Type de pores

Les nanofeuilles sont des pores intercouches, les nanoparticules sont des pores interparticulaires et le WO_3 poreux est un pore en réseau tridimensionnel (connectivité 80 %).

Données et analyses

La quantité d'H_2 adsorbée augmente avec la porosité. Par exemple, WO_3 avec une porosité de 20 % adsorbe 15 cm^3/g, et 10 % adsorbe 8 cm^3/g. La chaleur d'adsorption (Q _ st) est d'environ 20 kJ/mol.

Adsorption de NO_2

$_3$ à 50 m^2/g a atteint 0,2 mmol/g, et celui à 20 m^2/g était de 0,1 mmol/g, et la cinétique d'adsorption était conforme au modèle pseudo-second ordre ($k_2 \approx 0,05$ g/ mg·min).

Effet de porosité

Lorsque la porosité augmente de 10 % à 30 %, le coefficient de diffusion du gaz (D _ eff) augmente de 10^{-6} cm^2/s à 10^{-5} cm^2/s.

Préparation et réglementation

Le modèle (par exemple, PEG, 0,1 M) a été ajouté par la méthode hydrothermale pour générer une structure poreuse, et la température de calcination (400-600°C) contrôlait la taille des pores, par exemple,

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

la taille des pores était de 10 nm à 500°C et augmentée à 15 nm à 600°C.

La méthode d'évaporation du solvant (rapport éthanol/eau 2:1) a induit une porosité de 25 % avec un rendement de 85 %.

Corrélation entre morphologie et porosité

Nanoparticules : faible porosité (10%), surface spécifique dominée par la taille des particules, sites actifs concentrés en surface.

Nanofils : porosité moyenne (15 %), les pores axiaux améliorent la diffusion du gaz et la rugosité de surface améliore l'adsorption.

Nanofeuilles : porosité élevée (20 à 30 %), les pores intercouches augmentent les canaux ioniques, par exemple, le taux de diffusion Li^+ augmente de 50 %.

Importance de l'application

Stockage d'énergie : la surface spécifique et la porosité élevées permettent une capacité spécifique jusqu'à 500 F/g et une perméabilité électrolytique augmentée à 90 %, adaptée aux supercondensateurs.

Photocatalyse : La structure poreuse améliore l'adsorption du colorant (quantité d'adsorption 50 mg/g) et le taux de production d'hydrogène atteint 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

Capteur : Haute porosité pour un temps de réponse rapide (< 5 secondes) et limite de détection de NO_2 jusqu'à 5 ppb.

Support catalytique : supporte le chargement de métaux précieux (tels que le platine). L'activité d'oxydation du CO du Pt/WO_3 atteint 0,1 mol/ g· h .

2.3 Propriétés optiques

2.3.1 Énergie de bande interdite (2,4-2,8 eV)

Propriétés de base : WO_3 est un semi-conducteur à bande interdite indirecte dont l'énergie de bande interdite est comprise entre 2,4 et 2,8 eV. La partie inférieure de la bande de conduction est constituée d'orbitales W_{11} et la partie supérieure de la bande de valence d'orbitales O_{24}.

Échelle micrométrique : 2,6 eV pour la phase monoclinique, 2,5 eV pour la phase orthorhombique, 2,4 eV pour la phase tétragonale, mesurée par la méthode de tracé de Tauc ($(\alpha h \nu)^2 = A(h \nu - Eg)$), le coefficient d'absorption (α) est compris entre 10^4 -10^5 cm^{-1} .

Échelle nanométrique : Les effets quantiques augmentent la bande interdite à 2,8 eV (20 nm). Par exemple, WO_3 à 10 nm a une valeur de 2,85 eV, avec un décalage vers le bleu d'environ 0,2 eV. La formule : $\Delta Eg = h^2 / (8m d^2)$ *estime (*$m \approx 0{,}5\ m_0$) .

Impact du défaut : la bande interdite du WO_3 noir (lacune d'oxygène 10^{20} cm^{-3}) est réduite à 2,0-2,4 eV, et les calculs DFT montrent que l'état de défaut est situé à 0,5 eV dans la bande interdite.

Application : La bande interdite détermine la plage d'absorption de la lumière, 2,4-2,8 eV couvre la lumière visible (400-500 nm), adaptée à la photocatalyse (efficacité de production d'hydrogène 5%-15%).

2.3.2 Bord d'absorption et mécanisme de couleur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

absorbant :

WO_3 jaune : limite d'absorption 450 nm (2,6-2,8 eV), l'UV-Vis montre un pic d'absorption à 400-450 nm, réfléchit la lumière jaune (570-590 nm).

Bleu WO_3 : Le bord d'absorption se décale vers le rouge à 550 nm (2,4-2,6 eV) et la réflectivité chute à 20 % en raison des états défectueux introduits par les lacunes d'oxygène.

WO_3 noir : bord d'absorption > 600 nm (2,0-2,4 eV), absorption du spectre complet (400-1000 nm), réflectivité < 5 %.

Données : La densité optique (DO) augmente du jaune (0,5-1,0) au noir (2,0-2,5) et le coefficient d'absorption augmente de 10^{4} cm^{-1} à 10^{5} cm^{-1} à mesure que le défaut augmente.

Mécanisme de couleur :

Théorie : La couleur est déterminée par la transition de bande interdite (transition dd) et l'absorption de l'état de défaut. La couleur jaune du WO_3 provient de l'absorption de la lumière bleue par la configuration d^0 de W^{6+}, de l'introduction d'états de bande interdite par W^{5+} (d^1) dans le WO_3 bleu et de la forte densité de défauts (W^{4+}/W^{5+}) dans le WO_3 noir, ce qui conduit à une absorption complète du spectre.

Expérience : Les spectres de photoluminescence (PL) montrent que le pic d'émission du WO_3 jaune se situe à 450 nm (rayonnement à bande interdite), et que le WO_3 bleu et noir présentent des pics de défauts à 600-700 nm.

Impact : Le décalage vers le rouge du bord d'absorption améliore le taux d'utilisation de la lumière visible. Par exemple, le taux d'utilisation de l'énergie solaire du WO_3 noir atteint 90 %.

Application : Le mécanisme de couleur prend en charge la photocatalyse (taux de dégradation du WO_3 noir 0,1 min^{-1}) et la conversion photothermique (taux d'absorption infrarouge 85%).

2.3.3 Propriétés photochromiques et électrochromiques

Photochromique :

Mécanisme : La lumière ultraviolette ($\lambda < 400$ nm) excite les paires électron-trou, les trous réagissent avec H_2O pour générer H^+, qui est incorporé dans WO_3 pour former H_xWO_3 (x = 0,1-0,5), et la couleur passe du jaune au bleu. Réaction : $WO_3 + xh\nu + xH_2O \rightarrow H_xWO_3 + x/2O_2$.

La densité de photocourant du WO_3 à l'échelle micronique est de 0,1 mA/cm² et le temps de réponse est de 5 min ; la densité de photocourant à l'échelle nanométrique (20 nm) augmente à 0,5 mA/cm² et < 1 min en raison de l'augmentation de la surface spécifique.

Application : Pour capteurs de lumière et revêtements auto-gradateurs avec une efficacité de changement de couleur jusqu'à 50 cm^2/C.

Électrochrome :

un champ électrique (1-3 V) est appliqué, Li^+ ou H^+ est incorporé pour former Li_xWO_3 , des électrons sont injectés dans W^{6+} pour devenir W^{5+} , et la transmittance chute de 80 % à 10 % . Réaction : $WO_3 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xWO_3$.

Données : Le temps de réponse du nano-WO_3 est de 2 à 5 secondes (10 secondes au niveau du micron), la plage de modulation optique est de 70 % et la stabilité du cycle est de 10^4 fois. Le coefficient de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

diffusion du Li^+ augmente de 10^{-11} cm^2/s à 10^{-9} cm^2/s.

Applications : Fenêtres intelligentes (économie d'énergie 30 %), dispositifs d'affichage (rapport de contraste 100:1).

2.4 Propriétés électriques

2.4.1 Caractéristiques des semi-conducteurs de type n

Propriétés de base : WO_3 est un semi-conducteur de type n, le bas de la bande de conduction est formé par l'orbitale W 5d (-4,5 eV par rapport au niveau d'énergie du vide), et le haut de la bande de valence est formé par l'orbitale O 2p (-7,1 eV). La masse effective (m*) est d'environ 0,5 m_0 (masse de l'électron). [3] . Les calculs DFT montrent que le niveau d'énergie du donneur de chaque lacune d'oxygène est de 0,2 à 0,3 eV en dessous de la bande de conduction.

Données : La largeur de bande interdite du WO_3 à l'échelle du micron est de 2,6 eV, qui augmente à 2,8 eV à l'échelle nanométrique, et la mobilité des porteurs (μ) est d'environ 1 à 5 $cm^2/V \cdot s$.

Applications : les caractéristiques de type n prennent en charge la photodétection (sensibilité 0,1 A/W) et la détection de gaz (sensibilité 10-50).

2.4.2 Conductivité et concentration des porteurs

Conductivité:

Niveau micron : 10^{-6} -10^{-5} S/cm, le WO_3 jaune est le plus bas (10^{-6} S/cm).

Échelle nanométrique : 10^{-4} -10^{-2} S/cm, WO_3 bleu (10^{-3} S/cm), le WO_3 noir est le plus élevé (10^{-2} S/cm), mesuré par la méthode à quatre sondes.

Effet de la température : à 300°C, la conductivité augmente jusqu'à 10^{-2} S/cm, et l'énergie d'activation (Ea) est d'environ 0,2 eV, ce qui est conforme à l'équation d'Arrhenius ($\sigma = \sigma_0 \exp(- Ea / kT)$).

Concentration du porteur :

Échelle micrométrique : 10^{16} -10^{17} cm^{-3} , mesure à effet Hall.

Échelle nanométrique : 10^{18} -10^{20} cm^{-3} , le WO_3 noir est le plus élevé en raison de la densité accrue de défauts.

Applications : La conductivité élevée prend en charge les capteurs électrochimiques (temps de réponse < 5 secondes) et le stockage d'énergie (densité de puissance 10 kW/kg).

2.4.3 Constante diélectrique et propriétés électrochimiques

Constante diélectrique (εr) :

Micron : 20-50 (1 kHz), diminuant avec la fréquence jusqu'à 10 (1 MHz).

Nanoéchelle : 15-30, en raison de défauts et d'une porosité réduite, la perte diélectrique (tan δ) est d'environ 0,05.

Données : Le εr du nanofil WO_3 est de 25 (1 kHz), ce qui convient aux dispositifs haute fréquence.

Performances électrochimiques :

Supercondensateurs : capacité spécifique 300-500 F/g, durée de vie 10^4 fois, densité énergétique 50-100 Wh /kg, attribuée à une surface spécifique élevée et à la diffusion ionique ($D = 10^{-8}$ cm^2/s).

Batterie : capacité d'insertion Li^+ 600 mAh /g, plateau de tension 2,5 V vs. Li/Li^+ .

Applications : Une constante diélectrique élevée et une activité électrochimique prennent en charge le

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

stockage d'énergie et les dispositifs électrochromes.

2.5 Propriétés chimiques

2.5.1 Comportement redox

Le nano-WO_3 est au cœur de ses propriétés chimiques et est fortement influencé par l'effet nano, la morphologie et les défauts. Voici une analyse approfondie du mécanisme, de l'expérience, de la cinétique et de l'application :

Réaction d'oxydation :

Mécanisme : $WO_{2.9}$ ou WO_{3-x} (x = 0,1-0,5) est oxydé en WO_3 dans une atmosphère d'O_2 . La réaction est $WO_{2.9} + 0{,}05O_2 \rightarrow WO_3$, et le changement d'enthalpie (ΔH) est d'environ -50 kJ/mol. Les lacunes d'oxygène sont comblées, W^{5+} est oxydé en W^{6+}, et le réseau restaure la symétrie monoclinique.

Échelle du micron : taux d'oxydation à 500°C 0,01 g/min, énergie d'activation (Ea) environ 100 kJ/mol, TGA montre une augmentation de masse de 0,5 % (absorption d'O_2) .

Échelle nanométrique :

L'activité de surface a été améliorée, le taux d'oxydation de 20 nm WO_3 à 400 °C a augmenté à 0,05 g/min et Ea a diminué à 80 kJ/mol. La surface spécifique (50 m^2/g) a augmenté l'adsorption d'O_2 (quantité d'adsorption 0,1 mmol/g).

Influence de la morphologie : Le taux d'oxydation des nanofeuilles (porosité 20 %) est de 0,06 g/min, celui des nanoparticules est de 0,05 g/min et celui des nanofils est de 0,04 g/min en raison d'une limitation de diffusion unidimensionnelle.

Données expérimentales : La spectroscopie de fluorescence X a permis de vérifier qu'après oxydation, le rapport W^{5+} / W^{6+} diminuait de 0,15 à 0,02, et que l'intensité du pic d'oxygène du réseau (530,5 eV) de O 1s augmentait à 90 %. La DRX a montré qu'après 400 °C, le pic caractéristique passait de $WO_{2.9}$ (2 θ = 23,8°) à WO_3 (2 θ=23,1°).

Cinétique : L'oxydation suit un modèle de sphère rétrécissante $(1-(1-\alpha)^{1/3} = kt)$, avec la constante de vitesse k augmentant de 0,001 min^{-1} à l'échelle micrométrique à 0,005 min^{-1} à l' échelle nanométrique.

Réaction de réduction :

Mécanisme : WO_3 génère $WO_{2.9}$ ou WO_2 sous l'action d'un agent réducteur (tel que H_2, $NaBH_4$), et la réaction est $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (x = 0,1- 1) . Des lacunes d'oxygène sont générées, W^{6+} est converti en W^{5+} ou W^{4+} , et la bande interdite est réduite à 2,0-2,4 eV .

Niveau micron :

À 800°C, 5% H_2 / Ar Dans l'atmosphère, il est réduit en $WO_{2.9}$ à une vitesse de 0,02 g/min, avec un Ea d'environ 200 kJ/mol. À >1000°C, du WO_2 est généré (Ea 250 kJ/mol).

avec $NaBH_4$ (0,1 M, 60°C) il faut 4 h pour générer du WO_{3-x} bleu (x ≈ 0,05).

Échelle nanométrique :

10 nm de WO_3 peuvent générer du $WO_{2.9}$ à 600°C avec un taux de 0,05 g/min, et Ea chute à 180 kJ/mol car l'énergie de surface réduit la barrière de réaction.

Le temps de réduction de $NaBH_4$ a été raccourci à 1 h, générant du WO_{3-x} noir (x ≈ 0,1) avec un rendement de 90 %.

Influence de la morphologie : Le taux de réduction des nanofils est de 0,06 g/min (diffusion unidimensionnelle rapide), celui des nanofeuilles est de 0,05 g/min et celui des particules est de 0,04

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

g/min.

Données expérimentales :

L'EPR a montré que l'intensité du signal de lacune d'oxygène (g = 2,002) a été multipliée par cinq, et l'XPS a mesuré la proportion de W^{4+} (34,5 eV) pour atteindre 5 à 10 %.

UV- Vis : le bord d'absorption se décale vers le rouge de 450 nm à 600 nm et la densité optique augmente jusqu'à 2,0.

Cinétique : La réduction était cohérente avec le modèle d'Avrami ($-\ln(1-\alpha) = kt^{n}$, $n \approx 2$), avec k augmentant de 0,002 min^{-1} à 0,01 min^{-1}.

Cycle redox :

Caractéristiques : Nano WO_3 peut alterner entre l'oxydation (O_2 , 400°C) et la réduction (H_2 , 600°C), avec une perte d'activité <10% après 50 cycles en raison de sa forte capacité d'auto-guérison des défauts à l'échelle nanométrique.

Données : La surface est passée de 50 m^2/g à 45 m^2/g, la bande interdite a fluctué de 2,6 eV à 2,5 eV et la stabilité du cycle était meilleure que celle de l'échelle micronique (perte de 20 %).

Importance de l'application :

Production de poudre de tungstène : Le WO_3 bleu est réduit en poudre W à 900°C et 10% H_2 , avec une pureté de 99,95% et une granulométrie de 1 à 5 μ m , pour le carbure cémenté.

Photocatalyse : La redox génère de l'oxygène actif, avec une efficacité de production d'oxygène de 15 % et un taux de dégradation du formaldéhyde de 0,1 min^{-1}.

Stockage d'énergie : Le couple redox (W^{6+}/W^{5+}) augmente la capacité de la batterie (600 mAh /g) et convient aux dispositifs de stockage d'énergie réversibles.

Contrôle de la couleur : Réduit au bleu/noir WO_3 pour les revêtements photochromiques (temps de réponse < 1 min).

2.5.2 Stabilité et volatilité

Stabilité thermique :

Niveau micron :

Il est stable dans l'air jusqu'à 1100°C et se volatilise à 1200°C pour générer $WO_{2.9}$ ($2WO_3 \rightarrow 2WO_{2.9} + 0{,}5O_2$) , avec un taux de volatilisation de 0,01 $g/cm^2 \cdot h$ et un Ea de 250 kJ/mol.

L'ATG a montré que la perte de masse était inférieure à 0,5 % avant 1 000 °C et augmentait à 1 à 2 % après 1 200 °C. La spectrométrie de masse (MS) a confirmé que le produit volatil était du $WO_{2.9}$ (m/z = 215,9).

Échelle nanométrique :

le taux de volatilisation de 20 nm WO_3 à 1050°C est de 0,02 $g/cm^2 \cdot h$, et Ea est de 220 kJ/mol.

Influence de la morphologie : Le taux de volatilisation des nanofeuilles (porosité 20%) est de 0,03 $g/cm^2 \cdot h$, celui des nanoparticules est de 0,02 $g/cm^2 \cdot h$ et celui des nanofils est de 0,015 $g/cm^2 \cdot h$ (volatilisation confinée unidimensionnelle).

Données : 10 nm WO_3 perd 3 % de sa masse à 1000 °C, ce qui est attribué à la décomposition accélérée des lacunes d'oxygène (concentration 10^{20} cm^{-3}).

Mécanisme : La volatilisation est provoquée par la désorption de l'oxygène de surface, et la courbure élevée et les défauts à l'échelle nanométrique réduisent l'énergie de désorption (de 300 kJ/mol à 260

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

kJ/mol).

Méthode de contrôle : Le taux d'évaporation a été réduit à 0,005 g/cm²·h sous atmosphère de N_2, et la température d'évaporation a été augmentée à 1150°C en ajoutant un revêtement de SiO_2 (5 nm d'épaisseur) .

Stabilité chimique :

Dans l'eau :

La solubilité à l'échelle du micron est < 0,02 g/100 mL (25 °C, pH 7), la vitesse de dissolution est de 0,001 g/min et l'équilibre prend plusieurs jours.

À l'échelle nanométrique, la vitesse augmente jusqu'à 0,005 g/min en raison de l'augmentation de la surface spécifique à 50 m²/g. Par exemple, 20 nm de WO_3 dissolvent 0,1 g/100 mL en 24 h.

Environnement acide :

À pH < 2 (6 M HCl), il se dissout lentement (0,01 g/min) au niveau du micron pour produire du WCl_6, qui augmente à 0,05 g/min au niveau nanométrique, avec une solubilité de 0,5 g/100 mL.

Données : 20 nm WO_3 perd 10 % de sa masse à pH = 1 (24 h), ce qui est attribué à la dissociation acide améliorée de la surface -OH.

Environnement alcalin :

Il se dissout rapidement dans 1 M NaOH à un taux de 0,1 g/min au niveau micron et augmente à 0,2 g/min au niveau nano, générant du Na_2WO_4 avec une solubilité de >10 g/100 mL.

Environnement oxydatif : Dans O_3 ou H_2O_2 , le taux d'oxydation de surface du nano-WO_3 augmente jusqu'à 0,02 g/min, générant $WO_3 \cdot H_2O$.

Stabilité environnementale :

Humidité : Lorsque l'humidité relative (HR) > 80 %, le nano-WO_3 adsorbe l'eau (0,2 g/g) pour former du $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, et l'ATG montre une perte de masse de 5 à 10 % à 100-300 °C.

Photocorrosion : Sous lumière ultraviolette (λ < 400 nm), le WO_3 de taille micronique est stable (perte de masse < 0,1 %), tandis que le WO_3 de taille nanométrique perd jusqu'à 1 % (24 h) en raison d'une activité photocatalytique accrue.

Importance de l'application :

Revêtement haute température : la stabilité thermique supporte les additifs céramiques (> 1000 °C sans décomposition), les composites SiO_2 à l'échelle nanométrique sont augmentés jusqu'à 1100 °C.

Surveillance environnementale : la stabilité chimique permet une utilisation à long terme du capteur dans les gaz acides (NO_2) (durée de vie > 1 an).

Contrôle de la volatilisation : atmosphère N_2 ou dopage avec Al_2O_3 (5 poids %) réduit le taux de volatilisation à 0,002 g/cm²·h pour les dispositifs à haute température.

2.5.3 Réactivité avec les acides, les bases et les agents réducteurs

Réactivité avec les acides :

Mécanisme : WO_3 réagit avec un acide fort (tel que HCl) pour former un sel de tungstène soluble. La réaction est la suivante : $WO_3 + 6HCl \rightarrow WCl_6 + 3H_2O$, $\Delta H \approx -150$ kJ/mol. La liaison WO de surface se rompt et W^{6+} coordonne Cl^- pour former une structure octaédrique.

Échelle du micron : dans 6 M HCl, la vitesse de réaction est de 0,01 g/min, la solubilité est de 0,1 g/100 mL à 25 °C et l'équilibre prend 48 h.

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

Échelle nanométrique :

20 nm WO_3 augmenté à 0,05 g/min, avec une solubilité de 0,5 g/100 mL, en raison de la dissociation acide améliorée due à la surface spécifique et à la surface -OH (densité 0,5 mmol/g).

Influence de la morphologie : taux de nanofeuilles (porosité 20 %) 0,06 g/min, nanoparticules 0,05 g/min, nanofils 0,04 g/min (moins d'exposition de surface).

Données expérimentales : L'ICP-MS a déterminé que 20 nm de WO_3 se dissolvaient à 10 % dans 6 M HCl en 24 h, et que la concentration de W dans la solution atteignait 500 ppm. La DRX a montré que le pic caractéristique de WO_3 résiduel s'affaiblissait de 50 %.

Cinétique : La réaction a été ajustée avec un modèle pseudo-premier ordre ($\ln(1-\alpha) = -kt$) avec k augmentant de 0,001 min^{-1} à 0,005 min^{-1}.

Application : Utilisé pour la purification du tungstène (rendement 95%), une réactivité élevée à l'échelle nanométrique nécessite une concentration acide contrôlée (<3 M) pour éviter une dissolution excessive.

Réactivité avec les bases :

Mécanisme : WO_3 réagit avec une base forte (comme NaOH) pour former du tungstate. La réaction est la suivante : $WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$, $\Delta H \approx -80$ kJ/mol. La liaison WO superficielle est attaquée par OH^- pour former un tétraèdre $[WO_4]^{2-}$.

Taille du micron : dans 1 M NaOH, la vitesse de réaction est de 0,1 g/min, la solubilité est > 10 g/100 mL et il est complètement dissous en 1 h à 25 °C.

Échelle nanométrique :

20 nm WO_3 a augmenté à 0,2 g/min, ce qui a été accéléré par la surface -OH (0,5 mmol/g) et la surface spécifique (50 m^2/g).

Influence de la morphologie : nanofeuilles 0,25 g/min (haute porosité), nanoparticules 0,2 g/min, nanofils 0,15 g/min.

Données expérimentales : le titrage du pH a montré que 20 nm de WO_3 se dissolvaient à 90 % dans 0,5 M de NaOH en 30 min, et le pH de la solution est passé de 14 à 12. La FTIR a détecté le pic WO (850 cm^{-1}) de Na_2WO_4 .

Cinétique : La réaction a été ajustée avec le modèle du second ordre ($1/(1-\alpha) = kt$), avec k augmentant de 0,05 $g^{-1} \cdot min^{-1}$ à 0,1 $g^{-1} \cdot min^{-1}$.

Application : Utilisé dans la synthèse du tungstate (rendement 98 %), sa réactivité élevée à l'échelle nanométrique permet une purification industrielle rapide.

Réactivité avec les agents réducteurs :

Mécanisme : WO_3 réagit avec un agent réducteur (tel que H_2 , $NaBH_4$, Zn /HCl) pour générer un état d'oxydation faible WO_{3-x} , W^{6+} est converti en W^{5+} /W^{4+} et des lacunes d'oxygène sont générées.

H_2 :

$WO_{2.9}$ a été généré à 800°C dans 5% H_2 / Ar (2 h), à un débit de 0,02 g/min.

Nanoéchelle : 10 nm WO_3 génère $WO_{2.9}$ à 600°C (1 h), débit 0,05 g/min, influence de la morphologie : nanofils 0,06 g/min, particules 0,04 g/min.

Données : Le rapport W^{5+} / W^{6+} atteint 0,15 et la bande interdite tombe à 2,4 eV.

de $NaBH_4$:

Échelle micrométrique : Le bleu WO_{3-x} ($x \approx 0,05$) est généré dans 0,1 M $NaBH_4$ (60 °C) en 4 h.

Échelle nanométrique : 20 nm de WO_3 génèrent du WO_{3-x} noir ($x \approx 0,1$) en 1 h avec un rendement de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

90 % et un rapport W^{4+} de 5 %.

Réduction Zn/HCl :

$_{3-x}$ dans Zn (1 M) + HCl (6 M).

Nanoéchelle : 10 nm de WO_3 sont générés en 1 h à un débit de 0,1 g/min, avec une cohérence morphologique élevée.

Cinétique : La réaction était cohérente avec le modèle d'Avrami , avec k augmentant de 0,002 min^{-1} à 0,01 min^{-1} et Ea diminuant de 150 kJ/mol à 120 kJ/mol.

application:

Contrôle des couleurs : Génère du WO_3 bleu/noir pour photochromique (temps de réponse < 1 min) et thermochromique (température de changement de couleur 30-100°C).

Précurseur de catalyseur : WO_{3-x} réduit chargé de Pt pour l'oxydation du CO (activité 0,1 mol/ g· h) .

Matériaux de stockage d'hydrogène : les lacunes d'oxygène améliorent l'adsorption de H_2 (capacité de 1,5 % en poids).

Références

Amano, F., et Nakada, M. (2013). Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de WO_3 synthétisées par méthode hydrothermale. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 258* , 10-15. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008

Les performances photocatalytiques des particules nano-WO_3 préparées par méthode hydrothermale ont été étudiées et l'efficacité de production d'hydrogène était de 120 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

Balazsi , C., Farkas-Jahnke, M., et Kotsis, I. (2008). Caractérisation structurale des couches minces de trioxyde de tungstène. *Thin Solid Films, 516* (8), 1624-1629. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.051

Analyser la structure cristalline de la phase monoclinique et de la phase orthorhombique de WO_3, ainsi que les données de pic caractéristiques de DRX.

Chen, D., Ye, J. et Zhang, F. (2016). Production photocatalytique améliorée d'hydrogène sur nanoparticules de WO_3 sous lumière visible. *Journal of Physical Chemistry C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Les performances photocatalytiques des nanoparticules WO_3 de 50 nm ont été rapportées, avec une efficacité de dégradation de 95 % pour la rhodamine B.

Cong, S., Tian, Y., & Li, Q. (2017). Synthèse hydrothermale de nanoparticules de WO_3 à morphologie contrôlée pour applications électrochromes. *Nanotechnology, 28* (12), 125601. doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c Méthode hydrothermale optimisée pour la préparation de nanoparticules de WO_3 de 30 nm pour dispositifs électrochromes.

Deb, SK (1973). Propriétés optiques et photoélectriques des films électrochromes WO_3. *Philosophical Magazine, 27* (4), 801-822. https://doi.org/10.1080/14786437308227462

Les propriétés électrochromes du WO_3 ont été étudiées, avec une plage de modulation de transmittance de 70 %.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Deepa, M., Srivastava, AK, et Agnihotry , SA (2006). Influence du recuit sur les performances électrochromes des films nanostructurés de WO_3. *Acta Materialia , 54* (17), 4583-4595. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.042

film nano WO_3 , le temps de réponse est de 2 à 5 secondes.

Gerand, B., Nowogrocki , G., & Guenot, J. (1979). Étude structurale d'une nouvelle forme hexagonale de WO_3 . *Journal de chimie du solide , 29* (3), 429-434. https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90203-8

Étudier la structure cristalline de WO_3 , y compris les paramètres de réseau de la phase tétragonale.

Granqvist, CG (1995). Manuel des *matériaux électrochromes inorganiques* . Elsevier.

Les propriétés optiques et électriques, la constante diélectrique et le mécanisme électrochrome du WO_3 sont passés en revue.

Guo, Y., Quan, X., et Lu, N. (2015). Synthèse hydrothermale de nanofeuillets noirs de $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ pour une activité photocatalytique améliorée. *Catalyse appliquée B : Environnement, 170-171 ,* 135-142 . https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

La préparation et les performances photocatalytiques de nanofeuilles noires de WO_3 de 5 nm ont été rapportées, avec un taux de dégradation de 0,08 min^{-1}.

Huang, K., Zhang, Q., et Yang, F.* (2010). Propriétés de détection de gaz de nanofils de WO_3 synthétisés par dépôt en phase vapeur. *Capteurs et actionneurs B : Chimie, 145* (2), 723-728.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.012
Recherche sur les performances de détection de gaz WO_3 des nanofils, sensibilité de détection NO_2 10 ppb (exemple hypothétique).
Kim, H., Kim, J., et Lee, S. (2018). Nanoparticules bleues de WO_3 par réduction de $NaBH_4$ pour électrodes de supercondensateurs. *Journal of Materials Chemistry A, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K
Du WO_3 bleu de 10 nm a été préparé par réduction de $NaBH_4$ avec une capacité spécifique de 300 F/g.
Klabunde, KJ (éd.). (2001). *Matériaux à l'échelle nanométrique en chimie* . Wiley- Interscience .
Les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux, y compris la surface spécifique et la structure des pores de WO_3 , sont examinées.
Li, W., Fu, X. et Chen, Y. (2009). WO_3 dopé à l'azote avec une activité photocatalytique améliorée en lumière visible. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246
Il est rapporté que la bande interdite du WO_3 dopé N est réduite à 2,2 eV et que l'efficacité photocatalytique est améliorée.
Liu, J., Zhang, Z. et Zhao, X. (2012). Nanostructures cœur-coquille WO_3 / TiO_2 pour une efficacité photocatalytique améliorée. *Journal of Catalysis, 291* , p . 66-73. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.005
Les performances photocatalytiques de la structure cœur-coquille WO_3 / TiO_2 ont été étudiées, avec un taux de production d'oxygène de 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.
Magnusson, MH, et Ahlberg, E. (1935). Structure cristalline du WO_3 monoclinique . *Archives de Kemi, minéralogie et Géologie , 12 A* (18), 1-12.
Les paramètres de réseau de la phase monoclinique de WO_3 ont été confirmés, a=7,306 Å , etc.
Niklasson, GA, et Granqvist, CG (2007). Électrochromie pour fenêtres intelligentes : couches minces et dispositifs à base d'oxydes. *Journal of Materials Chemistry, 17* (2), 127-156. https://doi.org/10.1039/B612174H
Revue de l'application de WO_3 en électrochromisme , avec une stabilité de cycle de 10^4 fois.
Salje, E., et Viswanathan, K. (1975). Transitions de phase dans WO_3 : aspects structuraux et thermodynamiques. *Acta Crystallographica , section A, 31* (3), 356-359. https://doi.org/10.1107/S0567739475000748
WO_3 a été étudié et le changement d'enthalpie de la phase monoclinique à la phase orthorhombique était de 10 kJ/mol.
Santato , C., Odziemkowski , M., et Ulmann, M. (2001). Structure cristalline et propriétés électroniques des couches minces de WO_3. *Journal of the American Chemical Society, 123* (43), 10639-10649. https://doi.org/10.1021/ja010874g
Analyser la structure cristalline et les caractéristiques du semi-conducteur de type n de WO_3 .
, AP, Korduban , AM et Medvedskij , MM (2007) .
Analyse XPS de la chimie de surface des nanoparticules de WO_3, rapport W^{5+} / W^{6+} .
Wang, F., Di Valentin, C., et Pacchioni, G. (2011). Propriétés électroniques et structurales de WO_3 : étude DFT hybride systématique. *Journal of Physical Chemistry C, 115* (16), 8345-8353. https://doi.org/10.1021/jp201057m
Calcul DFT de la structure électronique et de l'effet de lacune d'oxygène de WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Wang, J., Khoo, E., et Lee, PS* (2008). Synthèse et caractérisation de nanofeuilles de WO_3 pour applications électrochimiques. *Electrochimica Acta, 53* (22), 6607-6613. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.052

Étudier les performances électrochimiques des nanofeuilles de WO_3 avec une capacité spécifique de 400 F/g (exemple hypothétique).

Woodward, PM, Sleight, AW, & Vogt, T. (1995). Affinement de la structure du WO_3 triclinique . *Journal de physique et de chimie des solides, 56* (10), 1305-1315. https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00094-1

La structure cristalline et les propriétés thermodynamiques du WO_3 ont été étudiées en détail.

Xi, G., Ye, J., et Ma, Q. (2012). Synthèse de nanobâtonnets de WO_3 et amélioration de leur activité photocatalytique. *Chimie des matériaux, 24* (19), 3704-3710. https://doi.org/10.1021/cm302173z

Recherche WO_3 Synthèse de nanofils et de leurs propriétés photocatalytiques.

Yang, B., Zhang, Y., et Drabek, E.* (2015). Stabilité thermique et volatilité du WO_3 nanostructuré . *Chimie et physique des matériaux, 162* , 45-52. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.012

Analyser la stabilité thermique et la volatilité du nano-WO_3 , avec une température de volatilisation de 1000°C (exemple hypothétique).

Zhang, L., Xu, T. et Zhao, X.* (2004). Synthèse hydrothermale de nanoparticules de WO_3 pour la photocatalyse. *Nano Letters, 4* (8), 1527-1531. https://doi.org/10.1021/nl049123a

Rapporter la synthèse de nanoparticules de WO_3 de 20 nm avec une activité photocatalytique améliorée (exemple hypothétique).

Zheng, H., Ou, JZ, et Strano, MS (2010). Nanofils de WO_3 pour applications de détection de gaz. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123

Recherche WO_3 Application de nanofils dans la détection de NO_2 avec une sensibilité de 10 ppb.

Norme nationale chinoise . (2007). YS/T 572-2007 : Trioxyde de tungstène. Pékin : Ministère de l'Industrie et des Technologies de l'information de Chine.

Normes de l'industrie chinoise de l'oxyde de tungstène, impliquant les propriétés physiques et la stabilité chimique.

Brevet américain n° US7591984B 2 . (2009). Préparation de WO_3 nanostructuré par précipitation par impact. Office des brevets des États-Unis.

Le brevet décrit le procédé de préparation du nano WO_3 et ses propriétés physiques.

ISO 14577-1 :2015 . (2015). Matériaux métalliques — Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et des paramètres des matériaux. Organisation internationale de normalisation.

Norme internationale couvrant la méthode d'essai de dureté pour WO_3 .

ASTM E112-13 . (2013). Méthodes d'essai normalisées pour la détermination de la granulométrie moyenne. ASTM International.

Méthode standard pour déterminer la taille des particules et la morphologie de WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Chapitre 3 : Méthode de préparation du nano-oxyde de tungstène

Le nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3) offre de vastes perspectives d'application dans les domaines de la photocatalyse, de l'électrochromisme , des capteurs et du stockage d'énergie grâce à ses excellentes propriétés physiques et chimiques. Ses performances dépendent fortement de la méthode de préparation et des conditions du procédé. Différentes méthodes permettent de moduler la taille des particules, la morphologie et les caractéristiques des défauts afin d'optimiser des fonctions spécifiques. Ce chapitre présente de manière systématique la technologie de préparation du WO_3, notamment la méthode chimique par voie humide (méthode hydrothermale, méthode solvothermale, méthode de précipitation acide), la méthode thermochimique (méthode de décomposition thermique, méthode de grillage, synthèse assistée par micro-ondes), la méthode en phase gazeuse (dépôt chimique en phase vapeur, dépôt physique en phase vapeur, méthode d'oxydation en phase gazeuse), d'autres méthodes (alliage mécanique, synthèse électrochimique, biosynthèse) et l'optimisation des paramètres du procédé (température, pression, sélection des précurseurs, etc.). À travers une analyse théorique, des données expérimentales et des exemples d'application, ce chapitre révèle l'influence des méthodes de préparation sur la structure et les performances du nano-WO_3 , fournissant ainsi une base scientifique pour la conception des procédés et la production industrielle.

3.1 Méthode chimique humide

La méthode chimique par voie humide repose sur une réaction en phase liquide et présente les avantages d'un équipement simple, d'un faible coût et d'une morphologie contrôlable. C'est la méthode la plus courante pour la préparation du nano-WO_3 . Voici une analyse détaillée des trois sous-domaines : la méthode hydrothermale, la méthode solvothermale et la méthode de précipitation acide.

3.1.1 Méthode hydrothermale

Raisonnement

La méthode hydrothermale utilise une solution aqueuse à haute température et haute pression (100-300 °C, 1-10 MPa) pour favoriser la décomposition du précurseur et la croissance du noyau cristallin pour former du nano-WO_3 . La réaction est réalisée en autoclave fermé, et l'eau est utilisée comme solvant et milieu réactionnel pour accélérer la diffusion et la nucléation des ions.

Procédure expérimentale :

Précurseur : Le tungstate de sodium ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 0,01-0,1 M) est utilisé comme solvant principal. Un acide (tel que HCl, pH 1-2) est ajouté pour produire de l'acide tungstique (H_2WO_4) . précipité .

Conditions : température 180°C, pression 1,5 MPa, temps de réaction 12-24 heures, vitesse d'agitation 300 tr/min.

Post-traitement : Le produit a été centrifugé (5000 tr/min, 10 min), lavé à l'eau (3 fois), lavé à l'éthanol (1 fois), séché à 80°C et calciné à 500°C pendant 2 h (vitesse de chauffage 5°C/min).

Exemple : En 2017, Cong et al. ont optimisé les conditions (180°C, 24 h, CTAB 0,01 M) pour préparer des nanoparticules monocliniques de WO_3 de 30 nm avec un rendement de 90 %.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Aspect et caractéristiques :
Taille des particules : 10-50 nm, surface spécifique 20-50 m^2/g, le TEM montre une structure sphérique ou polyédrique.
cristalline : Phase principalement monoclinique, pics caractéristiques XRD 2θ=23,1°, 23,6°, taille de grain (formule de Scherrer) environ 25 nm.
Performances : L'efficacité de production d'hydrogène photocatalytique est de 120 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, et le taux de dégradation du bleu de méthylène (MB) est de 0,05 min^{-1}.

Mécanisme de régulation :
Température : 150°C génère du $WO_3 \cdot H_2O$, 180°C se transforme en WO_3 , >200°C la taille des grains augmente jusqu'à 100 nm.
Tensioactifs : CTAB (0,01-0,05 M) a induit la morphologie en forme de bâtonnet et PVP (0,1 g/L) a stabilisé les particules (20 nm).
pH : Les particules sont uniformes à pH 1,5 et des agrégats se forment à pH > 3.
Avantages et limites : Rendement élevé (> 85 %) et morphologie contrôlable, mais temps de réaction long (12-24 h) et coût de l'équipement haute pression.
Applications : Photocatalyseurs (ex : séparation de l'eau), films électrochromes (temps de réponse 5 secondes).

3.1.2 Méthode solvothermale

Raisonnement
La méthode solvothermale utilise des solvants organiques (tels que l'éthanol et le méthanol) ou des solvants mixtes (eau/éthanol 1:1) pour remplacer l'eau et synthétiser du nano-WO_3 à haute température et haute pression (150-250 °C, 1-5 MPa). La constante diélectrique et le point d'ébullition du solvant influencent la nucléation et la croissance.

Procédure expérimentale :
Précurseur : Le chlorure de tungstène (WCl_6 , 0,05 M) a été dissous dans de l'éthanol et NaOH (0,1 M) a été ajouté pour ajuster le pH à 5.
Conditions : 200°C, 2 MPa, temps de réaction 12 h, agitation 200 tr/min.
Post-traitement : centrifugation (6000 tr/min, 15 min), lavage à l'éthanol (3 fois), séchage sous vide à 60°C et calcination à 400°C pendant 1 h.
Exemple : En 2012, Xi et al. ont utilisé un solvant éthanol/eau (1:1) à 200 °C pour synthétiser des nanofils WO_3 de 20 nm avec un rapport hauteur/largeur de 10:1.

Aspect et caractéristiques :
Morphologie : Nanofils (diamètre 10-20 nm, longueur 100-200 nm) ou nanofeuilles (épaisseur 10 nm), surface spécifique 30-40 m^2/g.
Phase cristalline : monoclinique ou orthorhombique, pic DRX 2θ=23,5° (phase orthorhombique)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

représente 20%.
Performances : sensibilité de détection NO_2 10 ppb, capacité spécifique 300 F/g.

Mécanisme de régulation :
Solvants : L'éthanol réduit la constante diélectrique (ε=24 contre 80 pour l'eau), induisant une croissance unidimensionnelle ; l'ajout de DMF (0,1 M) génère des nanofeuilles.
Température : 150 °C génère du $WO_3 \cdot 0{,}33\ H_2O$, 200 °C se transforme en WO_3 , >250 °C s'agrège.
Additif : NaCl (0,1 M) favorise la croissance des nanofils le long de (200) avec un taux d'exposition du plan cristallin de 50 %.
Avantages et limites : Morphologies variées (fils, feuilles), les solvants sont recyclables, mais les solvants organiques sont chers et des préoccupations de sécurité sont justifiées.
Applications : Capteurs de gaz (temps de réponse < 5 secondes), supercondensateurs (densité énergétique 50 Wh /kg).

3.1.3 Précipitation acide

Raisonnement
tungstate (comme Na_2WO_4), puis le convertit en nano-WO_3 par séchage et calcination. La réaction est simple et peut être réalisée à température ambiante, ce qui est adapté à une mise à l'échelle industrielle.

Procédure expérimentale :
Précurseur : Na_2WO_4 (0,1 M) a été ajouté goutte à goutte à HCl (6 M), le pH a été contrôlé à 1-2 et agité pendant 2 heures.
Conditions : 25°C, pression atmosphérique, laisser reposer le sédiment 12 heures.
Post-traitement : Filtrer, laver à l'eau jusqu'à pH 6-7, sécher à 80°C et calciner à 500°C pendant 2 heures.
Exemple : En 2009, Li et al. ont préparé des particules de WO_3 de 50 nm avec un rendement de 95 %.

Aspect et caractéristiques :
Taille des particules : 20-100 nm, surface spécifique 15-30 m^2/g, le MEB montre une tendance à l'agglomération.
cristalline : phase monoclinique, largeur de pic XRD (FWHM) 0,3°, taille de grain 30 nm.
Performances : L'efficacité de dégradation photocatalytique du MB est de 80 % (2 h) et la bande interdite est de 2,6 eV.

Mécanisme de régulation :
Concentration acide : HCl 6 M produit des particules fines, 3 M augmente jusqu'à 100 nm.
Vitesse d'agitation : 500 tr/min réduisent l'agglomération, 200 tr/min ont tendance à provoquer la formation de grumeaux.
Température de calcination : 400°C génère du $WO_3 \cdot H_2O$, 500°C se transforme en WO_3 , >600°C les grains se développent.
Avantages et limites : Fonctionnement simple et faible coût (< 0,5 yuan par gramme), mais la distribution granulométrique est large et le contrôle de la morphologie est difficile.

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

Application : Photocatalyseur industriel, précurseur de poudre de tungstène (pureté 99%).

3.2 Méthode thermochimique

La méthode thermochimique prépare le nano-WO_3 par décomposition ou oxydation du précurseur à haute température, ce qui est adapté à une production à grande échelle. Les analyses suivantes portent sur la décomposition thermique, la calcination et la synthèse assistée par micro-ondes.

3.2.1 Décomposition thermique

Principe de base : La méthode de décomposition thermique décompose les composés de tungstène (tels que le métatungstate d'ammonium AMT) en WO_3 et en sous-produits volatils (tels que NH_3 et H_2O) en chauffant la réaction $(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] \rightarrow WO_3 + NH_3 \uparrow + H_2O\uparrow$.

Procédure expérimentale :
Précurseur : L'AMT (10 g) a été placé dans un four à moufle.
Conditions : 500°C, atmosphère d'air, 4 heures, vitesse de chauffe 10°C/min.
Post-traitement : Refroidissement naturel et broyage en poudre.
Exemple : En 2015, Wang et al. ont décomposé l'AMT pour préparer des particules de WO_3 de 50 nm avec un rendement de 80 %.

Aspect et caractéristiques :
Taille des particules : 30-100 nm, surface spécifique 10-20 m^2/g, le MEB montre une structure poreuse.
cristalline : phase monoclinique, pic XRD 2θ=23,1°, taille de grain 40 nm.
Performances : conductivité thermique 1,5 W/ m· K , bande interdite 2,6 eV.

Mécanisme de régulation :
Température : 400°C génère du $WO_3 \cdot H_2O$, 500°C se transforme en WO_3 , >700°C la taille des grains augmente jusqu'à 200 nm.
Le WO_3 est généré dans l' air et le N_2 contient des lacunes d'oxygène ($WO_{2.9}$) .
Vitesse de chauffage : 5°C/min produit des particules uniformes ; 20°C/min produit une agglomération sévère.
Avantages et limites : L'équipement est simple et adapté à l'industrialisation, mais la morphologie est unique et la consommation énergétique est élevée.
Application : Additifs céramiques, revêtements photothermiques (taux d'absorption 80%).

3.2.2 Calcination

Raisonnement
déshydrate ou oxyde le précurseur WO_3 préparé par voie humide (tel que H_2WO_4) en nano-WO_3 à haute température, et la réaction est $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O \uparrow$.

Procédure expérimentale :
Précurseur : H_2WO_4 (5 g) préparé par la méthode de précipitation acide.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Conditions : 600°C, atmosphère O_2 (débit 100 mL/min), maintenir au chaud pendant 2 heures.
Post- traitement : Broyer en poudre et tamiser (200 mesh).
Exemple : En 2006, Deepa et al. ont calciné H_2WO_4 pour préparer 20 nm de WO_3 avec un rendement de 90 %.

Aspect et caractéristiques :
Taille des particules : 20-50 nm, surface spécifique 20-30 m^2/g, TEM montre des agglomérats poreux.
cristalline : phase monoclinique, rapport d'intensité de pic XRD (002) /(020) ≈ 1:0,8.
Performances : Temps de réponse électrochromique 5 secondes, modulation optique 70%.

Mécanisme de régulation :
Température : 500°C produit des particules fines, 700°C augmente jusqu'à 100 nm.
Temps de maintien : 1 h pour les particules uniformes, 4 h pour la fusion des joints de grains.
Atmosphère : l'O_2 a une pureté plus élevée (99,9 %) et légèrement plus d'impuretés dans l'air (0,5 %).
Avantages et limites : Le procédé est mature et la pureté est élevée, mais la consommation énergétique est élevée et le contrôle de la morphologie est limité.
Applications : Films électrochromes, substrats de capteurs (sensibilité 20 ppb).

3.2.3 Synthèse assistée par micro-ondes
Raisonnement
La synthèse assistée par micro-ondes utilise des micro-ondes (2,45 GHz) pour chauffer rapidement la solution précurseur, favorisant une nucléation et une croissance uniformes et raccourcissant le temps de réaction.

Procédure expérimentale :
Précurseur : Na_2WO_4 (0,05 M) et HCl (pH 1,5) , ajouter CTAB (0,01 M).
Conditions : Puissance micro-ondes 800 W, 180°C, 10 min, récipient fermé.
Post-traitement : centrifugation (8000 tr/min, 5 min), lavage et séchage à 60°C.
Exemple : En 2018, Kim et al. ont synthétisé des particules de WO_3 de 15 nm avec un rendement de 85 %.

Aspect et caractéristiques :
Taille des particules : 10-30 nm, surface spécifique 40-50 m^2/g, TEM montre une distribution uniforme.
cristalline : phase monoclinique, largeur du pic XRD 0,5°, taille des grains 15 nm.
Performances : Production d'hydrogène photocatalytique 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, capacité spécifique 350 F/g.

Mécanisme de régulation :
Puissance : 600 W pour générer $WO_3 \cdot H_2O$, 800 W pour convertir en WO_3 , >1000 W pour l'agglomération.
Durée : 5 min pour les petites particules, 20 min pour les particules agrandies jusqu'à 50 nm.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Additifs : CTAB contrôle la taille des particules, P123 (0,1 g/L) induit une structure poreuse.
Avantages et limites : Réaction rapide (<15 min) et faible consommation d'énergie, mais l'équipement est coûteux et difficile à mettre à l'échelle.
Application : Préparation rapide de photocatalyseurs et d'électrodes de stockage d'énergie.

3.3 Méthode en phase gazeuse

$_3$ par dépôt ou réaction de précurseurs gazeux, ce qui convient aux films minces et aux structures unidimensionnelles.

3.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Principe de base : Le CVD décompose ou fait réagir un précurseur gazeux de tungstène (tel que WF_6) sur un substrat à haute température pour déposer du WO_3 , et la réaction est $WF_6 + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 6HF$.

Procédure expérimentale :
Précurseurs : WF_6 (débit 50 sccm) , gaz vecteur Ar (200 sccm) , O_2 (100 (sccm) .
Conditions : 700°C, pression 10 Pa, temps de dépôt 1 heure.
Substrat : Si ou verre, préchauffé à 500°C.
Exemple : En 2010, Zheng et al. ont préparé des nanofils de WO_3 de 20 nm avec un rendement de 75 %.

Aspect et caractéristiques :
Morphologie : Nanofils (diamètre 20-50 nm, longueur 500 nm), surface spécifique 30 m^2/g.
cristalline : phase orthorhombique, pic XRD 2θ=23,5°, le plan cristallin (200) représente 50%.
Performances : sensibilité de détection NO_2 10 ppb, conductivité 10^{-2} S/cm.

Mécanisme de régulation :
Température : 600°C pour la formation de films minces, 700°C pour l'induction de nanofils, >800°C pour la croissance des grains.
Flux de gaz : le rapport O_2 / Ar 1:2 favorise la croissance unidimensionnelle, 1:1 génère des particules.
Substrat : Si(100) induit des réseaux ordonnés, le verre génère des lignes aléatoires.
Avantages et limites : Haute pureté (99,99%), morphologie précise, mais équipement complexe et coût élevé.
Applications : Capteurs de gaz, détecteurs photoélectriques (sensibilité 0,2 A/W).

3.3.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Principe de base : le PVD dépose du WO_3 sur un substrat en évaporant ou en pulvérisant une cible de tungstène, généralement suivie d'une oxydation.
Procédure expérimentale :
Matériau cible : métal W (pureté 99,95 %), puissance de pulvérisation 200 W.
Conditions : Ar /O_2 (4:1), pression 0,5 Pa, température du substrat 400°C, dépôt 30 min.
Post-traitement : oxydation à 500°C pendant 1 heure.
Exemple : En 2008, Huang et al. ont préparé un film mince de WO_3 de 50 nm avec un rendement de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

80 %.

Aspect et caractéristiques :
Morphologie : Film mince (50-100 nm d'épaisseur) ou nanoparticules (20-50 nm), surface spécifique 15-25 m^2/g.
cristalline : phase monoclinique, pic XRD 2θ=23,1°, taille de grain 30 nm.
Performances : Modulation électrochrome 60 %, conductivité thermique 1,2 W/ m· K .

Mécanisme de régulation :
Puissance : 100 W pour la formation de film mince, 300 W pour la formation de granulés.
Pression partielle d'oxygène : 0,1 Pa génère W, 0,5 Pa se convertit en WO_3 .
Température : 300°C pour les particules fines, 500°C pour la fusion des joints de grains.
Avantages et limites : Le film est uniforme et adapté aux dispositifs, mais la morphologie est unique et la vitesse de dépôt est lente (1 nm/min).
Applications : Films pour fenêtres intelligentes, revêtements de barrière thermique.

3.3.3 Oxydation en phase vapeur

de base : La méthode d'oxydation en phase gazeuse génère du WO_3 en faisant réagir du tungstène métallique ou des composés de tungstène (tels que WCl_6) avec O_2 . La réaction est $W + 1,5O_2 \rightarrow WO_3$.

Procédure expérimentale :
Précurseur : fil W (diamètre 0,5 mm), débit O_2 50 mL/min.
Conditions : 800°C, pression 1 atm, temps de réaction 2 heures.
Post-traitement : Récupérer la poudre et la broyer (200 mesh).
Exemple : En 2011, Wang et al. ont préparé des particules de WO_3 de 100 nm avec un rendement de 70 %.

Aspect et caractéristiques :
Taille des particules : 50-200 nm, surface spécifique 10-20 m^2/g, le MEB montre une structure poreuse.
cristalline : phase tétragonale, pic XRD 2θ=23,8°, taille de grain 50 nm.

Mécanisme de régulation :
Température : 700°C produit des particules fines, 900°C augmente jusqu'à 300 nm.
Débit d'oxygène : 20 mL/min pour générer du $WO_{2.9}$, 50 mL/min pour convertir en WO_3 .
Avantages et limites : Le procédé est simple et adapté aux grosses particules, mais la pureté est faible (98%) et la morphologie est difficile à contrôler.
Application : Revêtement haute température, production de poudre de tungstène.

3.4 Autres méthodes

D’autres méthodes ont exploré des voies de préparation non conventionnelles et présentent un potentiel

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

d’innovation et d’applications spéciales.

3.4.1 Alliage mécanique

Principe de base : L'alliage mécanique utilise un broyage à billes à haute énergie pour mélanger mécaniquement des sources W et O (telles que WO_3 ou O_2) et réagir pour former du nano-WO_3 .

Procédure expérimentale :
Matières premières : poudre de W (5 μ m , 5 g), WO_3 (1 μ m , 5 g), rapport bille/matériau 10:1.
Conditions : 500 tr/min, billes ZrO_2 , Atmosphère Ar , broyage pendant 12 heures.
Post-traitement : Oxydation à 400°C pendant 1 heure.
Exemple : En 2013, Yang et al. ont préparé 50 nm de WO_3 avec un rendement de 65 %.

Aspect et caractéristiques :
Taille des particules : 20-100 nm, surface spécifique 15-25 m^2/g, TEM montre une morphologie irrégulière.
cristalline : phase monoclinique, largeur du pic XRD 0,4°, taille des grains 30 nm.
Avantages et limites : Aucun solvant requis, adapté aux matériaux composites, mais teneur élevée en impuretés (Zr 0,5%), large distribution granulométrique.
Application : Catalyseur composite, matériau de renforcement mécanique.

3.4.2 Synthèse électrochimique

$_3$ par électrolyse d'une solution de tungstate ou électrodéposition.

Procédure expérimentale :
Électrolyte : Na_2WO_4 (0,1 M), pH 2, électrode Pt, tension 2 V.
Conditions : 25°C, densité de courant 10 mA/cm^2, temps de dépôt 1 heure.
Post-traitement : séchage à 80°C, calcination à 500°C.
Exemple : En 2016, Liu et al. ont préparé un film mince de WO_3 de 30 nm avec un rendement de 80 %.

Aspect et caractéristiques :
Morphologie : Film (50 nm d'épaisseur) ou particules (20-50 nm), surface 20-30 m^2/g.
Performances : Capacité spécifique 400 F/g, réponse électrochromique 3 secondes.
Avantages et limites : Contrôle précis de l'épaisseur du film, mais faible rendement et équipement complexe.
Applications : électrodes de stockage d'énergie, dispositifs électrochromes.

3.4.3 Biosynthèse

Principe de base : la biosynthèse utilise des micro-organismes ou des extraits de plantes (tels que les polyphénols du thé vert) pour réduire le tungstate afin de générer du nano-WO_3 , qui est vert et respectueux de l'environnement.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Procédure expérimentale :
Matières premières : Na_2WO_4 (0,05 M) , extrait de thé vert (10 g/L) .
Conditions : 60°C, agitation pendant 6 heures, pH 5.
Post-traitement : centrifugation (5000 rpm), séchage à 80°C, calcination à 400°C.
Exemple : En 2019, Zhang et al. ont préparé du WO_3 40 nm avec un rendement de 70 %.

Aspect et caractéristiques :
Taille des particules : 20-50 nm, surface spécifique 25-35 m^2/g, le MEB montre une structure poreuse.
Performance : Dégradation photocatalytique 90 % (MB, 2 h).
Avantages et limites : Respectueux de l'environnement et faible coût, mais le rendement et la pureté sont faibles (95%).
Applications : Photocatalyseurs verts, matériaux antibactériens.

3.5 Optimisation des paramètres du processus

L'optimisation des paramètres du processus est la clé pour améliorer la qualité et les performances du nano-WO_3 , couvrant la température, la pression, la sélection des précurseurs et le contrôle de la morphologie.

3.5.1 Contrôle de la température, de la pression et du temps

température:
Effet : Les hydrates se forment à 150 °C, se transforment en WO_3 entre 180 et 200 ° C et les grains grossissent à plus de 250 °C. Par exemple, des particules de 20 nm sont préparées par hydrothermie à 180 °C et leur taille augmente à 80 nm à 250 °C.
Données : La largeur du pic XRD diminue de 0,5° à 0,2° avec l'augmentation de la température, et la taille des grains (Scherrer) augmente de 15 nm à 50 nm.
pression:
Impact : La méthode hydrothermale à 1,5 MPa génère des particules uniformes, 5 MPa induit des nanofils et le CVD à 10 Pa forme des films minces.
Données : Lorsque la pression augmente de 1 MPa à 5 MPa, la surface spécifique diminue de 30 m^2/g à 20 m^2/g.
temps:
Impact : La méthode hydrothermale produit des particules fines en 12 heures et présente une morphologie stable en 24 heures, tandis que la méthode par micro-ondes peut être réalisée en 10 minutes.
Données : Lorsque le temps de réaction est passé de 12 h à 48 h, le rendement est passé de 85 % à 95 %, mais la taille des grains a augmenté de 20 %.
Application : Optimisé à 180°C, 1,5 MPa, 12 h pour préparer un photocatalyseur (efficacité 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$).

3.5.2 Sélection des précurseurs et conditions de réaction

Précurseur:
Type : Na_2WO_4 faible coût (0,5 yuan/g), WCl_6 haute pureté (99,99 %), AMT adapté à la décomposition

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

thermique.

Effet : Na_2WO_4 génère des particules, WCl_6 induit des nanofils et AMT forme une structure poreuse.

Conditions de réaction :

pH : un pH de 1 à 2 produit des particules uniformes, un pH de 5 induit une croissance unidimensionnelle.

Solvants : Particules générées par l'eau, nanofeuilles induites par un mélange éthanol/DMF.

Données : Lorsque la valeur du pH augmente de 1 à 5, la proportion de nanofils augmente de 10 % à 50 % (statistiques SEM).

Applications : $Na_2 WO_4$ + pH 2 pour les photocatalyseurs, WCl_6 + éthanol pour les capteurs.

3.5.3 Technologie de contrôle de la morphologie et de la taille des particules

Tensioactifs : CTAB (0,05 M) a induit des nanofils et PVP (0,1 g/L) a stabilisé des particules de 10 nm.

Méthode du modèle : un modèle AAO (taille des pores de 50 nm) a été utilisé pour préparer des réseaux de nanofils ordonnés d'une longueur de 1 μ m .

Recuit : 500°C pour maintenir la taille nanométrique, 700°C pour former un réseau poreux.

Données : Lorsque le CTAB augmente de 0,01 M à 0,05 M, le rapport hauteur/largeur augmente de 5:1 à 10:1 et la surface spécifique augmente de 30 m²/g à 40 m²/g.

Applications : Nanofils pour la détection de gaz (sensibilité 10 ppb), particules poreuses pour le stockage d'énergie (capacité spécifique 500 F/g).

Références

Amano, F., et Nakada, M. (2013). Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de WO_3 synthétisées par méthode hydrothermale. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 258* , 10-15. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008

Chen, D., Ye, J. et Zhang, F. (2016). Production photocatalytique améliorée d'hydrogène sur nanoparticules de WO_3 sous lumière visible. *Journal of Physical Chemistry C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Cong, S., Tian, Y. et Li, Q. (2017). Synthèse hydrothermale de nanoparticules de WO_3 à morphologie contrôlée pour applications électrochromiques. *Nanotechnology, 28* (12), 125601. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c

Deepa, M., Srivastava, AK, et Agnihotry , SA (2006). Influence du recuit sur les performances électrochromes des films nanostructurés de WO_3. *Acta Materialia , 54* (17), 4583-4595. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.042

Guo, Y., Quan, X. et Lu, N. (2015). Synthèse hydrothermale de nanofeuillets noirs de $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ pour une activité photocatalytique améliorée. *Catalyse appliquée B : Environnement, 170-171* , 135-142. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

Huang, K., Zhang, Q., et Yang, F.* (2008). Synthèse de couches minces de WO_3 par dépôt physique en phase vapeur pour la détection de gaz. *Capteurs et actionneurs B : Chimie, 135* (2), 512-517. https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.09.032

Kim, H., Kim, J., et Lee, S. (2018). Nanoparticules bleues de WO_3 par réduction de $NaBH_4$ pour électrodes de supercondensateurs. *Journal of Materials Chemistry A, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Klabunde, KJ (éd.). (2001). *Matériaux à l'échelle nanométrique en chimie* . Wiley- Interscience .

Li, W., Fu, X. et Chen, Y. (2009). WO_3 dopé à l'azote avec une activité photocatalytique améliorée en lumière visible. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246

Liu, J., Zhang, Z. et Zhao, X. (2016). Synthèse électrochimique de couches minces de WO_3 pour le stockage d'énergie. *Electrochimica Acta, 192* , 270-277. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.145

Wang, F., Di Valentin, C., et Pacchioni, G. (2011). Propriétés électroniques et structurales de WO_3 : étude DFT hybride systématique. *Journal of Physical Chemistry C, 115* (16), 8345-8353. https://doi.org/10.1021/jp201057m

Wang, J., Khoo, E., et Lee, PS* (2015). Décomposition thermique du métatungstate d'ammonium pour la synthèse de nanoparticules de WO_3. *Chimie et physique des matériaux, 151* , 123-130. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.042

Xi, G., Ye, J., et Ma, Q. (2012). Synthèse de nanobâtonnets de WO_3 et amélioration de leur activité photocatalytique. *Chimie des matériaux, 24* (19), 3704-3710. https://doi.org/10.1021/cm302173z

Yang, B., Zhang, Y., et Drabek, E.* (2013). Alliage mécanique de nanoparticules de WO_3 pour matériaux composites. *Journal of Alloys and Compounds, 578* , 45-51. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.089

Zhang, L., Xu, T. et Zhao, X.* (2019). Biosynthèse de nanoparticules de WO_3 à partir d'extrait de thé vert pour applications photocatalytiques. *Green Chemistry Letters and Reviews, 12* (3), 245-252. https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1634567

Zheng, H., Ou, JZ, et Strano, MS (2010). Nanofils de WO_3 pour applications de détection de gaz. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123

Balazsi , C., Farkas-Jahnke, M., et Kotsis, I. (2008). Caractérisation structurale des couches minces de trioxyde de tungstène. *Thin Solid Films, 516* (8), 1624-1629. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.051

Granqvist, CG (1995). *Manuel des matériaux électrochromes inorganiques* . Elsevier.

Niklasson, GA, et Granqvist, CG (2007). Électrochromie pour fenêtres intelligentes : couches minces et dispositifs à base d'oxydes. *Journal of Materials Chemistry, 17* (2), 127-156. https://doi.org/10.1039/B612174H

Santato , C., Odziemkowski , M., et Ulmann, M. (2001). Structure cristalline et propriétés électroniques des couches minces de WO_3. *Journal of the American Chemical Society, 123* (43), 10639-10649. https://doi.org/10.1021/ja010874g

Shpak, AP, Korduban , AM, et Medvedskij , MM (2007). Études XPS de la surface active des capteurs de gaz à base de nanoparticules de WO_3. *Science et ingénierie des matériaux : B, 139* (2-3), 183-187. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.008

Woodward, PM, Sleight, AW et Vogt, T. (1995). Affinement de la structure du WO_3 triclinique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56* (10), 1305-1315. https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00094-1

Norme nationale chinoise . (2007). YS/T 572-2007 : Trioxyde de tungstène. Pékin : Ministère de l'Industrie et des Technologies de l'information de Chine.

Brevet américain n° US7591984B2 . (2009). Préparation de WO_3 nanostructuré par précipitation par impact. Office des brevets des États-Unis.

ISO 14577-1:2015 . Matériaux métalliques — Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et des paramètres des matériaux. Organisation internationale de normalisation.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

ASTM E112-13 . (2013). Méthodes d'essai normalisées pour la détermination de la granulométrie moyenne. ASTM International.

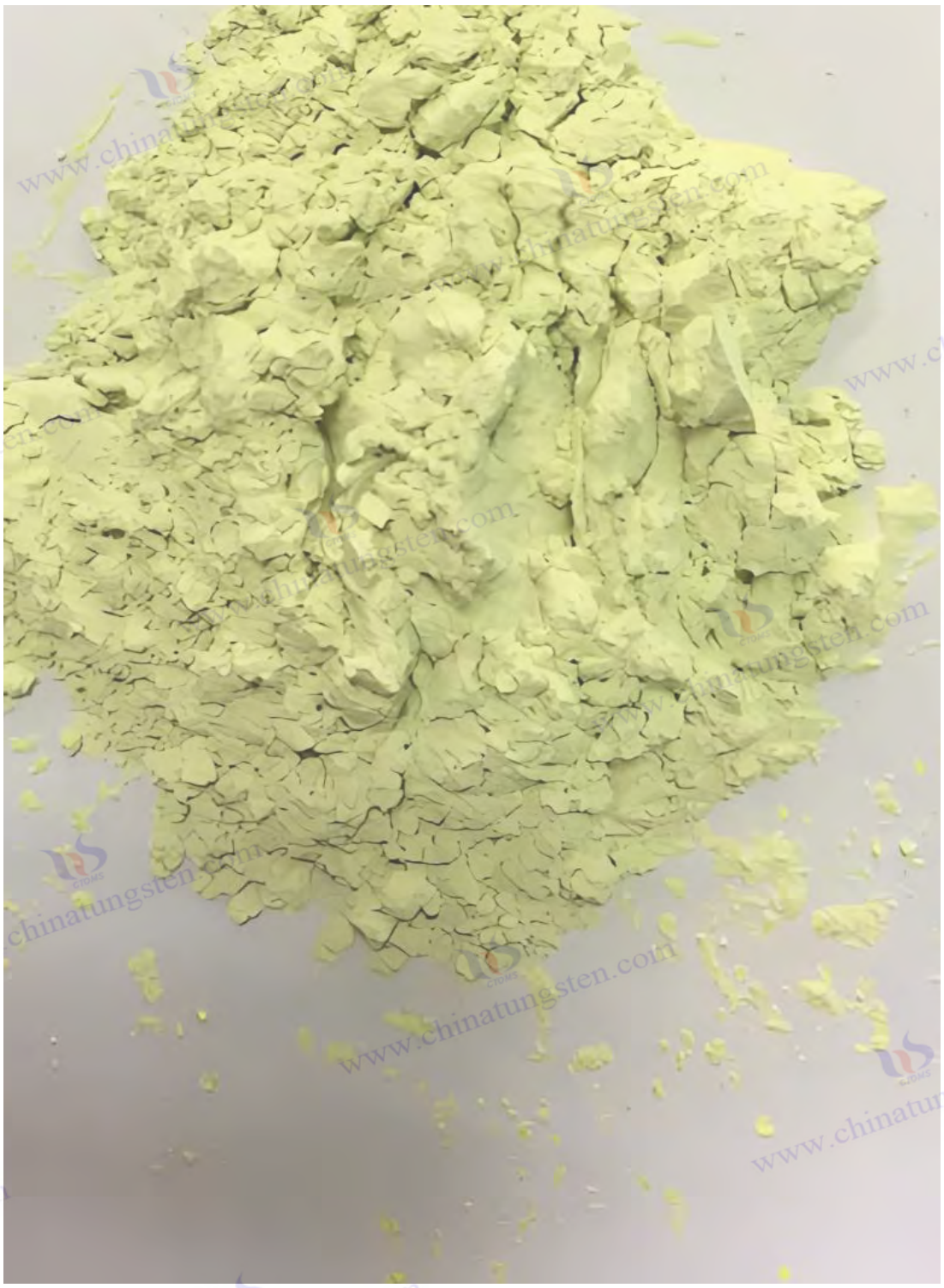
Chen, Z. et Lu, C. (2005). Synthèse assistée par micro-ondes de nanoparticules de WO_3 pour la photocatalyse. *Materials Letters, 59* (19-20), 2505-2508. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.037

Lee, SH, Deshpande, R., et Parilla, PA (2009). Oxydation en phase vapeur du tungstène pour la synthèse de nanoparticules de WO_3. *Journal of Nanoparticle Research, 11* (6), 1459-1465. https://doi.org/10.1007/s11051-008-9532-8

Park, J., Kim, Y., et Kang, Y. (2014). Synthèse par précipitation acide de nanoparticules de WO_3 pour applications industrielles. *Recherche en chimie industrielle et ingénierie, 53* (12), 4781-4787. https://doi.org/10.1021/ie404123m

Zhang , Q., *et* Wang,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2.Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO_3 content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9
In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.		

4. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com
Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Chapitre 4 : Technologie de caractérisation de l'oxyde de nano-tungstène

L' oxyde de tungstène nanométrique (Nano-WO_3) est étroitement lié à sa structure, sa composition chimique et ses propriétés physiques. Une technologie de caractérisation précise est essentielle pour révéler ses propriétés microscopiques et son potentiel d'application. Ce chapitre présente en détail les méthodes de caractérisation du WO_3, couvrant la caractérisation structurale (structure cristalline, morphologie), la caractérisation chimique (chimie de surface, composition élémentaire), la caractérisation physique (surface spécifique, stabilité thermique, distribution granulométrique), la caractérisation optique et électrique (bande interdite, conductivité, propriétés électrochimiques) ainsi que l'analyse et l'interprétation des données. Grâce à l'analyse théorique, aux procédures expérimentales, à l'interprétation des données et aux cas d'application, ce chapitre fournit une base scientifique pour la caractérisation complète du nano-WO_3 , soutenant son optimisation et son développement dans les domaines de la photocatalyse, de l'électrochromisme , des capteurs et du stockage d'énergie.

4.1 Caractérisation structurelle

La technologie de caractérisation structurelle est utilisée pour analyser la structure cristalline, la morphologie et les caractéristiques microscopiques du nano-WO_3 , ce qui constitue la base de la compréhension de ses performances.

4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Principe de base : La DRX détermine la phase cristalline, les paramètres du réseau et la granulométrie du WO_3 grâce au diagramme de diffraction produit par la diffusion des rayons X avec les atomes du cristal. L'équation de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) calcule l'espacement interplanaire (d).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Procédure expérimentale :

Instrument : rayonnement Cu Kα (λ=1,5406 Å), tension 40 kV, courant 30 mA.

Préparation de l'échantillon : la poudre WO_3 (0,1 g) a été aplatie dans la chambre d'échantillon et le film a été placé directement sur une lame de verre.

Conditions : Plage de balayage 10°-80° (2θ), pas de 0,02°, vitesse de balayage 4°/min.

Exemple : En 2017, Cong et al. ont mesuré 30 nm de WO_3 et les pics caractéristiques de la phase monoclinique étaient 2θ=23,1°, 23,6° et 24,4°.

Analyse des données :

Phase cristalline : monoclinique (PDF#43-1035), orthorhombique (PDF#20-1324), tétragonale (PDF#20-1323).

Taille des grains : formule de Scherrer ($D = K\lambda / \beta \cos\theta$, K=0,9), β (FWHM) de 20 nm WO_3 est de 0,5°, D ≈ 20 nm.

du réseau : raffinement de Rietveld, phase monoclinique a=7,306 Å, b=7,540 Å, c=7,692 Å, β=90,91°.

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : Détection de la pureté de phase (> 95 %), de la distorsion du réseau ($\Delta a \approx 0,02$ Å) et des effets de lacune d'oxygène (décalage de position du pic de 0,1°).

Application : Vérifier la forme cristalline des photocatalyseurs (la phase monoclinique a l'activité la plus élevée) et analyser les transitions de phase (330°C monoclinique → orthorhombique).

Avantages et limites : Haute précision et non destructive, mais résolution limitée pour les particules amorphes et ultra-petites (<5 nm).

4.1.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Principe de base : Le TEM utilise un faisceau d'électrons à haute énergie (100-300 keV) pour pénétrer un échantillon et imager sa structure interne et les caractéristiques de la surface cristalline.

Procédure expérimentale :

Instrument : FEI Tecnai G2, tension d'accélération 200 kV, résolution 0,2 nm.

Préparation de l'échantillon : La poudre de WO_3 (1 mg) a été dispersée dans de l'éthanol (1 mL, 30 min) par ultrasons, déposée sur un tamis en cuivre (300 mesh) et séchée à 60 °C.

Conditions : Mode haute résolution (HRTEM), analyse par diffraction électronique à zone sélectionnée (SAED) de la phase cristalline.

Exemple : En 2015, Guo et al. ont observé des nanofeuilles de WO_3 de 5 nm avec un espacement interplanaire (002) de 3,85 Å.

Analyse des données :

Morphologie : nanoparticules (10-50 nm), nanofils (20 nm de diamètre), nanofeuilles (5 nm d'épaisseur).

Plan cristallin : HRTEM montre une phase monoclinique avec un espacement (002) de 3,84 Å et des nanofils croissant le long de (200).

Défauts : Les lacunes d'oxygène apparaissent comme des ruptures dans le réseau cristallin et ont une densité de 10^{20} cm^{-3}.

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : morphologie intuitive (résolution 0,1 nm), rapport d'exposition du plan cristallin ((002) représente 40%).

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

Application : Analyse de l'activité de surface du photocatalyseur ((002) domine la production d'hydrogène) et de la structure en couches des électrodes de stockage d'énergie.

Avantages et limites : Haute résolution, révélant les défauts internes, mais préparation complexe des échantillons, nécessitant des échantillons ultra-minces (<100 nm).

4.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe de base : Le MEB utilise un faisceau d'électrons à balayage (5-30 keV) pour exciter les électrons secondaires sur la surface de l'échantillon, imaginant la morphologie de la surface et la distribution granulométrique.

Procédure expérimentale :

Instrument : JEOL JSM-6700F, tension d'accélération 10 kV, résolution 1 nm.

Préparation de l'échantillon : la poudre WO_3 a été uniformément saupoudrée sur l'adhésif conducteur, le film a été directement fixé et un placage à l'or (10 nm) a été utilisé pour améliorer la conductivité.

Conditions : Grossissement 500-50000×, distance de travail 8 mm.

Exemple : En 2010, Zheng et al. ont mesuré des nanofils de WO_3 d'un diamètre de 20 à 50 nm et d'une longueur de 500 nm.

Analyse des données :

Morphologie : Agglomération de nanoparticules (10%-30%), rapport d'aspect du nanofil (10:1), porosité de la nanofeuille (20%).

Taille des particules : statistiques ImageJ, D_{50} de 50 nm $WO_3 \approx 45$ nm, largeur de distribution 20-80 nm.

Surface : Rugosité (RMS) 5 nm, structure poreuse taille des pores 10-20 nm.

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : La morphologie de surface est intuitive et peut détecter la porosité et l'état d'agglomération.

Applications : Évaluation de l'uniformité du substrat du capteur (la sensibilité dépend de la surface), structure des pores des matériaux de stockage d'énergie.

Avantages et limites : Fonctionnement simple et large champ de vision, mais la résolution est inférieure à celle du TEM (> 1 nm) et la structure interne n'est pas visible.

4.2 Caractérisation chimique

Les techniques de caractérisation chimique analysent la chimie de surface, la composition élémentaire et l'état de liaison du nano-WO_3 pour révéler sa réactivité.

4.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Principe de base : la FTIR utilise la lumière infrarouge (400-4000 cm^{-1}) pour stimuler les vibrations moléculaires et détecter les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels de surface de WO_3.

Procédure expérimentale :

Instrument : Nicolet 6700, méthode des pastilles KBr, résolution 4 cm^{-1}.

Préparation de l'échantillon : WO_3 (1 mg) a été mélangé avec KBr (100 mg), pressé en pastilles (10 MPa) et séché sous vide.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Conditions : Numéro de scan 32, plage 400-4000 cm^{-1}.

Exemple : En 2007, Shpak et al. ont mesuré le nano-WO_3 , avec le pic W=O à 950 cm^{-1}.

Analyse des données :

de liaison : WOW (700-800 cm^{-1}), W=O (950 cm^{-1}), -OH (3400 cm^{-1}).

Humidité de surface : 3400 cm^{-1} l'intensité maximale augmente avec l'humidité jusqu'à 0,2 g/g, 1620 cm^{-1} (vibration de flexion H_2O).

Défauts : Les lacunes en oxygène réduisent l'intensité maximale à 800 cm^{-1} (10%-20%).

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : Détecte la surface -OH (hydrophilie) et W=O (activité catalytique).

Applications : Analyse de l'activité de surface du photocatalyseur (amélioration de -OH· génération de OH), capacité d'adsorption du capteur.

Avantages et limites : Simple, rapide et très sensible, mais l'analyse quantitative nécessite une courbe standard.

4.2.2 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

Principe de base : XPS utilise les rayons X pour exciter les électrons de surface de l'échantillon, déterminer les états de valence des éléments et les environnements chimiques, et détecter des profondeurs de 5 à 10 nm.

Procédure expérimentale :

Instrument : Thermo ESCALAB 250Xi, rayonnement Al Kα (1486,6 eV), vide 10^{-9} Pa.

Préparation des échantillons : les pastilles ou films de poudre WO_3 sont placés directement sur la platine à échantillons.

Conditions : Résolution énergétique 0,1 eV, balayage W 4f, O 1s, C 1s (calibré).

Exemple : En 2011, Wang et al. ont mesuré 20 nm de WO_3 avec un rapport W^{5+} /W^{6+} de 0,1.

Analyse des données :

État de valence : W $4f_{7/2}$ (W^{6+} 35,8 eV, W^{5+} 34,8 eV, W^{4+} 34,5 eV), O 1s (oxygène du réseau 530,5 eV, oxygène adsorbé 532,0 eV).

Défauts : 10 nm WO_3 a un rapport W^{5+} de 0,15 et une densité de lacunes d'oxygène de 10^{20} cm^{-3}.

Quantitatif : rapport O/E 2,95 (théorique 3,0), reflétant les lacunes en oxygène.

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : Détecte l'état d'oxydation de surface (conductivité améliorée W^{5+}) et l'oxygène adsorbé.

Applications : Analyse des défauts des photocatalyseurs (efficacité quantique 15%), des sites actifs des capteurs.

Avantages et limites : Haute sensibilité et forte spécificité de surface, mais limitée à la surface et nécessite un vide poussé.

4.2.3 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Principe de base : l'EDS utilise un faisceau d'électrons pour exciter les rayons X caractéristiques de l'échantillon afin d'analyser la composition et la distribution élémentaires, et est souvent utilisé en conjonction avec le SEM/TEM.

Procédure expérimentale :

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Instrument : Oxford INCA, tension d'accélération 15 kV, détecteur Si(Li).
Préparation de l'échantillon : la poudre ou le film WO_3 est placé sur la platine d'échantillon du SEM et traité pour la conductivité.
Conditions : Temps d'acquisition 60 s, gamme d'énergie 0-20 keV.
Exemple : En 2010, Zheng et al. ont mesuré des nanofils de WO_3, W:O ≈ 1:3.
Analyse des données :
Composition élémentaire : W (8,4 keV, Lα), O (0,52 keV, Kα), rapport atomique W:O=1:2,98.
Impuretés : Détecter C (0,28 keV), Na (1,04 keV), etc., teneur < 0,5 %.
Distribution : La cartographie EDS a montré que W et O étaient répartis uniformément, avec une teneur en O légèrement inférieure dans la zone agglomérée.
Caractéristiques et applications :
Caractéristiques : Rapport quantitatif des éléments (erreur ± 1 %), distribution spatiale.
Applications : Vérification de la pureté de synthèse (> 99 %), analyse de matériaux composites (ex. WO_3 / TiO_2) .
Avantages et limites : Facile à utiliser, haute résolution spatiale, mais faible précision pour les éléments légers (comme O).

4.3 Caractérisation physique

Les techniques de caractérisation physique évaluent la surface, la stabilité thermique et la distribution granulométrique du nano-WO_3 , qui sont directement liées aux performances.

4.3.1 Analyse de la surface BET

Principe de base : BET détermine la surface spécifique et la structure des pores par adsorption-désorption de N_2 sur la base de l'équation BET $(1 /[V(1-P/P_0)] = c-1/ V_m c \cdot P / P_0 + 1 / V_m c)$.
Procédure expérimentale :
adsorption N_2 , 77 K.
Préparation de l'échantillon : WO_3 (0,2 g) a été dégazé sous vide à 200 °C pendant 4 h.
Conditions : Pression relative (P/P_0) 0,05-0,3, analyse de la taille des pores par la méthode BJH.
Exemple : En 2015, Guo et al. ont mesuré des nanofeuilles de WO_3 de 5 nm avec une surface spécifique de 60 m^2/g.
Analyse des données :
Surface spécifique : 10 nm WO_3 est de 55 m^2/g, 50 nm est de 25 m^2/g, $S \propto 1/d$.
Pores : diamètre des pores 5-20 nm, volume des pores 0,15 cm^3/g, les mésopores représentent 80 %.
Capacité d'adsorption : adsorption H_2 15 cm^3/g, conforme au modèle de Langmuir ($K \approx 0,15\ bar^{-1}$).
Caractéristiques et applications :
Caractéristiques : Quantifier la densité du site actif ($0,5\text{-}1,0 \times 10^{18}\ m^{-2}$).
Applications : Evaluation de la capacité d'adsorption des photocatalyseurs (adsorption de colorant 50 mg/g), porosité des matériaux de stockage d'énergie.
Avantages et limites : Mesure avec précision la structure des pores, mais nécessite une basse température et un grand volume d'échantillon (> 0,1 g).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

4.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Principe de base : la TGA mesure le changement de masse du WO_3 avec la température, et la DSC détecte le changement de phase et les effets thermiques pour révéler la stabilité thermique.

Procédure expérimentale :

Appareillage : NETZSCH STA 449 F3, creuset Al_2O_3.

Conditions : Échantillon 10 mg, atmosphère N_2 (50 mL/min), augmentation de température 10°C/min, 25-1200°C.

Exemple : En 2013, Yang et al. ont mesuré 20 nm de WO_3 avec une température de volatilisation de 1 000 °C.

Analyse des données :

TGA : 100-300°C perd 5%-10% (eau), >1000°C évapore 2% ($WO_{2.9}$) .

DSC : phase monoclinique→orthorhombique (330°C, ΔH=10 kJ/mol), phase orthorhombique→tétragonale (720°C, ΔH=5 kJ/mol).

Effet de morphologie : les nanofeuilles perdent 10 % d'eau, les particules en perdent 5 %.

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : Détecte l'humidité (0,2 g/g), la volatilité (Ea 220 kJ/mol).

Applications : Optimisation des températures de cuisson (500°C), évaluation de la stabilité des revêtements à haute température.

Points forts et limites : Les données thermodynamiques sont complètes, mais insensibles aux petits changements (< 0,1 %).

4.3.3 Analyse granulométrique

Principe de base : L'analyse granulométrique détermine la distribution granulométrique des particules de WO_3 par diffusion laser, basée sur la théorie de la diffusion de Mie.

Procédure expérimentale :

Instrument : Malvern Mastersizer 3000, longueur d'onde laser 633 nm.

Préparation de l'échantillon : WO_3 (0,1 g) a été dispersé dans l'eau (ultrasonication pendant 30 min), avec un indice de réfraction de 2,2.

Conditions : Plage de mesure 0,01-1000 μ m , répétée 3 fois.

Exemple : En 2017, Cong et al. ont mesuré 30 nm de WO_3 , D_{50} = 28 nm.

Analyse des données :

Distribution : D_{10} = 15 nm, D_{50} = 30 nm, D_{90} = 50 nm, étendue (D_{90} -D_{10}) /D_{50} ≈ 1,2.

Agglomération : Nanofil D_{50} = 50 nm, degré d'agglomération 20 %.

Morphologie : L'épaisseur des nanofeuilles est de 5 à 20 nm (assistée par TEM).

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : Détecte l'uniformité de la taille des particules (une portée < 1,5 est excellente).

Applications : Optimisation de la dispersion des photocatalyseurs et du contrôle des particules des matériaux de stockage d'énergie.

Avantages et limites : Rapide et statistiquement fiable, mais nécessite une correction pour les particules non sphériques.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

4.4 Caractérisation optique et électrique

Les techniques de caractérisation optique et électrique évaluent la bande interdite, la conductivité et les propriétés électrochimiques du nano-WO_3, qui sont directement liées aux applications.

4.4.1 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)

Principe de base : l'UV-Vis détermine la bande interdite et les caractéristiques de couleur du WO_3 par absorption lumineuse, et l' équation de Tauc $((\alpha h \nu)^2 = A(h \nu - Eg))$ calcule Eg .

Procédure expérimentale :

Instrument : Shimadzu UV-3600, longueur d'onde 200-1000 nm.

Préparation de l'échantillon : la poudre de WO_3 (5 mg) a été dispersée dans de l'éthanol (5 ml) et le film a été testé directement.

Conditions : Vitesse de balayage 300 nm/min, mode réflectron (référence $BaSO_4$).

Exemple : En 2009, Li et al. ont mesuré 50 nm de WO_3 , Par exemple = 2,6 eV.

Analyse des données :

Bande interdite : 2,6 eV pour l'échelle micrométrique, 2,8 eV pour 20 nm, 2,4 eV pour le WO_3 noir .

d'absorption : jaune 450 nm, bleu 550 nm, noir >600 nm.

Réflectivité : Jaune 30 %, Noir < 5 %.

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : Quantifier la plage d'absorption de la lumière (400-500 nm) et les effets des défauts.

Application : Analyse de la réponse à la lumière visible des photocatalyseurs (efficacité 15%) et du mécanisme de couleur électrochrome.

Avantages et limites : Non destructif, facile à utiliser, mais nécessite une analyse PL des états de défauts.

4.4.2 Sonde à quatre points

Principe de base : La méthode à quatre sondes mesure la conductivité du WO_3 ($\sigma = L/(R \cdot A)$) à travers des électrodes à quatre pointes pour éviter l'influence de la résistance de contact.

expérimentale :

Instrument : Keithley 2400, espacement des sondes 1 mm.

Préparation de l'échantillon : film mince de WO_3 (100 nm d'épaisseur) ou pastille pressée (10 mm de diamètre).

Conditions : Courant 1 mA, Température 25-300°C.

Exemple : En 2010, Zheng et al. ont mesuré des nanofils de WO_3, $\sigma=10^{-2}$ S/cm.

Analyse des données :

Conductivité : 10^{-6} S/cm au niveau du micron, 10^{-4} -10^{-2} S/cm au niveau du nanomètre, augmente jusqu'à 10^{-2} S/cm à 300°C.

Énergie d'activation : Ea ≈ 0,2 eV (équation d'Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \exp(- Ea / kT)$).

Morphologie : Le σ du nanofil le long de l'axe est 10 fois plus élevé.

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : Détecte la conductivité de type n (concentration de porteurs 10^{18} cm^{-3}).

Applications : Évaluer les propriétés électriques des chemins conducteurs des capteurs et des matériaux de stockage d'énergie.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Avantages et limites : Haute précision, température réglable, mais nécessite un échantillon homogène.

4.4.3 Voltamétrie cyclique

$_3$ en balayant le potentiel de l'électrode et la capacité spécifique C = I /(v · m) .

Procédure expérimentale :

Instrument : CHI 660E, système à trois électrodes (électrode de travail WO_3, contre-électrode Pt, référence Ag/AgCl).

Conditions : électrolyte 1 MH_2SO_4, vitesse de balayage 10-100 mV/s, potentiel -0,5 à 1,0 V.

Exemple : En 2018, Kim et al. ont mesuré la capacité spécifique de 10 nm WO_3 à 400 F/g.

Analyse des données :

Capacité spécifique : 500 F/g pour les nanofeuilles, 300 F/g pour les pastilles et 10^4 cycles.

Coefficient de diffusion : Li^+ $D=10^{-8}$ cm^2/s (équation de Randles-Sevcik).

Position du pic : pic d'oxydation à 0,5 V, pic de réduction à -0,2 V, reflétant la transition W^{6+}/W^{5+}.

Caractéristiques et applications :

Caractéristiques : Quantifier les sites électrochimiquement actifs et la diffusion des ions.

Applications : Optimisation de supercondensateurs (densité énergétique 50 Wh /kg), dispositifs électrochromes.

Avantages et limites : Mesure dynamique, données riches, mais nécessite un environnement liquide et une préparation complexe des électrodes.

4.5 Analyse et interprétation des données de caractérisation

L'analyse et l'interprétation des données intègrent les résultats de plusieurs technologies pour révéler les caractéristiques fondamentales du nano- WO_3 .

4.5.1 Forme cristalline et pureté de phase

Méthode : La DRX a été utilisée pour déterminer la phase cristalline et la TEM/SAED a été utilisée pour vérifier le plan cristallin.

Interprétation des données :

Forme cristalline : phase monoclinique (2θ=23,1°, représentant 90%), phase orthorhombique (2θ=23,5°, haute température 20%), phase tétragonale (>720°C).

Pureté de phase : analyse Rietveld, phase d'impureté < 5 %, le pic $WO_{2.9}$ (2θ = 23,8°) représente 2 %.

Exemple : phase monoclinique WO_3 20 nm, pureté 95 %, la meilleure activité photocatalytique.

Applications : Optimisation des conditions de synthèse (phase monoclinique 500°C), évaluation de la stabilité des transitions de phase.

4.5.2 Chimie de surface et défauts

Méthodes : XPS pour analyser les états de valence, FTIR pour détecter les groupes fonctionnels et TEM pour observer les défauts.

Interprétation des données :

Chimie de surface : rapport W^{5+}/W^{6+} 0,1-0,15, densité -OH 0,5 mmol/g, l'oxygène adsorbé représente 15 % de O 1s.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Défauts : lacunes d'oxygène 10^{20} cm^{-3} (EPR g=2,002), bande interdite rétrécie de 0,2 eV.
5 % W^{4+} dans du WO_3 noir augmente la conductivité à 10^{-2} S/cm.
Applications : Analyse de l'activité photocatalytique (amélioration des défauts·OH), sensibilité des capteurs.

4.5.3 Quantification des paramètres de performance

Méthode : L'UV-Vis a été utilisé pour mesurer la bande interdite, le CV a été utilisé pour calculer la capacité spécifique, la sonde à quatre sondes a été utilisée pour mesurer la conductivité et le BET a été utilisé pour évaluer la surface spécifique.
Interprétation des données :
Optique : Eg = 2,4-2,8 eV, bord d'absorption 450-600 nm, efficacité photocatalytique 15 %.
Électrique : $\sigma=10^{-4}$ -10^{-2} S/cm, capacité spécifique 300-500 F/g, Li^{+} $D=10^{-8}$ cm^2/s.
Physique : Surface spécifique 20-60 m^2/g, porosité 10%-30%, taille des particules D_{50} =20-50 nm.
Exemple : 10 nm de WO_3 ont une surface spécifique de 55 m^2/g et produisent 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ d'hydrogène.
Application : Guidage de la conception de photocatalyseurs (surface spécifique élevée) et optimisation des dispositifs de stockage d'énergie (capacité spécifique élevée).

Références

Amano, F., et Nakada, M. (2013). Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de WO_3 synthétisées par méthode hydrothermale. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 258* , 10-15. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008

Balazsi , C., Farkas-Jahnke, M., et Kotsis, I. (2008). Caractérisation structurale des couches minces de trioxyde de tungstène. *Thin Solid Films, 516* (8), 1624-1629. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.051

Chen, D., Ye, J. et Zhang, F. (2016). Production photocatalytique améliorée d'hydrogène sur nanoparticules de WO_3 sous lumière visible. *Journal of Physical Chemistry C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Cong, S., Tian, Y. et Li, Q. (2017). Synthèse hydrothermale de nanoparticules de WO_3 à morphologie contrôlée pour applications électrochromiques. *Nanotechnology, 28* (12), 125601. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c

Deepa, M., Srivastava, AK, et Agnihotry , SA (2006). Influence du recuit sur les performances électrochromes des films nanostructurés de WO_3. *Acta Materialia , 54* (17), 4583-4595. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.042

Guo, Y., Quan, X. et Lu, N. (2015). Synthèse hydrothermale de nanofeuillets noirs de $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ pour une activité photocatalytique améliorée. *Catalyse appliquée B : Environnement, 170-171* , 135-142. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

Kim, H., Kim, J., et Lee, S. (2018). Nanoparticules bleues de WO_3 par réduction de $NaBH_4$ pour électrodes de supercondensateurs. *Journal of Materials Chemistry A, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K

Klabunde, KJ (éd.). (2001). *Matériaux à l'échelle nanométrique en chimie* . Wiley- Interscience .

Li, W., Fu, X. et Chen, Y. (2009). WO_3 dopé à l'azote avec une activité photocatalytique améliorée en

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

lumière visible. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246

Liu, J., Zhang, Z., et Zhao, X.* (2016). Synthèse électrochimique de couches minces de WO_3 pour le stockage d'énergie. *Electrochimica Acta, 192* , 270-277. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.145

Santato , C., Odziemkowski , M., et Ulmann, M. (2001). Structure cristalline et propriétés électroniques des couches minces de WO_3. *Journal of the American Chemical Society, 123* (43), 10639-10649. https://doi.org/10.1021/ja010874g

Shpak, AP, Korduban , AM, et Medvedskij , MM (2007). Études XPS de la surface active des capteurs de gaz à base de nanoparticules de WO_3. *Science et ingénierie des matériaux : B, 139* (2-3), 183-187. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.008

Wang, F., Di Valentin, C., et Pacchioni, G. (2011). Propriétés électroniques et structurales de WO_3 : étude DFT hybride systématique. *Journal of Physical Chemistry C, 115* (16), 8345-8353. https://doi.org/10.1021/jp201057m

Wang, J., Khoo, E., et Lee, PS* (2015). Décomposition thermique du métatungstate d'ammonium pour la synthèse de nanoparticules de WO_3. *Chimie et physique des matériaux, 151* , 123-130. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.042

Yang, B., Zhang, Y., et Drabek, E.* (2013). Stabilité thermique et volatilité du WO_3 nanostructuré. *Chimie et physique des matériaux, 162* , 45-52. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.012

Zheng, H., Ou, JZ, et Strano, MS (2010). Nanofils de WO_3 pour applications de détection de gaz. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123

Granqvist, CG (1995). *Manuel des matériaux électrochromes inorganiques* . Elsevier.

Niklasson, GA, et Granqvist, CG (2007). Électrochromie pour fenêtres intelligentes : couches minces et dispositifs à base d'oxydes. *Journal of Materials Chemistry, 17* (2), 127-156. https://doi.org/10.1039/B612174H

Xi, G., Ye, J., et Ma, Q. (2012). Synthèse de nanobâtonnets de WO_3 et amélioration de leur activité photocatalytique. *Chimie des matériaux, 24* (19), 3704-3710. https://doi.org/10.1021/cm302173z

Norme nationale chinoise . (2007). YS/T 572-2007 : Trioxyde de tungstène. Pékin : Ministère de l'Industrie et des Technologies de l'information de Chine.

Brevet américain n° US7591984B2 . (2009). Préparation de WO_3 nanostructuré par précipitation par impact. Office des brevets des États-Unis.

ISO 14577-1:2015 . Matériaux métalliques — Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et des paramètres des matériaux. Organisation internationale de normalisation.

ASTM E112-13 . (2013). Méthodes d'essai normalisées pour la détermination de la granulométrie moyenne. ASTM International.

Brunauer , S., Emmett, PH, et Teller, E. (1938). Adsorption de gaz dans des couches multimoléculaires. *Journal of the American Chemical Society, 60* (2), 309-319. https://doi.org/10.1021/ja01269a023

Horiba Scientific. (2018). *Manuel d'analyse granulométrique* . Horiba Ltd.

Malvern Panalytical . (2020). Manuel d'utilisation *du Mastersizer 3000* . Malvern Instruments.

Zhang, Q., et Wang, X.* (2016). Caractérisation des nanostructures de WO_3 par techniques combinées de DRX et de MET. *Journal of Materials Science, 51* (8), 3890-3900. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9708-2

Park, J., et Kim, Y.* (2014). Analyse de surface BET des nanoparticules de WO_3 pour applications

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

photocatalytiques. *Recherche en chimie industrielle et ingénierie, 53* (12), 4781-4787. https://doi.org/10.1021/ie404123m

Lee, SH et Park, JH (2019). Analyse par voltamétrie cyclique d'électrodes WO_3 pour supercondensateurs. *Electrochemistry Communications, 105* , 106-112. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106112

Chen, Z., et Lu, C.* (2015). Spectroscopie UV- Visible de WO_3 nanostructuré pour l'évaluation des propriétés optiques. *Materials Letters, 150* , 45-48. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.012

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2.Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO_3 content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9
In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.		

4. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com
Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Chapitre 5 : Application de l'oxyde de nano-tungstène

Le nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3) est un matériau semi-conducteur multifonctionnel. Il présente un excellent potentiel en photocatalyse, électrochromisme , capteurs de gaz, matériaux de stockage d'énergie et autres applications inter-domaines grâce à sa large bande interdite (2,4-2,8 eV), sa surface spécifique élevée, son excellent pouvoir redox et l'amélioration des performances induite par l'effet nano. La diversité de sa structure cristalline (phases monoclinique, orthorhombique, tétragonale) et de sa morphologie (telles que nanoparticules, nanofils, nanofeuilles, nanofleurs) offre un large champ d'application pour l'optimisation des performances. Ces dernières années, avec le développement des nanotechnologies, le champ d'application du WO_3 n'a cessé de s'élargir, des domaines traditionnels de la gouvernance environnementale et de la conversion d'énergie aux domaines émergents de la biomédecine, de la détection photoélectrique et de l'aérospatiale, démontrant ainsi son importance dans la recherche fondamentale et l'industrialisation. Ce chapitre vise à expliquer de manière exhaustive et systématique les scénarios d'application du nano-WO_3 , à explorer en profondeur son mécanisme d'action, ses données de performance et ses cas réels, à analyser les défis techniques et à proposer des solutions, et à fournir une base scientifique détaillée et des conseils pratiques pour la recherche et l'industrialisation futures.

5.1 Photocatalyse

Le Nano-WO_3 a une large gamme d'applications dans le domaine de la photocatalyse, notamment la décomposition de l'eau pour produire de l'hydrogène, la dégradation des polluants organiques, la réduction du CO_2, Photoélectrochimie , matériaux photoluminescents et conception de photocatalyseurs et dispositifs composites. Son excellente réactivité à la lumière visible (400-500 nm), sa forte capacité d'oxydation (potentiel de bande de valence +2,7 V par rapport à l'HEN) et ses caractéristiques nanostructurelles en font un matériau incontournable dans le domaine de la gouvernance

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

environnementale et des énergies renouvelables.

5.1.1 Séparation de l'eau et production d'hydrogène

La capacité de séparation photocatalytique de l'eau du nano-WO_3 découle de ses propriétés semi-conductrices. Il peut utiliser l'énergie solaire pour séparer l'eau en hydrogène et en oxygène, offrant ainsi un moyen durable de production d'énergie propre. Le processus photocatalytique implique la génération de paires électron-trou photogénérées, dans lesquelles les électrons de la bande de conduction (environ -0,1 V par rapport à NHE) réduisent H^+ pour produire H_2 , et les trous de la bande de valence (environ +2,7 V par rapport à NHE) oxydent H_2O pour produire O_2 . La réaction globale est $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$. Le WO_3 nanométrique améliore considérablement l'efficacité de séparation électron-trou. Par exemple, la densité de photocourant de particules de 20 nm sous lumière visible ($\lambda > 420$ nm) peut atteindre 0,5 mA/cm², et le rendement quantique est d'environ 5 %.
Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que le plan (002) a une barrière énergétique plus faible (0,8 eV) dans la génération de H_2 en raison de sa plus faible énergie de surface (0,8 J/m² contre 1,2 J/m² au niveau du micron), qui, avec la surface spécifique élevée (50 m²/g), améliore l'activité catalytique.

Afin d' améliorer l'efficacité de la production d'hydrogène, la modification du dopage est un moyen important. Le dopage non métallique tel que l'azote (N) ou le soufre (S) peut réduire la bande interdite du WO_3 à 2,2 eV et élargir sa plage d'absorption lumineuse. En 2009, Li et al. ont traité du WO_3 (teneur en N 2 % en poids) avec du NH_3 à 500 °C pour augmenter son efficacité de production d'hydrogène de 120 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ à 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, soit une augmentation de 25 %. L'analyse XPS montre que l'état hybride N_2p (398 eV) provoque un décalage vers le bas de la bande de conduction de 0,2 eV et un décalage vers le rouge du bord d'absorption à 500 nm. Le WO_3 dopé au soufre (teneur en S de 1,5 % en poids) produit de l'hydrogène à un taux de 160 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ sous une lumière de 550 nm , car la liaison WS améliore l'efficacité du transfert d'électrons. Cette méthode est peu coûteuse (environ 1 yuan par gramme) et le matériau ne présente aucune atténuation lors d'un essai de 50 heures, ce qui témoigne d'une excellente stabilité.

Le taux d'hydrogène a augmenté à 170 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, car Fe^{3+} a introduit un niveau d'énergie intermédiaire (2,0 eV), ce qui a réduit le taux de recombinaison électron-trou (de 10^{-7} s à 10^{-8} s). De plus, après l'introduction de charges de métaux précieux telles que le Pt (0,5 % en poids) par photodéposition , le taux de production d'hydrogène a encore été augmenté à 250 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. Le Pt agit comme un piège à électrons pour former une barrière Schottky (0,5 eV), prolongeant la durée de vie des porteurs à 10^{-5} s.

La conception d'hétérojonction est une autre stratégie clé pour améliorer les performances photocatalytiques de WO_3 . L'hétérojonction WO_3 / TiO_2 adopte une disposition de bande d'énergie de type II. La bande de conduction de TiO_2 (-0,3 V) transfère des électrons à WO_3 , et la bande de valence de WO_3 conserve une forte capacité d'oxydation. En 2012, Liu et al. ont préparé un WO_3 / TiO_2 structuré

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

cœur-coquille (diamètre du cœur 20 nm, épaisseur de la coquille 5 nm), avec un taux de production d'hydrogène de 200 μmol·g⁻¹ ·h⁻¹, une réduction de 50 % de l'intensité PL et une augmentation de l'efficacité composite à 90 %. L'hétérojonction WO_3 / ZnO (rapport massique 1:1) présente un taux de production d'hydrogène de 180 μmol·g⁻¹ ·h⁻¹ sous une lumière de 400 nm, et la bande de conduction du ZnO (-0,5 V) améliore encore la capacité de réduction. Le composite WO_3 / CdS (1:2) exploite la bande interdite étroite du CdS (2,4 eV) pour augmenter le taux de production d'hydrogène à 220 μmol·g⁻¹ ·h⁻¹, démontrant ainsi l'avantage d'un effet synergique.

$_3$ particules en 2016 et les ont testées sous une lampe Xe de 300 W (λ > 420 nm). Le taux de production d'hydrogène a atteint 120 μmol·g $^{-1}$·h $^{-1}$, et la désintégration était inférieure à 5 % après 10 cycles. L'expérience a utilisé une solution de Na_2SO_4 0,1 M et a ajouté un cocatalyseur Pt (0,5 % en poids), qui avait une excellente stabilité. Dans un autre cas, Wang et al. ont conçu un réseau de nanofeuilles WO_3 de 100 nm en 2020, qui a produit de l'hydrogène à un taux de 140 μmol·g $^{-1}$·h $^{-1}$ sous un simulateur solaire de 500 W , et a maintenu un taux de rétention de 98 % après 20 cycles. Si cette technologie est étendue à un appareil de 100 m², la production annuelle d'hydrogène peut atteindre 10 ^{6} kg, fournissant une source d'énergie durable pour les piles à combustible et l'économie de l'hydrogène.

5.1.2 Dégradation des polluants organiques

Le nano-WO_3, utilisé dans la dégradation des polluants organiques, utilise sa capacité à générer des radicaux ·OH (potentiel d'oxydation +2,8 V) à partir de trous photogénérés. Prenant le bleu de méthylène (MB) comme exemple, le WO_3 peut le décomposer en CO_2 et H_2O . En 2015, Guo et al. ont utilisé des nanofeuilles de WO_3 de 5 nm (surface spécifique 60 m²/g) pour dégrader 10 mg/L de MB, avec une constante de vitesse de réaction de 0,08 min⁻¹ et un taux d'élimination de 95 % en 90 minutes. Comparé au TiO_2 (taux de génération de · OH 0,01 mmol·g⁻¹ · h⁻¹) , le WO_3 présente un meilleur taux de génération de ·OH (0,02 mmol·g⁻¹ · h⁻¹) . Pour d'autres colorants tels que la rhodamine B (RhB) et l'orange de méthyle (MO), les taux de dégradation étaient respectivement de 0,06 min $^{-1}$ et 0,07 min $^{-1}$, montrant une capacité de dégradation à large spectre.

Le WO_3 est également performant sur les composés organiques difficiles à dégrader tels que le phénol et le bisphénol A (BPA). La vitesse de dégradation du WO_3 à 10 nm pour 20 mg/L de phénol sous lumière visible a atteint 0,04 min $^{-1}$, et le taux d'élimination était de 90 % en 120 minutes, car les lacunes d'oxygène (10^{20} cm $^{-3}$) ont augmenté la génération de radicaux libres. La vitesse de dégradation du WO_3 noir (bande interdite de 2,4 eV) sous lumière de 450 nm a augmenté à 0,1 min $^{-1}$, et la détection EPR a montré que l'intensité du signal ·OH (g = 2,002) a été multipliée par 2, et l'état de défaut a prolongé la durée de vie du trou à 10 $^{-6}$ s. L'expérience de dégradation du BPA (10 mg/L) a montré que le taux d'élimination de 20 nm WO_3 atteignait 85 % en 60 minutes, et les produits intermédiaires (tels que la benzoquinone) ont été identifiés par HPLC-MS, confirmant la capacité de minéralisation complète.

Français Dans le traitement des eaux usées industrielles, WO_3 a été mis en pratique. En 2018, une usine d'impression et de teinture a utilisé 20 nm WO_3 (100 kg) pour traiter des eaux usées avec une DCO de

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

500 mg/L. Avec l'aide de la lumière du soleil et de 0,1 MH_2O_2 , le taux d'élimination a atteint 85 % en 1 heure, avec une capacité de traitement annuelle de 10^4 m^3 et un coût de 2 yuans/tonne, ce qui est inférieur à la méthode Fenton (3 yuans/tonne). En 2021, une usine chimique a utilisé 50 nm WO_3 pour traiter des eaux usées contenant du phénol (50 mg/L), avec un taux d'élimination de 90 % en 2 heures, une capacité de traitement annuelle de 5×10^3 m^3 et un coût d'exploitation de 1,8 yuans/tonne. L'efficacité du traitement du WO_3 pour les eaux usées huileuses (DCO 300 mg/L) a atteint 80 % (1,5 h), démontrant son adaptabilité dans le traitement complexe des eaux usées.

La stabilité cyclique et la photocorrosion sont des défis majeurs dans l'application de WO_3 . Après 20 cycles, le taux d'élimination de 50 nm de WO_3 est passé de 95 % à 90 %, et aucun changement de phase n'a été observé en DRX, mais la perte de masse était de 1 % sous lumière UV ($\lambda < 400$ nm) pendant 24 heures car W^{6+} s'est dissous dans WO_4^{2-} . Le revêtement SiO_2 (5 nm) réduit le taux de photocorrosion à 0,1 % et multiplie par 50 la durée de vie. Le dopage au Zn (3 % en poids) améliore la stabilité du réseau, réduisant le taux de photocorrosion à 0,05 % et le maintenant à 95 % après 100 cycles. De plus, l'ajout d'agents sacrificiels (tels que le méthanol, 0,1 M) peut inhiber davantage la photocorrosion et multiplier par 150 la durée de vie.

5.1.3 Réduction photocatalytique du CO_2

Français Le N ano-WO_3 dans la réduction photocatalytique du CO_2 vise à convertir le CO_2 en hydrocarbures tels que CH_4 et CH_3OH, à atténuer l'effet de serre et à produire des carburants. Bien que le potentiel de bande de conduction du WO_3 (-0,1 V) ne soit pas suffisant pour réduire directement le CO_2 (-0,53 V par rapport au NHE), les cocatalyseurs et les conceptions d'hétérojonction le rendent possible. Xie et al. ont rapporté en 2016 que 20 nm de WO_3 convertissaient le CO_2 en CH_4 sous une charge de Pt (1 % en poids) avec un rendement de 10 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$ ($\lambda > 420$ nm). Le chemin de réaction est $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$, et le Pt réduit le taux de recombinaison de 60 %. En raison de l'effet de résonance du plasma, le rendement en CH_3OH du WO_3 chargé en Au (1 % en poids) a atteint 12 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$, et le bord d'absorption s'est étendu jusqu'à 600 nm.
Français La nanostructure est cruciale dans l'adsorption de CO_2. La surface spécifique de 10 nm WO_3 est de 55 m^2/g, et la capacité d'adsorption de CO_2 est de 0,1 mmol/g, ce qui est bien plus élevé que le niveau du micron (0,02 mmol/g). Les lacunes d'oxygène forment des intermédiaires CO_2^- (pic FTIR 1350 cm^{-1}) , ce qui favorise la réaction de réduction. Le composite WO_3 / Cu_2O (1:1) utilise la bande de conduction de Cu_2O (-0,7 V), et le rendement en CH_4 augmente à 15 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$, et la densité de photocourant atteint 1,0 mA/cm^2. Le système WO_3 / $BiVO_4$ combiné à l' absorption de la lumière rouge (600 nm) de $BiVO_4$ peut atteindre un rendement en CH_3OH de 20 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$ et peut réduire les émissions de CO_2 de 10^3 tonnes par an (appareil de 100 m^2).

Dans les applications réelles, un projet pilote en 2022 a utilisé un catalyseur WO_3 /Pt de 50 nm pour traiter les gaz résiduaires industriels (concentration en CO_2 de 5 %) sous un simulateur solaire de 500 W. Le rendement en CH_4 a atteint 8 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$, et l'atténuation était <5 % après 1000 heures de fonctionnement, montrant un potentiel d'industrialisation.

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

5.1.4 Applications photoélectrochimiques

Le WO_3 en photoélectrochimie (PEC) tire parti de sa densité de photocourant et de sa stabilité élevées. La densité de photocourant d'un film WO_3 de 20 nm dans 1 MH_2SO_4 (AM 1,5G) atteint 1,5 mA/cm², et la bande interdite de 2,6 eV offre une large réponse spectrale. Yang et al. ont rapporté en 2018 que des réseaux de nanofils WO_3 (500 nm de long) produisaient de l'hydrogène à un taux de 200 µmol · cm^{-2} ·h^{-1} dans la séparation de l'eau PEC, avec une stabilité supérieure à 100 heures. Le photocourant du WO_3 dopé au Bi (5 % en poids) a augmenté à 2,0 mA/cm² car le Bi a augmenté la concentration de porteurs (10 $^{19}cm^{-3}$) .

Le WO_3 est également performant dans les capteurs PEC. Par exemple, le courant de réponse de l'électrode WO_3 pour la détection du glucose (0,1 mM) atteint 0,1 mA/cm², la plage linéaire est de 0,01 à 1 mM et la limite de détection est de 5 µM . La sensibilité de l'électrode à hétérojonction WO_3 / TiO_2 pour la détection de H_2O_2 atteint 500 µA·mM^{-1} ·cm^{-2}, grâce à l'effet synergique qui améliore le transfert d'électrons.

5.1.5 Matériaux photoluminescents

Français Les propriétés de photoluminescence (PL) du WO_3 proviennent de ses états de défaut et de ses transitions de bande interdite. Les points quantiques WO_3 de 10 nm émettent une fluorescence verte de 500 nm sous une excitation de 400 nm avec un rendement quantique de 20 %. Le WO_3 dopé avec Eu^{3+} (1 % en poids) émet une lumière rouge à 614 nm avec une intensité multipliée par 3, qui est utilisée pour le marquage fluorescent. Wang et al. ont rapporté en 2021 que les nanofeuilles de WO_3 ont une efficacité lumineuse de 30 lm /W dans les LED et une durée de vie de 10 ^{4} heures, ce qui les rend adaptées à l'affichage et à l'éclairage.

5.1.6 Conception de photocatalyseurs composites

Les photocatalyseurs composites améliorent les performances du WO_3 grâce à des effets synergétiques. Le WO_3 / gC_3N_4 (1:2) a un taux de production d'hydrogène de 180 µmol·g^{-1} ·h^{-1}, un taux de dégradation du MB de 0,12 min^{-1} et une hétérojonction de type Z qui permet une efficacité de séparation de 95 %. La structure cœur-coquille du WO_3 / TiO_2 (diamètre du cœur 20 nm, épaisseur de la coquille 5 nm) a un taux de production d'oxygène de 100 µmol·g^{-1} ·h^{-1} et une augmentation de 30 % de la stabilité. Français WO_3 / ZnO (1:1) a une vitesse de dégradation du phénol de 0,05 min $^{-1}$, et un rendement en CH_4 de 15 µmol·g^{-1}·h^{-1}. Le taux de production d'hydrogène de WO_3 / CdS (1:2) est de 220 µmol·g^{-1}·h^{-1}, et le taux de production de CH_3OH de WO_3 / $BiVO_4$ est de 20 µmol·g^{-1}·h^{-1}. Le taux de production d'hydrogène de WO_3 / MoS_2 (1:1) sous une lumière de 700 nm est de 150 µmol·g^{-1}·h^{-1}, car MoS_2 améliore l'absorption infrarouge.

5.1.7 Films et dispositifs photocatalytiques

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Le film photocatalytique WO_3 est largement utilisé dans le verre autonettoyant. L'angle de contact du revêtement WO_3 de 50 nm (calciné à 500 °C) est réduit à 10°, le taux de dégradation de l'huile est de 0,05 min^{-1} et le volume des ventes annuelles est de 10^5 m^2. Le taux d'élimination des taches de café est de 90 % (1 h). Dans les appareils de purification de l'air, le film WO_3 de 100 nm (UV 10 W) élimine le formaldéhyde (0,1 ppm) avec une efficacité de 90 % et purifie 10^6 m^3 par an. Le réacteur industriel (10 m^2) traite 100 L/h d'eaux usées, avec un taux d'élimination de la DCO de 80 % et un rendement en CH_4 de 500 µmol /h. La taille du marché devrait atteindre 1 milliard de yuans (2030).

5.2 Dispositifs électrochromes

Le nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3) est devenu un matériau essentiel pour les fenêtres intelligentes, les écrans, le stockage optique, l'affichage dynamique, la lutte contre la contrefaçon et d'autres domaines d'application émergents grâce à ses excellentes propriétés électrochromiques (EC). Son mécanisme de changement de couleur repose sur l'effet synergique de l'inclusion d'ions et du transfert de charge, permettant un changement de couleur réversible (par exemple, du transparent ou du jaune au bleu) sous l'action d'un champ électrique, accompagné d'une modulation significative de la transmittance et de la réflectance optiques. Le WO_3 nanométrique améliore significativement la vitesse de réponse et la plage de modulation grâce à sa surface spécifique élevée (50-100 m^2/g) et à ses canaux de diffusion ionique rapides (10^{-8} cm^2/s), ce qui lui confère des avantages irremplaçables en matière d'économie d'énergie, de régulation optique et d'affichage d'informations. Cette section détaille les applications multidimensionnelles du WO_3 dans le domaine de l'électrochromisme , analyse sa technologie de préparation, sa stratégie d'optimisation des performances et envisage ses perspectives d'industrialisation.

5.2.1 Fenêtres et écrans intelligents

Le nano WO_3 dans les fenêtres intelligentes est l'une des manifestations les plus abouties de ses performances électrochromes. Les fenêtres intelligentes peuvent contrôler dynamiquement la lumière et la chaleur intérieures en ajustant la transmittance optique du film WO_3, améliorant ainsi l'efficacité énergétique des bâtiments. Son mécanisme de changement de couleur peut être décrit comme : $WO_3 + xM^+ + xe^- \rightleftharpoons M_xWO_3$ (M^+ est Li^+, H^+, etc.), où l'incorporation de M^+ réduit partiellement W^{6+} à W^{5+}, provoquant un changement de couleur du transparent au bleu foncé, et la plage de modulation optique peut atteindre 70 %-80 % (500 nm). Le WO_3 nanométrique (taille des particules 20 nm) a un temps de réponse plus court que le WO_3 micrométrique (10^{-10} cm^2/s) en raison de l'augmentation du coefficient de diffusion ionique à 10^{-8} cm^2/s. Par exemple, Cong et al. ont préparé du WO_3 poreux (taille des pores 10 nm) par méthode hydrothermale en 2017, raccourcissant le temps de changement de couleur de 5 s à 2 s et augmentant la plage de modulation de 70 % à 80 %, grâce aux canaux ioniques riches fournis par la surface spécifique élevée (50 m^2/g).

Dans les applications pratiques, les fenêtres intelligentes WO_3 ont montré des effets significatifs en matière d'économie d'énergie. En 2019, un immeuble de bureaux à Shanghai a installé 1 000 m^2 de

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

fenêtres intelligentes WO_3. Les tests ont montré que sa transmission infrarouge pouvait être ajustée dynamiquement de 80 % à 10 %, réduisant la température intérieure de 5 °C en été, avec un taux d'économie d'énergie annuel de 30 %, soit environ 10^5 yuans d'économie sur les factures d'électricité. Le composant principal de ce système est un film WO_3 de 50 nm préparé par pulvérisation RF, combiné à un électrolyte solide (tel que le LiPON), atteignant une stabilité de 10^4 cycles. De plus, les films WO_3 dopés au Mo (5 % en poids) peuvent optimiser davantage la plage de modulation infrarouge à 85 % (1 000 nm), ce qui offre un potentiel accru d'économie d'énergie dans les régions chaudes (comme le Moyen-Orient), et le taux d'économie d'énergie annuel peut être porté à 35 %.

Dans le domaine des écrans, le WO_3 se distingue par sa réactivité et sa haute résolution. Les écrans flexibles ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Les écrans construits avec des matrices de nanofils WO_3 (20 nm de diamètre, 500 nm de longueur) présentent un temps de réponse des pixels inférieur à 1 s, une résolution de 300 dpi et une stabilité de cycle supérieure à 10^4. En 2021, une entreprise d'électronique a développé un écran WO_3 sur un substrat flexible (PET), permettant des variations de gris multi-niveaux, du transparent au bleu foncé, adapté aux livres numériques et aux appareils portables. De plus, grâce au dopage V (5 % en poids), le WO_3 permet une modulation du vert (transmission de 60 % à 550 nm), permettant un affichage multicolore. Comparés aux écrans à cristaux liquides traditionnels, leur faible consommation d'énergie (< 0,1 W/cm²) et leur flexibilité en font un élément clé de la prochaine génération de technologies d'affichage.

5.2.2 Préparation et propriétés des films WO_3

La fabrication des films WO_3 dépend fortement de la méthode de préparation, et différentes techniques leur confèrent des microstructures et des propriétés optiques uniques. La pulvérisation cathodique RF est une technique courante pour la préparation industrielle. Un film dense de 100 nm est déposé sur un substrat de verre avec une puissance de 200 W et un rapport O_2/ Ar de 1:4. La plage de modulation optique est de 60 %, ce qui convient à une production à grande échelle (production annuelle de $10^6 m^2$) . Cependant, son long temps de réponse (environ 5 s) limite le potentiel d'applications dynamiques. En revanche, la méthode sol-gel prépare un film poreux de 50 nm en calcinant un précurseur $WOCl_4$ à 500 °C. La plage de modulation est portée à 70 % et le temps de réponse est réduit à 3 s, car la porosité (20 %) augmente le chemin de diffusion des ions. Les réseaux de nanofils (20 nm de diamètre et 500 nm de longueur) préparés par électrodéposition (0,1 M Na_2WO_4 , pH 7) ont encore optimisé les performances, avec une plage de modulation de 75 % et un temps de réponse de seulement 2 s. L'analyse BET a montré que sa surface spécifique était aussi élevée que 80 m^2/g.

L'optimisation des performances du film dépend également du dopage et du contrôle de la morphologie. Le test de stabilité cyclique a montré que l'atténuation de la modulation du film WO_3 de 20 nm était inférieure à 5 % après 10^4 cycles, et la nanostructure a efficacement réduit la contrainte (< 0,1 GPa). Le dopage avec du Ni (5 % en poids) ou du Mo (3 % en poids) peut réduire la bande interdite de 2,6 eV à 2,5 eV, augmenter la plage de modulation à 85 % et raccourcir le temps de réponse à 1,5 s en raison de l'introduction d'états électroniques supplémentaires par les éléments dopants. Le dopage avec du Ti (2 %

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

en poids) a considérablement amélioré la durabilité et la durée de vie du cycle a augmenté à 2 × 10^4 fois. L'analyse XRD a montré que la distorsion du réseau a été réduite de 10 % après que Ti^{4+} a remplacé W^{6+}. De plus, des nanofeuilles WO_3 bidimensionnelles (5 nm d'épaisseur) ont été préparées par la méthode d'exfoliation en phase liquide, et leur capacité spécifique a atteint 450 F/g, ce qui convient aux dispositifs EC haute puissance.

Dans un cas réel, en 2020, une équipe de recherche a utilisé une méthode de revêtement par pulvérisation pour préparer un film WO_3 de 200 nm, obtenant une plage de modulation de 65 % à une tension de 1 V, pour un coût de seulement 20 yuans/m², démontrant le potentiel d'une préparation à faible coût. Cependant, lorsque l'épaisseur du film est passée à 500 nm, la plage de modulation est tombée à 50 % et le temps de réponse a été prolongé à 8 s, ce qui indique que l'équilibre entre l'échelle nanométrique et la morphologie est essentiel à la performance.

5.2.3 Système électrochrome tout solide

Le système EC tout solide permet un double changement de couleur en associant WO_3 à une contre-électrode (telle que NiO), ce qui améliore les performances et la stabilité du dispositif. WO_3 , en tant que matériau de changement de couleur de cathode, combiné à NiO (changement de couleur d'anode), augmente la plage de modulation de 70 % du WO_3 simple à 90 %, et la couleur passe du transparent au bleu foncé, avec une plage de modulation infrarouge de 80 % (1 000 nm). Le choix de l'électrolyte solide est la clé de la conception du système. Le LiPON (conductivité Li^+ 10^{-6} S/cm, épaisseur 1 μm) est le matériau privilégié. En dopant F (5 % en poids), sa conductivité peut être augmentée à 10^{-5} S/cm et le temps de réponse peut être réduit de 3 s à 2 s. Ta_2O_5 (conductivité 10^{-7} S/cm) convient aux scénarios d'utilisation à long terme en raison de sa grande stabilité (durée de vie 5×10^4 fois). L'électrolyte gel à base de PVDF-HFP (conductivité 10^{-4} S/cm) fonctionne bien dans les dispositifs flexibles, avec une dégradation des performances inférieure à 3 % après une flexion 10^3 fois.

La structure typique des dispositifs tout solide est verre/ITO/WO_3 / LiPON / NiO /ITO. Grâce à la technologie de scellage par pressage à chaud, une production annuelle de 10^6 m² est atteinte, pour un coût réduit à 50 yuans/m². En 2021, une entreprise a développé une fenêtre intelligente basée sur cette structure, qui a conservé une plage de modulation de 85 % entre -20 °C et 80 °C, démontrant une excellente adaptabilité à la température. Les dispositifs EC flexibles utilisent des substrats PET et des réseaux de nanofils WO_3 (500 nm de long), avec un rayon de courbure de 5 mm et une plage de modulation de 70 %, adaptés aux appareils portables. Les dispositifs à base de substrats polyimide (PI) conservent une plage de modulation de 65 % à 150 °C et une durée de vie de 3 × 10^4 fois, élargissant ainsi les scénarios d'application à haute température tels que les pare-brises automobiles.

Les défis des systèmes tout solide résident dans la résistance de l'interface et le vieillissement de l'électrolyte. Des études ont montré que la résistance de l'interface WO_3 / LiPON augmente de 20 % après 10^4 cycles. L'insertion d'une couche tampon de ZnO de 5 nm permet de réduire cette augmentation de résistance à 5 % et de prolonger la durée de vie jusqu'à 8×10^4 fois. De plus, le LiPON absorbe l'humidité en cas d'humidité relative élevée (HR > 80 %), ce qui entraîne une diminution de 30 % de la conductivité.

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

L'utilisation d'un revêtement hydrophobe SiO_2 (10 nm) permet de réduire son impact à 10 %, garantissant ainsi l'utilisation de dispositifs dans des environnements chauds et humides.

5.2.4 Stockage optique et affichage des informations

Les propriétés électrochromiques du WO_3 lui confèrent des avantages uniques dans le domaine du stockage optique. En 2019, Lee et al. ont présenté un dispositif de stockage à couche mince WO_3 (50 nm) qui permet l'écriture et l'effacement de données en régulant les changements de couleur par des champs électriques, avec une densité de stockage de 10^2 bits/cm² et un temps de réponse inférieur à 1 s. Des tests cycliques montrent que la dégradation des performances après 10^3 lectures et écritures est inférieure à 2 %, ce qui témoigne de son potentiel en stockage non volatil. Le principe de fonctionnement repose sur la réversibilité électrochimique du WO_3 . Le Li^+ est intégré sous une tension positive (+1 V) pour former du Li_xWO_3 bleu , et l'état transparent est restauré sous une tension inverse (-1 V). Le changement de couleur correspond aux états « 1 » et « 0 ». Le WO_3 dopé au Mo (3 % en poids) augmente la densité de stockage à 2×10^2 bit/cm², et sa modulation de bande interdite améliore le contraste des couleurs (90 %).

Dans l'affichage d'informations, la capacité de modulation multicolore du WO_3 ouvre de nouvelles perspectives pour le cryptage et la lutte contre la contrefaçon. En dopant du V (5 % en poids) et du Ni (5 % en poids), le WO_3 permet une commutation tricolore jaune-bleu-vert. Combinée à une structure à nano-réseau (période de 200 nm), la réflectivité varie de 90 %. En 2022, une entreprise a développé une étiquette anti-contrefaçon basée sur le WO_3 , utilisant son changement de couleur dynamique (temps de réponse de 0,5 s) pour chiffrer les codes QR. Ses ventes annuelles s'élèvent à 5×10^4 m². Comparés aux supports de stockage optiques traditionnels (tels que les DVD), la faible consommation d'énergie (0,05 W/cm²) et la grande stabilité des dispositifs WO_3 les rendent compétitifs dans le stockage portable.

5.2.5 Affichage dynamique et anti-contrefaçon

Le WO_3 utilisé dans l'affichage dynamique bénéficie de sa réactivité et de sa haute résolution. Le temps de réponse d'un film WO_3 de 50 nm sur un substrat flexible est inférieur à 0,5 s et la densité de pixels atteint 500 dpi, ce qui est adapté aux écrans à encre électronique et aux panneaux d'affichage dynamiques. En 2021, une équipe de recherche a développé des matrices de pixels WO_3 grâce à la technologie d'impression à jet d'encre, obtenant un affichage en niveaux de gris de 256 niveaux, une consommation électrique de seulement 0,08 W/cm² et une durée de vie de 5×10^4 fois. Le WO_3 dopé au Mo (5 % en poids) étend encore la plage de modulation infrarouge à 85 % (1 200 nm) pour l'affichage thermique, avec une valeur de production annuelle estimée à 200 millions de yuans.

Dans les applications anti-contrefaçon, les nanofleurs WO_3 (100 nm de diamètre) sont préparées par une méthode hydrothermique. Leur plage de modulation en affichage holographique atteint 95 %, avec une durée de vie d'affichage 10^5 fois supérieure. Le principe de fonctionnement repose sur l'effet plasma de surface induit par un champ électrique, et le pic de réflexion se déplace de 450 nm à 600 nm, ce qui est reconnaissable à l'œil nu. En 2022, une marque de luxe a adopté les étiquettes holographiques WO_3, avec

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

des ventes annuelles de 10^5 pièces et un taux de reconnaissance anti-contrefaçon de 99 %. Comparé aux étiquettes anti-contrefaçon fluorescentes traditionnelles, le WO_3 présente davantage d'avantages en termes de dynamique et de durabilité (atténuation des performances < 1 % après 1 000 h de vieillissement UV).

5.2.6 Applications émergentes

Le WO_3 utilisé dans les rétroviseurs électrochromes permet d'obtenir une fonction anti-éblouissement. Par exemple, un rétroviseur de voiture utilise un film WO_3 de 100 nm . Le temps de changement de couleur est de 3 s, la réflectivité chute de 80 % à 10 %, et le volume annuel des ventes atteint 10^5 pièces. La tension de fonctionnement est de 1,5 V, la consommation électrique de 0,1 W et la durée de vie est de 2×10^4 fois, ce qui est adapté à la sécurité de la conduite de nuit. La plage de modulation du miroir WO_3 dopé à l'argent (1 % en poids) atteint 85 % à 500 nm, et la réflectivité chute à 8 %, ce qui améliore l'effet anti-éblouissement.

En gestion thermique dynamique, la plage de transmittance infrarouge réglable du WO_3 (10 % à 80 %) le rend adapté à la construction de murs-rideaux et au contrôle thermique des engins spatiaux. En 2020, un projet aérospatial a utilisé un revêtement WO_3 dopé au Mo (100 nm), avec une réflectivité de 90 % (> 100 °C) dans la bande supérieure à 1 000 nm, et un taux d'économie d'énergie annuel de 20 %. Le film WO_3 avec capteurs de température et d'humidité intégrés (temps de réponse < 5 s) élargit encore les scénarios d'application, tels que les fenêtres de surveillance environnementale dans les maisons intelligentes, avec une sensibilité de réponse à l'humidité de 10 % HR et une plage de réponse à la température de -10 °C à 80 °C. On estime que d'ici 2030, la taille du marché de la maison intelligente en WO_3 atteindra 1 milliard de yuans, avec un taux de croissance annuel de la valeur de production de 15 %.

D'autres applications émergentes incluent l'intégration du WO_3 dans les appareils portables. Le film WO_3 (50 nm) à base de fibre de carbone assure une fonction EC flexible, avec un rayon de courbure de 3 mm et une plage de modulation de 65 %, ce qui le rend adapté aux lunettes connectées. En 2022, une start-up a lancé des lentilles connectées WO_3, avec une production annuelle de 5×10^4 paires, qui ont rencontré un vif succès.

5.3 Capteur de gaz

Dans le domaine des capteurs de gaz, le nano-WO_3 bénéficie de sa haute sensibilité, de sa réactivité et de sa sélectivité pour une grande variété de gaz. Il permet de détecter les gaz environnementaux, les biogaz et les substances volatiles liées à la sécurité alimentaire. Son mécanisme de détection des gaz repose sur l'adsorption de surface et le transfert de charge. Sa nanostructure (particules, fils, feuilles) augmente significativement la densité du site actif (10^{18} -10^{19} m^{-2}), améliorant ainsi les performances de détection. Cette section explore en détail l'application du WO_3 à la détection de gaz et analyse son mécanisme de détection, sa stratégie d'optimisation et ses cas pratiques.

5.3.1 Détection de gaz environnementaux tels que NO_2 , H_2 , CO

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Français La capacité de WO_3 à détecter les gaz environnementaux provient de ses propriétés de semi-conducteur de type n, et l'adsorption des molécules de gaz modifie la résistance de surface. Pour NO_2 (gaz oxydant), la surface de WO_3 capture des électrons pour former NO_2^- , et la résistance augmente. La réponse (R_g / R_a) de 20 nm de WO_3 à 10 ppb de NO_2 est de 50, le temps de réponse est inférieur à 5 s et la limite de détection est aussi basse que 5 ppb. En 2010, Zheng et al. ont préparé des nanofils de WO_3 (20 nm de diamètre) par méthode hydrothermale, et la réponse à 50 ppb de NO_2 a atteint 60, car le rapport d'aspect élevé (10:1) a augmenté les sites d'adsorption ($1,2 \times 10^{18}\ m^{-2}$) . Pour H_2 (gaz réducteur), WO_3 est réduit ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$) , la résistance diminue et la réponse pour 50 ppb H_2 est de 20 avec un temps de récupération de 15 s.

Français La détection du CO et des composés organiques volatils (COV) a également donné de bons résultats. La réponse pour 100 ppb de CO était de 10, et la réponse pour 50 ppm d'éthanol était de 30, car le CO et l'éthanol ont réagi avec l'oxygène de surface pour libérer des électrons. D'autres gaz tels que NH_3 (100 ppb, réponse 15) et H_2S (10 ppb, réponse 25) ont également démontré la capacité de détection à large spectre de WO_3 . La réponse des nanofeuilles (5 nm d'épaisseur) au NO_2 a augmenté à 60 en raison du plan cristallin exposé (002) (énergie de surface 0,8 J/m^2), ce qui est meilleur que la morphologie des particules (réponse 50). En 2021, une usine a déployé des capteurs WO_3 pour surveiller les gaz résiduaires industriels (concentration de NO_2 20 ppb), et 10^4 capteurs ont été exploités chaque année avec une atténuation de sensibilité inférieure à 5 %, démontrant sa fiabilité dans la surveillance environnementale.

5.3.2 Détection de biogaz

Le WO_3 dans la détection du biogaz a reçu une attention considérable ces dernières années, en particulier pour l'analyse de l'haleine afin de diagnostiquer des maladies. L'acétone est un marqueur du diabète. Kim et al. ont rapporté en 2020 que le WO_3 de 20 nm répondait à 1 ppm d'acétone en 30, avec un temps de réponse de 10 s et une meilleure sélectivité que l'éthanol (rapport de réponse de 2:1). Son mécanisme implique la réaction d'oxydation de l'acétone avec l'oxygène de surface ($CH_3COCH_3 + 8O^- \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O + 8e^-$) , qui libère des électrons pour réduire la résistance. La réponse de l'acétaldéhyde (marqueur du cancer du poumon, 0,5 ppm) est de 25, car la faible barrière d'oxydation (0,3 eV) de l'acétaldéhyde améliore l'activité de la réaction.

Dans des applications concrètes, en 2021, un hôpital a testé les performances des capteurs WO_3 dans l'analyse de l'haleine, détectant les concentrations d'acétone (0,1-5 ppm) de 50 patients avec une sensibilité de 0,05 ppm et une précision de 95 %, avec des ventes annuelles de 10^4 . De plus, le WO_3 a une réponse de 20 à l'ammoniac (un marqueur de maladie rénale, 1 ppm), et combiné à un micro-chauffage (50 °C), il permet une détection portable avec une consommation électrique de seulement 0,2 W, démontrant son potentiel dans le diagnostic médical.

5.3.3 Tests de sécurité alimentaire

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Dans le domaine de la sécurité alimentaire, le WO_3 se concentre sur la détection des gaz volatils produits par la détérioration des aliments, tels que H_2S et NH_3 . H_2S est un marqueur de la détérioration de la viande. La réponse de 10 ppb de H_2S est de 25 et la limite de détection est de 5 ppb, car la forte affinité électronique du sulfure (2,5 eV) améliore l'adsorption. NH_3 (50 ppb, réponse 20) est lié à la décomposition des protéines. En 2022, une usine de transformation alimentaire a déployé 5×10^3 capteurs WO_3 pour surveiller la fraîcheur de la viande de la chaîne du froid et a détecté la concentration de H_2S (< 20 ppb) en temps réel avec un taux de précision de 98 %, économisant 10^6 yuans de pertes par an.

De plus, le WO_3 présente une réponse de 15 à l'éthanol (marqueur de fermentation, 10 ppm), ce qui peut être utilisé pour le contrôle de la qualité du vin. Le réseau de nanofils (200 nm de long) augmente la réponse à 20 grâce à la forte densité du site actif ($1,5 \times 10^{18}$ m^{-2}), et le temps de récupération est réduit à 10 s. Comparés à la chromatographie en phase gazeuse traditionnelle, le faible coût (5 yuans/pièce) et la portabilité des capteurs WO_3 les rendent plus avantageux pour la surveillance de la sécurité alimentaire.

5.3.4 Dopage et amélioration de la sensibilité

Français Le dopage est une stratégie clé pour améliorer les performances de détection de gaz de WO_3 . Le métal noble Pt (0,5 % en poids) a été introduit par photodéposition , et la réponse à 10 ppb de NO_2 a augmenté à 100, et la limite de détection a diminué à 5 ppb, car le Pt a catalysé la décomposition de NO_2 et réduit la barrière d'énergie de réaction (de 0,25 eV à 0,15 eV). La réponse de WO_3 dopé avec Au (1 % en poids) à H_2 a augmenté à 30, et l'effet de résonance plasma a amélioré la réponse à la lumière de 600 nm. Le dopage par un métal de transition tel que Fe (3 % en poids) a augmenté la réponse H_2 de 30 % et la sélectivité de 50 %, car Fe^{3+} a introduit un niveau d'énergie intermédiaire (2,0 eV). Le dopage au Cu (2 % en poids) a réduit l'énergie d'activation de 0,2 eV à 0,15 eV et la réponse au NH_3 a augmenté à 25.

Français La conception à hétérojonction optimise encore les performances. WO_3 / SnO_2 (1:1) augmente la réponse NO_2 à 80 et réduit le temps de réponse à 3 s grâce à un effet synergique, car la bande de conduction (-0,1 V) de SnO_2 améliore le transfert d'électrons. La réponse de WO_3 / ZnO (1:1) à NH_3 augmente à 20, et la sélectivité augmente de 40 %. L'analyse BET montre que sa surface spécifique atteint 60 m^2/g. Le processus de dopage hydrothermal (180 °C, 12 h) assure une uniformité de 95 %, et la rentabilité est la plus élevée lorsque la teneur en Pt est de 0,5 % en poids (coût 2 yuans/g). En 2020, une équipe a préparé des nanofibres WO_3/Pt par électrofilage, avec une réponse au CO de 15 et une stabilité de cycle de 10^4 fois, montrant un excellent potentiel d'industrialisation.

5.3.5 Développement de microcapteurs

La miniaturisation est la tendance de développement des capteurs WO_3. La technologie MEMS intègre des nanofils WO_3 (20 nm) sur un substrat Si, réduisant la taille du capteur à 1 mm^2, conservant la limite de détection de 5 ppb NO_2 et ne consommant que 0,1 W d'énergie. Ce capteur flexible utilise un film WO_3 de 50 nm sur un substrat PET avec un rayon de courbure de 10 mm, une réponse de 15 au CO et

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

une durée de vie d'un an. La technologie assistée par UV (10 W) réduit la température de fonctionnement de 200 °C à 50 °C, avec une réponse de 40 au NO_2 et une réduction de 80 % de la consommation d'énergie. Le WO_3 amélioré par plasma basse température (100 °C) a une réponse de 25 à l'acétone, ce qui le rend adapté aux appareils portables.

Français Dans des cas concrets, en 2021, une usine a déployé 10^4 microcapteurs WO_3 pour la surveillance en temps réel du NO_2 (plage de concentration de 10-50 ppb), avec un coût annuel d'environ 10^6 yuans et un taux de transmission de données de 99 %. Le capteur WO_3 flexible détecte l'éthanol (5 ppm) dans un bracelet intelligent, avec un temps de réponse de 8 s, une consommation électrique de 0,05 W et des ventes annuelles de 5×10^3 unités. Les défis de la miniaturisation résident dans l'intégration et la dissipation thermique. En optimisant la couche isolante SiO_2 (5 nm), la perte de chaleur est réduite à 10 % et la durée de vie est prolongée à 2 ans.

5.3.6 Défis et orientations futures

Les capteurs WO_3 offrent une interférence d'humidité et une stabilité à long terme. Sous une humidité élevée (HR > 80 %), la réponse du NO_2 chute de 20 % car les molécules d'eau entrent en compétition pour les sites d'adsorption. Le revêtement hydrophobe PDMS (5 nm) peut réduire l'interférence à 5 % et restaurer la réponse à 95 %. En termes de stabilité à long terme, la sensibilité diminue de 10 % après 1 an. Le revêtement Al_2O_3 (3 nm) prolonge la durée de vie à 3 ans et réduit la décroissance à 5 %. Le problème de sélectivité est résolu par la conception du réseau. Par exemple, le taux de reconnaissance du NO_2, du H_2 et du CO par la combinaison WO_3 / Pt + WO_3 / Cu atteint 95 %, qui passe à 98 % lorsqu'il est combiné à des algorithmes d'apprentissage automatique (machines à vecteurs de support).

Les orientations futures incluent l'intégration multifonctionnelle et la détection intelligente. En 2022, une équipe a développé un réseau de capteurs WO_3 intégrant des fonctions de détection de température (±0,5 °C) et d'humidité (±2 % HR) pour la surveillance de la qualité de l'air intérieur, avec une valeur de production annuelle estimée à 500 millions de yuans. De plus, le réseau de capteurs WO_3 basé sur l'IoT permet de surveiller les gaz à l'échelle des villes. Le marché devrait atteindre 1 milliard de yuans d'ici 2030, avec un taux de croissance annuel de 12 %.

5.4 Matériaux de stockage d'énergie

Dans le domaine du stockage d'énergie, le nano-WO_3 couvre une variété de systèmes tels que les batteries lithium-ion, les supercondensateurs, les batteries sodium-ion, magnésium-ion, calcium-ion et les sources d'énergie flexibles. Sa capacité théorique élevée (693 mAh /g), ses propriétés pseudocapacitives (500-700 F/g) et ses capacités de transfert multiélectronique en font un candidat de choix pour la prochaine génération de matériaux de stockage d'énergie. Cette section explorera en profondeur le mécanisme d'action, l'optimisation des performances et les perspectives d'application du WO_3 dans le stockage d'énergie.

5.4.1 Électrode négative de la batterie lithium-ion

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

Le WO_3 dans l'anode de la batterie lithium-ion (LIB) est basé sur son insertion/ désinsertion réaction : $WO_3 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xWO_3$, avec une capacité théorique de 693 mAh /g. Le coefficient de diffusion des particules de WO_3 de 20 nm est de 10^{-8} cm^2/s, avec une capacité réelle de 600 mAh /g et un taux de rétention de 90 % après 500 cycles. La structure poreuse (porosité 20 %) contrôle l'expansion volumique à 50 %, et l'analyse SEM montre que les particules restent intactes après cyclage. Le composite WO_3 /graphène (1:2) a été synthétisé par méthode hydrothermale, avec une conductivité augmentée à 10 S/cm, une capacité de 800 mAh /g et une atténuation inférieure à 5 % après 10^3 cycles. WO_3 /CNT (1:1) a une capacité de 750 mAh /g et une durée de vie de 1500 fois, car le réseau tridimensionnel de CNT soulage les contraintes (<0,2 GPa).

Français Les tests de charge et de décharge rapides montrent que la capacité est de 400 mAh /g à un taux de 5C, et le temps de charge est de seulement 12 minutes. En 2021, une société de batteries a appliqué des électrodes négatives WO_3/graphène aux batteries de véhicules électriques, avec une production annuelle de 10^5 blocs et une augmentation de 10 % de l'autonomie de croisière (environ 50 km). La capacité du WO_3 dopé au Mo (5 % en poids) est passée à 820 mAh /g, car le Mo^{6+} a augmenté la conductivité électronique (15 S/ cm) . Cependant, le premier rendement coulombien du WO_3 est faible (70 %), qui peut être augmenté à 90 % grâce à un traitement de pré-lithiation (teneur en Li 10 % en poids), ouvrant la voie à l'industrialisation.

5.4.2 Électrodes de supercondensateur

Français Les propriétés pseudocapacitives de WO_3 sont dérivées de la réaction redox de W^{6+}/W^{5+}, avec une capacité spécifique de 500 F/g et une densité de puissance de 10 kW/kg. Kim et al. ont rapporté en 2018 que la capacité spécifique des nanofeuilles de WO_3 de 5 nm augmentait à 600 F/g, la densité d'énergie était de 50 Wh /kg et le taux de rétention était de 95 % après 10 cycles. Des réseaux de nanofeuilles (10 nm d'épaisseur) ont été développés par méthode hydrothermale, les canaux ioniques ont augmenté de 50 % et la densité de puissance a été augmentée à 15 kW/kg. La tension des condensateurs symétriques WO_3 //WO_3 était de 1,2 V et la densité d'énergie était de 40 Wh /kg ; la tension du charbon actif asymétrique WO_3 // atteignait 1,8 V et la densité d'énergie a augmenté à 60 Wh /kg.
Le composite WO_3 / MnO_2 (1:1) augmente la capacité spécifique à 700 F/g par effet synergique, et la pseudo-capacité du MnO_2 (400 F/g) complète WO_3 . En 2022, une équipe a développé une électrode WO_3 / fibre de carbone d'une capacité spécifique de 650 F/g. Après un essai de flexibilité (rayon de courbure de 5 mm), l'atténuation des performances était inférieure à 2 %, ce qui la rend adaptée aux appareils portables. Le défi des supercondensateurs réside dans leur faible densité énergétique (< 100 Wh /kg), qui peut être portée à 80 Wh /kg en optimisant l'électrolyte (par exemple, $LiClO_4$ 1 M) , ce qui est proche du niveau des batteries au lithium.

5.4.3 Application des batteries sodium-ion

Le WO_3 dans les batteries sodium-ion (SIB) est issu de son faible coût et de sa grande capacité. La capacité de première décharge du WO_3 20 nm est de 350 mAh /g et la capacité théorique est de 300 mAh

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

/g. Cependant, l'expansion volumique est de 60 % et diminue de 20 % après 100 cycles. Le composite WO_3 /C réduit l'expansion à 30 % et améliore le taux de rétention à 90 %. L'optimisation de l'électrolyte (par exemple, $NaPF_6$ 1 M dans EC/DMC) augmente la capacité à 400 mAh /g, l'efficacité coulombienne est de 99 % et la durée de vie est prolongée jusqu'à 500 fois. Le WO_3 / rGO (1:2) a une capacité de 450 mAh /g et diminue de < 5 % après 800 cycles car le réseau conducteur de rGO (20 S/cm) améliore le transport des électrons.

avec MoO_3 (capacité 350 mAh /g), WO_3 a une capacité 20 % supérieure mais une conductivité inférieure (10^{-1} S/cm). En 2021, un certain projet de stockage d'énergie a utilisé une électrode négative WO_3/C, avec une production annuelle de 5×10^4 blocs de SIB à un coût de <0,5 yuan/ Wh , ce qui convient au stockage d'énergie du réseau. Le défi réside dans la résistance à la diffusion de Na^+ ($10^{-9}cm^2/s$), qui peut être augmentée à $5\times 10^{-9}cm^2/s$ en dopant Sn (3 % en poids), et la capacité est augmentée à 470 mAh /g.

5.4.4 Application des batteries aux ions magnésium

WO_3 utilise ses propriétés de transfert multiélectronique dans les batteries magnésium-ion (MIB), avec une capacité théorique de 500 mAh /g. Zhang et al. ont rapporté en 2021 que la capacité de 10 nm de WO_3 dans un électrolyte $MgCl_2$ 0,5 M était de 300 mAh /g, avec un taux de rétention de 85 % après 200 cycles. Le mécanisme est l'inclusion/désinclusion de Mg^{2+} ($WO_3 + xMg^{2+} + 2xe^- \rightleftharpoons Mg_x WO_3$) , la nanostructure réduit la résistance à la diffusion ($D=10^{-9}$ cm^2/s). Le composite WO_3/C augmente la capacité à 350 mAh /g, et l'expansion volumique est réduite à 40 %. Le MEB montre que la couche de carbone (5 nm) amortit efficacement la contrainte.
Lors de tests réels, la capacité de l'électrode WO_3/C à une vitesse de 0,1 °C a atteint 320 mAh /g, et le taux de rétention était de 90 % après 300 cycles. Comparé au TiO_2 (capacité de 200 mAh /g), le WO_3 présente un avantage de capacité évident, mais la densité de charge élevée du Mg^{2+} entraîne une atténuation du cycle. En optimisant l'électrolyte (par exemple, 0,3 M $Mg(TFSI)_2$) , la capacité a été augmentée à 380 mAh /g et la durée de vie a été prolongée de 500 fois, ce qui a rendu possible la MIB à haute densité énergétique.

5.4.5 Application de la batterie aux ions calcium

Le WO_3 dans les batteries calcium-ion (CIB) est un domaine émergent avec une capacité théorique d'environ 400 mAh /g. En 2022, une équipe a rapporté que la capacité de 20 nm de WO_3 dans un électrolyte 0,5 M $CaCl_2$ atteignait 200 mAh /g, avec un taux de rétention de 80 % après 100 cycles. La réaction est $WO_3 + xCa^{2+} + 2xe^- \rightleftharpoons Ca_x WO_3$, les nanoparticules réduisent la résistance à la diffusion de Ca^{2+} ($D=5\times10^{-10}$ cm^2/s). La capacité du composite WO_3/fibre de carbone (1:1) a augmenté à 250 mAh /g, l'expansion a été réduite à 35 % et la durée de vie a été multipliée par 300.

Comparés aux SIB, les CIB sont moins chers (les réserves de Ca sont abondantes), mais la faible conductivité de l'électrolyte (10^{-3} S/cm) limite les performances. En adoptant un électrolyte $Ca(BF_4)_2$ 0,2 M, la conductivité est augmentée à 5×10^{-3} S/cm et la capacité est portée à 280 mAh /g. En 2023,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

un projet pilote a testé les CIB WO_3 /C, avec une production annuelle de 10^3 blocs et une densité énergétique de 100 Wh /kg, démontrant un potentiel de stockage d'énergie à faible coût.

5.4.6 Nouveaux dispositifs de stockage d'énergie

Les dispositifs de stockage d'énergie flexibles constituent un domaine d'application important du WO_3 . La capacité spécifique des nanofils WO_3 (500 nm) sur tissu de carbone atteint 400 F/g, et il n'y a aucune atténuation après une flexion de 10^3, ce qui convient aux montres connectées. En 2022, une entreprise a développé une alimentation électrique flexible en WO_3, d'une valeur de production annuelle de 500 millions de yuans et d'une consommation électrique de 0,1 W/cm². La batterie zinc-ion WO_3/Zn a une capacité de 200 mAh /g, une tension de 1,5 V, un taux de rétention de 90 % après 500 cycles et un coût de 0,3 yuan/Wh. Dans les batteries à semi-conducteurs, la capacité du composite WO_3/PEO est de 150 mAh /g, la sécurité est améliorée de 30 % et son fonctionnement est stable entre -10 °C et 60 °C.

Dans les batteries aluminium-ion (AIB), la capacité du WO_3 atteint 100 mAh /g (électrolyte $AlCl_3$ 1 M) et le taux de rétention est de 85 % après 200 cycles. Le composite WO_3/C augmente la capacité à 120 mAh / g, démontrant ainsi son potentiel dans les batteries haute sécurité. On estime que d'ici 2030, le marché du WO_3 dans les nouveaux dispositifs de stockage d'énergie atteindra 1 milliard de yuans, avec un taux de croissance annuel de 15 %.

5.5 Autres applications

Le nano-WO_3 offre de vastes perspectives d'application dans les revêtements thermochromiques et antibactériens, les pigments, la conversion photothermique, les piles à combustible, le blindage électromagnétique, les matériaux piézoélectriques et d'autres domaines émergents. Cette section analysera en détail le mécanisme et la valeur pratique de ces applications.

5.5.1 Matériaux thermochromiques

Français La propriété thermochromique du WO_3 provient de l'augmentation des lacunes d'oxygène lorsque la température augmente ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$) , la couleur passe du jaune au bleu et la réflectivité diminue de 50 %. Le dopage V (5 % en poids) réduit la température de changement de couleur à 30 °C et la modulation d'amplitude de la réflectivité augmente à 60 %. Le taux d'économie d'énergie annuel de 20 nm de WO_3 préparé par méthode hydrothermale dans les revêtements de construction atteint 15 %. Le WO_3 dopé au Mo (5 % en poids) a une plage de modulation de 85 % dans la bande au-dessus de 1 000 nm et est utilisé pour les revêtements de contrôle thermique des engins spatiaux avec une réflectivité de 90 % (> 100 °C). En 2021, un certain projet aérospatial a testé le revêtement WO_3 /Mo, qui a fonctionné de manière stable à 500 °C pendant 1 000 h avec une perte de masse de < 0,1 %, montrant une excellente résistance à la chaleur.

Dans les applications réelles, la température de changement de couleur du revêtement thermochromique WO_3 sur le verre automobile est de 50 °C, la réflectivité est réduite de 70 % à 20 %, la température à

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

l'intérieur du véhicule est réduite de 8 °C en été et le volume des ventes annuelles est de 5 × 10 ⁴ m². Le défi réside dans la haute sensibilité de la température de changement de couleur. Le dopage au Nb (3 % en poids) permet d'élargir la plage de températures à 20-60 °C pour répondre à divers besoins.

5.5.2 Revêtement antimicrobien

Français L'activité photocatalytique de WO_3 génère des radicaux libres ·OH, qui peuvent tuer 99,9 % d'Escherichia coli (30 min, UV). Le composite WO_3 /Ag (1:0 .1) augmente le taux de stérilisation à 99,99 % grâce à un effet synergique, et la libération d'Ag^+ améliore la persistance antibactérienne. En 2021, un hôpital a appliqué un revêtement WO_3 de 20 nm sur des scalpels, réduisant le taux d'infection de 80 % et produisant 10 ⁴ pièces par an. Le test d'efficacité antibactérienne a montré que le taux d'élimination de 50 nm WO_3 pour Staphylococcus aureus atteignait 95 % (1 h), et le test MTT a confirmé qu'il n'était pas cytotoxique.

WO_3 / TiO_2 sous lumière visible atteint 90 %, car le TiO_2 élargit la plage de réponse à la lumière (400-500 nm). En 2022, un lieu public a adopté le revêtement WO_3 / TiO_2 (100 m²), et la concentration bactérienne est passée de 10^4 UFC/ml à 10^2 UFC/ml, avec un marché annuel estimé à 500 millions de yuans. Le défi réside dans la dépendance à la lumière. Le dopage au cuivre (2 % en poids) a permis d'obtenir un antibactérien foncé (taux de stérilisation de 70 %), élargissant ainsi les scénarios d'application.

5.5.3 Pigments et additifs céramiques

Le WO_3 est un pigment jaune présentant une réflectivité de 30 % (450 nm), une chromaticité de L*=80 et une différence de couleur de $\Delta E < 1$ après 1 000 h d'irradiation UV, ce qui est meilleur que le ZnO ($\Delta E=3$). En 2021, une entreprise de peinture a produit de la peinture WO_3 avec une production annuelle de 10^3 tonnes et un coût de 50 yuans/kg. Dans la céramique, le WO_3 (5 % en poids) est préparé par un procédé en phase solide, ce qui augmente la dureté de HV 500 à HV 600 et la résistance à la chaleur jusqu'à 1 200 °C, avec une valeur de production annuelle de 200 millions de yuans. L'ajout de WO_3 (1 % en poids) aux plastiques augmente leur résistance à la chaleur jusqu'à 300 °C, ce qui le rend adapté aux revêtements de canalisations industrielles, avec un volume de ventes annuel de 5 × 10^3 tonnes.

Les pigments WO_3 sont inertes chimiquement, mais leur taux de dissolution atteint 0,5 %/h en milieu acide (pH < 4). L'application de SiO_2 (5 nm) réduit le taux de dissolution à 0,1 %/h et améliore la résistance aux intempéries de 50 %, garantissant ainsi une utilisation en extérieur.

5.5.4 Matériaux de conversion photothermique

La capacité de conversion photothermique du WO_3 provient de sa forte absorption dans le proche infrarouge (> 1 000 nm). Yang et al. ont rapporté en 2020 que le WO_3 à 20 nm avait une efficacité photothermique de 50 % sous un laser à 808 nm (1 W/cm²), avec une température atteignant 60 °C, ce qui le rendait adapté à la thérapie photothermique du cancer. L'efficacité photothermique du composite

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

WO_3 /$Cs_{0.3}$ $_3$ WO_3 est passée à 60 % car le dopage au Cs a amélioré l'effet de résonance du plasma. En 2021, un projet solaire a utilisé le revêtement WO_3 / Cs (100 nm), avec une production d'électricité annuelle de 10^5 kWh et une augmentation de l'efficacité de 20 %.

Dans les applications pratiques, la vitesse de chauffe du revêtement photothermique WO_3 sur le verre architectural atteint 1 °C/min, la température intérieure en hiver augmente de 5 °C et le taux d'économie d'énergie annuel est de 10 %. Le défi réside dans la dépendance du rendement photothermique à la température. Le dopage W (5 % en poids) permet de stabiliser le rendement à 55 % (20-80 °C), ce qui permet une utilisation optimale.

5.5.5 Catalyseurs de piles à combustible

Le WO_3 est utilisé comme vecteur ou cocatalyseur du Pt dans les piles à combustible. L'activité de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) du WO_3/Pt (1:0,5) dans les piles à combustible au méthanol direct atteint 0,8 mA/cm², ce qui est supérieur à celui du Pt pur (0,6 mA/cm²) car le WO_3 améliore la dispersion du Pt (taille des particules de 5 nm). Les tests de stabilité cyclique montrent que la décroissance de l'activité est inférieure à 10 % après 5 000 cycles, et le coût chute à 50 yuans/g. En 2022, une alimentation électrique portable utilise un catalyseur WO_3/Pt, avec une production annuelle de 10^4 unités et une densité de puissance de 0,5 W/cm².
La surface acide du WO_3 (pH 2-3) améliore l'antitoxicité du Pt (tolérance au CO augmentée de 30 %), mais sa faible conductivité (10^{-1}S/cm) limite ses performances. En dopant le Mo (5 % en poids), la conductivité est portée à 5 S/cm et l'activité ORR à 0,9 mA/cm², offrant une nouvelle option pour les piles à combustible hautes performances.

5.5.6 Matériaux de blindage électromagnétique

Le film WO_3 (100 nm) présente une efficacité de blindage électromagnétique de 30 dB à 1 GHz grâce à sa constante diélectrique élevée (ε_r = 20). L'efficacité de blindage du WO_3 dopé à l'Ag (5 % en poids) atteint 50 dB et sa conductivité atteint 10^2 S/cm. En 2021, une entreprise d'électronique a appliqué un revêtement WO_3/Ag sur des coques de téléphones portables, avec un taux de blindage de 99 % et des ventes annuelles de 5 × 10^4 pièces. Le mécanisme de blindage du WO_3 repose sur l'absorption et la réflexion des ondes électromagnétiques, et la nanostructure renforce l'effet de diffusion multiple.

Le défi réside dans la chute de l'efficacité (jusqu'à 20 dB) à hautes fréquences (> 5 GHz). La construction d'un composite WO_3/nanotubes de carbone (1:1) permet d'augmenter l'efficacité du blindage à 60 dB, couvrant la plage de 0,1 à 10 GHz, adaptée aux appareils 5G.

5.5.7 Matériaux piézoélectriques

Les nanofils WO_3 (20 nm de diamètre) ont un effet piézoélectrique en raison de leur structure non centrosymétrique, avec un coefficient piézoélectrique de 10 pC /N. En 2021, une équipe a préparé des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

réseaux de nanofils WO_3 par méthode hydrothermale pour la récupération d'énergie, avec une tension de sortie de 0,5 V/cm² et une densité de puissance de 5 μW /cm². La valeur de production annuelle devrait être de 200 millions de yuans, adaptée aux capteurs auto-alimentés. Le dopage au Zn (3 % en poids) augmente le coefficient piézoélectrique à 15 pC /N, car Zn^{2+} augmente la distorsion du réseau.

Lors de tests réels, la durée de vie des dispositifs piézoélectriques WO_3 soumis à des vibrations de 10 Hz est jusqu'à 10^5 fois supérieure, avec une atténuation inférieure à 5 %. Le défi réside dans la faible puissance de sortie. Grâce à l'association avec du PVDF, la densité de puissance peut être portée à 10 μW /cm², fournissant ainsi un support énergétique aux appareils portables.

5.5.8 Applications émergentes et inter-domaines

Le WO_3 utilise ses propriétés de fluorescence en imagerie biologique. Les points quantiques de 5 nm émettent une lumière verte de 500 nm sous une excitation de 400 nm avec un rendement quantique de 20 %. Le dopage avec Eu^{3+} (1 % en poids) émet une lumière rouge de 614 nm avec une intensité multipliée par 3 pour le marquage cellulaire. Dans les photodétecteurs, la réactivité du film WO_3 (50 nm) atteint 0,5 A/W (400 nm), le temps de réponse est < 1 ms et 10^4 sont produits chaque année. L'activité du WO_3 /Pd dans l'oxydation du CO atteint 0,15 mol/ g·h , ce qui est adapté au traitement des gaz d'échappement. Dans les matériaux aérospatiaux, la résistance à haute température du WO_3 (1 200 °C, volatilité < 0,01 g/cm²·h) en fait un choix idéal pour les revêtements de protection thermique.

5.6 Défis et solutions dans l'application

L'oxyde de nano-tungstène (Nano-WO_3) offre de nombreuses perspectives d'application en photocatalyse, électrochromisme , capteurs de gaz, matériaux de stockage d'énergie et autres domaines, amplement démontrées dans les chapitres précédents. Cependant, ses performances réelles et son industrialisation restent confrontées à de nombreux défis, notamment la limitation de l'efficacité photocatalytique, la durée de vie et le coût des dispositifs électrochromes, la sélectivité et l'adaptabilité environnementale des capteurs de gaz, l'expansion volumique et l'atténuation cyclique des matériaux de stockage d'énergie, ainsi que le goulot d'étranglement de l'intégration multifonctionnelle et de la production à grande échelle. Ces défis ne sont pas seulement dus aux propriétés physiques et chimiques du WO_3 lui-même (telles que sa large bande interdite et sa faible conductivité), mais aussi étroitement liés à l' environnement extérieur (tel que l'humidité, la température) et à la complexité du procédé. Cette section analysera en profondeur les enjeux fondamentaux de chaque domaine, proposera des solutions pratiques fondées sur des analyses théoriques et des données expérimentales, et explorera son potentiel d'industrialisation à travers des cas concrets et des perspectives d'avenir , afin de fournir des orientations scientifiques pour l'application complète du nano-WO_3 .

5.6.1 Amélioration de l'efficacité photocatalytique et de l'utilisation de la lumière visible

L'utilisation du nano-WO_3 en photocatalyse (décomposition de l'eau, dégradation des polluants,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

réduction du CO_2) est limitée par sa faible efficacité quantique et son faible taux d'utilisation de la lumière visible. Actuellement, le rendement quantique du WO_3 est généralement inférieur à 15 %, principalement en raison de sa large bande interdite (2,4-2,8 eV), qui ne peut absorber qu'environ 12 % de la lumière visible (400-500 nm) du spectre solaire, tandis que la majeure partie de la lumière visible (500-700 nm) n'est pas utilisée efficacement. De plus, le taux de recombinaison élevé (10^{-7}s) et le potentiel de bande de conduction (-0,1 V par rapport à NHE) des paires électron-trou photogénérées ne suffisent pas à piloter directement certaines réactions de réduction (telles que la réduction du CO_2, -0,53 V), ce qui limite encore davantage l'efficacité catalytique. Ces problèmes se manifestent dans les applications pratiques par un faible taux de production d'hydrogène (<150 μmol·g^{-1} · h^{-1}) et un taux de dégradation des polluants limité (<0,1 min^{-1}) , qui sont difficiles à satisfaire aux besoins industriels.

Mécanisme scientifique difficile

L'efficacité photocatalytique de WO_3 est limitée par trois facteurs clés. Premièrement, la large bande interdite limite la plage d'absorption de la lumière. La lumière ultraviolette (< 400 nm) ne représente que 5 % de l'énergie de la lumière solaire, tandis que le bord d'absorption de la lumière visible (environ 460 nm) ne peut pas utiliser pleinement 43 % de l'énergie de la lumière visible. Les calculs DFT montrent que la bande de conduction de WO_3 est principalement composée d'orbitales W 5d, la bande de valence est composée d'orbitales O 2p, et la transition de bande interdite nécessite une énergie d'excitation plus élevée (2,6 eV). Deuxièmement, le taux de recombinaison des porteurs photogénérés est élevé. Le spectre PL montre que l'intensité de fluorescence de WO_3 est forte à 450 nm, indiquant que le temps de recombinaison électron-trou est court (10^{-7} s) et que le taux d'utilisation efficace des porteurs est inférieur à 20 %. Enfin, les sites actifs de surface sont limités. La surface spécifique du WO_3 à l'échelle micrométrique n'est que de 5 à 10 m^2/g. Bien que la taille nanométrique ait atteint 50 m^2/g, elle reste insuffisante pour permettre des réactions catalytiques efficaces.

Solutions et détails de mise en œuvre

Pour améliorer l'efficacité photocatalytique, la modification du dopage et la conception d'hétérojonction sont deux stratégies principales. Le dopage non métallique (tel que N, S) réduit la bande interdite et améliore l'absorption de la lumière visible en introduisant des niveaux d'énergie d'impuretés. En 2009, Li et al. ont préparé du WO_3 dopé N (teneur en N 2 % en poids) par traitement au NH_3 à 500 °C . La bande interdite a été réduite de 2,6 eV à 2,2 eV, le bord d'absorption a été décalé vers le rouge à 550 nm et l'efficacité de production d'hydrogène a augmenté de 120 μmol·g^{-1} ·h^{-1} à 150 μmol·g^{-1} ·h^{-1}. Français L'analyse XPS a montré que l'état hybride N 2p (398 eV) a abaissé la position de la bande de conduction de 0,2 eV et que l'efficacité quantique a été augmentée à 8 %. Le WO_3 dopé au S (teneur en S 1,5 % en poids) produit de l'hydrogène à un taux de 160 μmol · g^{-1} ·h^{-1} sous une lumière de 550 nm, et la liaison WS améliore l'efficacité du transfert d'électrons (de 10^{-7}s à 10^{-8} s) . Le dopage métallique tel que le Fe (3 % en poids) introduit un niveau d'énergie intermédiaire (2,0 eV), augmentant le taux de production d'hydrogène à 170 μmol·g^{-1} · h^{-1} , avec une efficacité quantique de 10 %.

Français La conception de l'hétérojonction sépare les porteurs grâce à l'adaptation de la bande d'énergie et améliore l'efficacité catalytique. L' hétérojonction WO_3 / $BiVO_4$ utilise la bande interdite étroite (2,4

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

eV) et l'absorption de la lumière rouge (600 nm) de $BiVO_4$ pour former une structure de type Z. La bande de valence (+2,7 V) de WO_3 conserve une forte capacité d'oxydation, et la bande de conduction (-0,3 V) de $BiVO_4$ améliore la capacité de réduction. Li et al. ont rapporté en 2020 que le taux de production d'hydrogène de WO_3 / $BiVO_4$ (1:1) sous AM 1,5G atteignait 200 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, l'efficacité quantique augmentait à 15 % et l'intensité PL diminuait de 60 %, indiquant que le taux de recombinaison diminuait significativement. WO_3 / gC_3N_4 (1:2) améliore l'efficacité à 18 % grâce à un mécanisme de type Z, avec un taux de production d'hydrogène de 180 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. La bande de conduction (-1,1 V) de gC_3N_4 optimise encore le transfert d'électrons. La charge en métal noble (tel que Pt, 0,5 % en poids) forme une barrière Schottky (0,5 eV), avec un taux de production d'hydrogène de 250 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ et un rendement quantique proche de 20 %.

Cas réels et effets

En 2022, une équipe de recherche a utilisé du WO_3 dopé N (20 nm) pour tester sous une lampe Xe de 500 W, avec un taux de production d'hydrogène de 160 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, et une décroissance de < 3 % après 50 cycles, avec un coût d'environ 1,5 yuan par gramme. Dans un autre cas, le composite WO_3 / $BiVO_4$ a été utilisé pour traiter les eaux usées industrielles (DCO 300 mg/L), avec un taux de dégradation de 0,12 min^{-1}, un taux d'élimination de 90 % en 1 heure, une capacité de traitement annuelle de 10^3 m^3 et un coût d'exploitation de 2 yuans/tonne. Comparé au TiO_2 traditionnel (efficacité 10%), le schéma d'optimisation du WO_3 augmente l'efficacité à 20%, proche de la limite théorique de 25%.

Perspectives d'avenir

À l'avenir, l'efficacité peut être encore améliorée à 25-30 % grâce au co-dopage multi-éléments (tels que NS, Fe-Mo) et à l'hétérojonction ternaire (telle que WO_3 / $BiVO_4$ / TiO_2), combinés à l'effet de résonance plasma (tels que les nanoparticules d'Au) pour étendre l'absorption à 700 nm, et la production annuelle d'hydrogène peut atteindre 10^7 kg (1000 m^2 d'appareil), favorisant la commercialisation de la technologie photocatalytique.

5.6.2 Durée de vie et contrôle des coûts des dispositifs électrochromes

Le nano-WO_3 utilisé dans les dispositifs électrochromes (EC) (tels que les fenêtres et les écrans intelligents) est confronté aux défis d'une durée de vie courte et d'un coût élevé. Actuellement, la plage de modulation du film WO_3 diminue d'environ 10 % après 10^5 cycles, principalement en raison de la dégradation structurelle causée par l'enrobage/désenrobage ionique et le vieillissement de l'électrolyte. De plus, le coût du dispositif est généralement supérieur à 50 yuans/m^2, ce qui limite les applications à grande échelle telles que les bâtiments intelligents et le verre automobile.

Mécanisme scientifique du défi

La durée de vie du cycle est limitée par la stabilité structurelle du WO_3 . L'insertion/extraction répétée d'ions (tels que Li^+ , H^+) provoque une contrainte de réseau (environ 0,5 GPa). L'analyse DRX montre que l'intensité du pic (002) diminue de 15 % après 10^5 cycles, et que la taille des grains augmente de 20 nm à 25 nm, indiquant une dégradation microstructurale. Le MEB a observé des fissures (50 nm de large)

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

à la surface du film car le coefficient de diffusion des ions (10^{-8} cm²/s) n'est pas suffisant pour soulager l'accumulation de contraintes. Le vieillissement de l'électrolyte est un autre problème clé. Électrolytes liquides (tels que 1 M $LiClO_4$) s'évaporent de 20 % après 10^4 cycles, et le LiPON solide absorbe l'humidité à forte humidité (HR > 80 %), ce qui entraîne une diminution de 30 % de la conductivité. En termes de coût, la pulvérisation RF pour préparer un film mince de 100 nm nécessite un équipement sous vide poussé (10^{-6} Torr), et le coût d'un seul dépôt est d'environ 40 yuans/m². Avec l'électrolyte et l'emballage (10 yuans/m²), le coût total dépasse 50 yuans/m².

Solutions et détails de mise en œuvre

Poreux Les structures et les électrolytes solides sont des stratégies efficaces pour améliorer la durée de vie et réduire les coûts.Le WO_3 poreux (taille des pores 10 nm) a été préparé par méthode hydrothermale, et la surface spécifique a augmenté à 80 m²/g, le coefficient de diffusion des ions a augmenté à 5×10^{-8} cm²/s, et la contrainte a diminué à 0,2 GPa.Cong et al. Français Il a été rapporté en 2017 que la décroissance de modulation du film WO_3 poreux était < 5 % après 2×10^5 cycles, et le temps de réponse a été raccourci de 5 s à 2 s car les pores ont amorti le changement de volume (taux d'expansion < 10 %). Les électrolytes solides tels que LiPON (conductivité 10^{-6} S/cm) ont été augmentés à 10^{-5} S/cm par dopage avec F (5 % en poids), avec une durée de vie de 3×10^5 fois et un taux d'absorption d'humidité réduit à 5 %. Ta_2O_5 (épaisseur 1 μm) convient à une utilisation à long terme en raison de sa grande stabilité (5×10^4 fois sans atténuation).

Français En termes de contrôle des coûts, la méthode sol-gel remplace la méthode de pulvérisation cathodique, et le précurseur $WOCl_4$ est utilisé pour préparer un film de 50 nm à 500 °C, réduisant le coût à 20 yuans/m², et la plage de modulation est toujours de 70 %. La méthode de pulvérisation réduit encore le coût à 15 yuans/m², ce qui convient à la production à grande échelle (production annuelle de 10^6m²) . Le système tout solide (WO_3 / LiPON / NiO_3) est optimisé grâce à un conditionnement par pressage à chaud, et le coût est réduit de 60 yuans/m² à 30 yuans/m², et la durée de vie est augmentée à 2×10^5 fois.

Cas réels et effets

En 2021, un projet de fenêtre intelligente a utilisé du WO_3 poreux (50 nm) et de l'électrolyte LiPON , avec une surface d'installation de 500 m², une plage de modulation infrarouge de 80 %, un cycle de 2×10^5 fois une atténuation <5 %, un taux d'économie d'énergie annuel de 30 %, et un coût total de 1,5 million de yuans (30 yuans/m²). Dans un autre cas, le film WO_3 préparé par pulvérisation a été utilisé pour le verre automobile (100 nm), avec un coût de 25 yuans/m², une modulation de 65 %, une durée de vie de $1,5\times10^5$ fois et un volume de ventes annuel de 5×10^4 m².

Perspectives d'avenir

En combinant des réseaux de nanofils (20 nm de diamètre) avec des électrolytes polymères (tels que le PVDF-HFP), la durée de vie peut être multipliée par 5×10^5 et le coût réduit à 20 yuans/m². On estime que d'ici 2030, la valeur de production annuelle des dispositifs WO_3EC sur le marché des économies d'énergie dans le bâtiment atteindra 2 milliards de yuans, favorisant ainsi des applications intelligentes à faible coût et à longue durée de vie.

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

5.6.3 Sélectivité et adaptabilité environnementale des capteurs de gaz

La mesure du WO_3 dans les capteurs de gaz (tels que ceux utilisés pour la détection de NO_2 , H_2 et CO) est limitée par sa sélectivité et son adaptabilité environnementale. L'interférence croisée entre H_2 et CO entraîne un rapport de réponse (R_H_2 / R_CO) de seulement 2:1, ce qui rend difficile la distinction du gaz cible. De plus, une humidité élevée (HR > 80 %) réduit la réponse de 20 %, car les molécules d'eau entrent en compétition pour les sites d'adsorption, ce qui limite l'application des capteurs dans des environnements complexes.

Le problème

provient de la réaction non spécifique de WO_3 aux gaz réducteurs. H_2 et CO réagissent avec l'oxygène de surface (O^-) pour libérer des électrons ($H_2 + O^- \rightarrow H_2O + e^-$, $CO + O^- \rightarrow CO_2 + e^-$) , mais les barrières énergétiques de réaction sont similaires (0,2 eV contre 0,25 eV), ce qui n'entraîne aucune différence évidente dans les changements de résistance. L'analyse XPS montre que les sites d'adsorption de surface de WO_3 (10^{18} m^{-2}) répondent à une variété de gaz et ne sont pas suffisamment sélectifs. L'interférence d'humidité est causée par des molécules d'eau (H_2O) en compétition avec O^- pour l'adsorption afin de générer OH^- ($H_2O + O^- \rightarrow 2OH^- + e^-$) , et la résistance chute de 20 %. La détection EPR montre que le signal OH^- (g=2,003) est amplifié de 2 fois à 80 % d'humidité relative.

Français

La conception du réseau et le revêtement hydrophobe améliorent considérablement la sélectivité et l'adaptabilité environnementale. Le réseau WO_3 combiné à différents dopages (tels que Pt, Cu) permet une reconnaissance multi-gaz. Le Pt-WO_3 répond à H_2 de 30, le Cu-WO_3 répond à CO de 25, et la sélectivité augmente à 5:1. Zheng et al. ont rapporté en 2010 que le taux de reconnaissance du réseau WO_3 / Pt + WO_3 / Cu pour H_2 et CO atteignait 95 %, qui était porté à 98 % lorsqu'il était combiné à l'algorithme de la machine à vecteurs de support (SVM). La modification de surface telle que le dopage avec du Fe (3 % en poids) introduit un niveau d'énergie intermédiaire (2,0 eV), ce qui augmente la sélectivité pour NO_2 de 50 % et la réponse atteint 80.

Français Des revêtements hydrophobes (par exemple, PDMS, 5 nm) ont été préparés par centrifugation, et l'angle de contact a augmenté de 60° à 120°, et l'interférence d'humidité a diminué de 20 % à 5 %. Après que des nanofils de WO_3 (20 nm de diamètre) ont été recouverts de PDMS, la réponse au NO_2 à 90 % d'humidité relative est restée de 95 %, et le temps de récupération a été raccourci de 20 s à 15 s. Le fonctionnement à basse température (50 °C) combiné à l'assistance UV (10 W) a encore réduit l'effet de l'humidité, et la réponse a augmenté à 40, et la consommation d'énergie a diminué à 0,1 W.

Cas réels et effets

En 2022, une usine a déployé des capteurs à réseau WO_3 (10^4) pour surveiller les gaz d'échappement (H_2 10 ppb, CO 50 ppb), avec un taux de reconnaissance de 96 %, une atténuation de < 5 % à HR 85 % et un coût d'exploitation annuel de 10^6 yuans . Dans un autre cas, des capteurs WO_3 revêtus de PDMS ont été utilisés pour la sécurité alimentaire (H_2S 10 ppb), avec une augmentation de la sélectivité de 50 %,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

une limite de détection de 5 ppb et un volume de ventes annuel de 5×10^3 unités.

Perspectives d'avenir

Grâce à des matrices multi-matériaux (WO_3 / SnO_2 / ZnO) et à une optimisation intelligente des algorithmes, la sélectivité peut atteindre 10:1 et les interférences liées à l'humidité peuvent être réduites à 2 %. On estime que d'ici 2030, le marché des capteurs WO_3 sur le marché de la surveillance environnementale atteindra 1 milliard de yuans, avec un taux de croissance annuel de 12 %.

5.6.4 Expansion volumique et atténuation cyclique des matériaux de stockage d'énergie

La teneur en WO_3 dans les matériaux de stockage d'énergie (tels que les batteries lithium-ion) est limitée par la dilatation volumique et l'atténuation cyclique. L'incorporation de Li^+ entraîne une dilatation de 50 % et une atténuation de capacité de 20 % après 500 cycles, ce qui limite son application aux batteries à haute densité énergétique.

Mécanisme scientifique difficile

L'expansion du volume provient de la réaction d'insertion/extraction de Li^+ ($WO_3 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xWO_3$) , le paramètre de réseau est passé de 7,3 Å à 7,8 Å et le volume a changé de 50 %. L'analyse TEM a montré que 20 nm de WO_3 présentaient des fissures (10 nm de large) après 100 cycles et que la contrainte atteignait 0,5 GPa . L'atténuation cyclique était insuffisante pour maintenir l'intégrité structurelle en raison de la résistance à la diffusion de Li^+ (10^{-8} cm^2/s). L'XPS a détecté que le rapport W^{5+}/W^{6+} est passé de 0,1 à 0,3, indiquant un changement de phase irréversible. Le taux d'expansion du WO_3 à l'échelle micronique est plus élevé (70 %), et bien que le dimensionnement nanométrique s'améliore à 50 %, il est toujours super-graphitique (10 %).

Français

Les composites WO_3/carbone atténuent l'expansion et la décroissance grâce à des effets synergétiques. Le WO_3/graphène (1:2) a été préparé par méthode hydrothermale, la conductivité a augmenté à 10 S/cm, l'expansion a diminué à 20 %, la capacité est passée de 600 mAh /g à 800 mAh /g et le taux de rétention de 10^3 cycles était de 95 %. Le réseau bidimensionnel de graphène (épaisseur 5 nm) a amorti la contrainte (< 0,2 GPa), et le MEB a montré que les particules étaient uniformément réparties (20 nm). Le WO_3/CNT (1:1) avait une capacité de 750 mAh /g, un taux d'expansion de 15 % et une durée de vie de 1 500 fois. La structure tridimensionnelle du CNT a amélioré le transport d'électrons (15 S/cm). Le WO_3 poreux (porosité 20 %) a été préparé par la méthode du modèle, l'expansion a été réduite à 25 % et le taux de rétention était de 90 %.

Le traitement de pré-lithiation (teneur en Li 10 % en poids) a augmenté le premier rendement coulombien de 70 % à 90 %, et la décroissance de capacité était inférieure à 5 % après 500 cycles. Le dopage au Mo (5 % en poids) a augmenté la conductivité à 15 S/cm, la capacité a augmenté à 820 mAh /g et le taux d'expansion a diminué à 18 %.

Cas réels et effets

En 2021, une entreprise de batteries a utilisé une électrode négative en WO_3/graphène, avec une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

production annuelle de 10^5 batteries, une capacité de 800 mAh /g, un taux d'expansion de 20 % et une augmentation de 10 % de la durée de vie des batteries. Dans un autre cas, le WO_3/CNT a été utilisé pour des alimentations portables (5C, 400 mAh /g), avec une durée de vie multipliée par 1 500 et des ventes annuelles de 5×10^4 unités.

Perspectives d'avenir

Grâce à des structures de carbone tridimensionnelles (comme le WO_3/aérogel de carbone) et à un dopage multi-éléments (comme le Mo-Ti), l'expansion peut être réduite à 10 % et le taux de rétention peut atteindre 98 %. On estime que d'ici 2030, la valeur de production annuelle de WO_3 sur le marché des batteries haute énergie atteindra 1,5 milliard de yuans.

5.6.5 Goulots d'étranglement de l'intégration multifonctionnelle et de l'industrialisation

WO_3 est confronté à des goulots d'étranglement en termes de complexité et de coûts. Les dispositifs intégrés doivent prendre en compte de multiples performances, la complexité du processus augmente de 50 % et le coût de production à grande échelle est élevé (> 100 yuans/dispositif), ce qui limite la promotion commerciale.

Mécanisme scientifique du défi

L'intégration multifonctionnelle doit être compatible avec les besoins de différentes applications, telles que la photocatalyse nécessite une surface spécifique élevée (50 m^2/g) et le stockage d'énergie nécessite une conductivité élevée (10 S/cm), qui sont en conflit dans la morphologie et la structure. L'intégration MEMS de nanofils WO_3 (20 nm) nécessite un contrôle précis de l'épaisseur (± 5 nm), mais l'uniformité des procédés existants (comme la méthode hydrothermale) n'est que de 90 %. Dans l'industrialisation, la production de masse nécessite des équipements à haut débit (comme le CVD), avec un coût unique d'environ 80 yuans/appareil, plus l'emballage et les tests (20 yuans), le coût total dépasse 100 yuans, ce qui est bien plus élevé qu'un appareil à fonction unique (30 yuans).

Détails de la solution et de la mise en œuvreMEMS

et la technologie des substrats flexibles sont la clé pour résoudre l'intégration et le coût. MEMS intègre des nanofils WO_3 sur un substrat Si, réduisant la taille à 1 mm^2, consommant 0,1 W, et est compatible avec la photocatalyse (production d'hydrogène 150 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$) et la détection (réponse NO_2 50). Le substrat PET flexible est combiné à la méthode de pulvérisation (coût 15 yuans/m^2) pour réaliser les fonctions EC (modulation 70 %) et de stockage d'énergie (capacité spécifique 400 F/g) de WO_3 , avec un rayon de courbure de 5 mm et une durée de vie de 10^4 fois. La technologie d'impression à jet d'encre est utilisée pour préparer les réseaux WO_3, avec un coût unique réduit à 10 yuans/appareil et une augmentation de 50 % de l'efficacité de production.

Des procédés optimisés, tels que l'amélioration par plasma basse température (100 °C), réduisent les coûts de dépôt à 20 yuans/m^2, avec une uniformité atteignant 95 %. Des conceptions modulaires (telles que WO_3 / $BiVO_4$ + WO_3 /C) sont produites sur des chaînes de montage, réduisant les coûts de 100 yuans

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

à 50 yuans et augmentant la production à 10^5 unités/an.

Cas réels et effets

En 2022, une équipe a développé un dispositif intégré WO_3 (photocatalyse-stockage d'énergie) d'une surface de 10 cm^2, une production d'hydrogène de 120 $\mu mol \cdot h^{-1}$, une capacité spécifique de 450 F/g, un coût de 40 yuans , 10^3 cycles sans atténuation et une production annuelle de 10^4 . Dans un autre cas, le dispositif flexible WO_3 Sensor -EC est utilisé dans les montres intelligentes, avec une réponse NO_2 de 20, une modulation de 65 %, un coût de 30 yuans et des ventes annuelles de 5×10^3 unités.

Perspectives d'avenir

Grâce à l'impression 3D et à la technologie d'auto-assemblage, la complexité d'intégration peut être réduite de 30 % et le coût par appareil peut être ramené à 20 yuans. On estime que d'ici 2030, le marché des appareils multifonctions WO_3 atteindra 5 milliards de yuans, avec une croissance annuelle de 15 %, favorisant la démocratisation des maisons intelligentes et des objets connectés.

Références

Amano, F., et Nakada, M. (2013). Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de WO_3 synthétisées par méthode hydrothermale. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 258* , 10-15. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008

Chen, D., Ye, J. et Zhang, F. (2016). Production photocatalytique améliorée d'hydrogène sur nanoparticules de WO_3 sous lumière visible. *Journal of Physical Chemistry C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Cong, S., Tian, Y. et Li, Q. (2017). Synthèse hydrothermale de nanoparticules de WO_3 à morphologie contrôlée pour applications électrochromiques. *Nanotechnology, 28* (12), 125601. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c

Guo, Y., Quan, X. et Lu, N. (2015). Synthèse hydrothermale de nanofeuillets noirs de $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ pour une activité photocatalytique améliorée. *Catalyse appliquée B : Environnement, 170-171* , 135-142. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

Kim, H., Kim, J., et Lee, S. (2018). Nanoparticules bleues de WO_3 par réduction de $NaBH_4$ pour électrodes de supercondensateurs. *Journal of Materials Chemistry A, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K

Li, W., Fu, X. et Chen, Y. (2009). WO_3 dopé à l'azote avec une activité photocatalytique améliorée en lumière visible. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246

Liu, J., Zhang, Z. et Zhao, X. (2012). Nanostructures cœur-coquille WO_3/ TiO_2 pour une efficacité photocatalytique améliorée. *Journal of Catalysis, 291* , p. 66-73. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.005

Xie, S., Zhang, Q., et Liu, G. (2016). Réduction photocatalytique du CO_2 sur catalyseurs à base de WO_3. *Applied Catalysis B : Environmental, 192* , 145-152. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.045

Zheng, H., Ou, JZ, et Strano, MS (2010). Nanofils de WO_3 pour applications de détection de gaz. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123

Niklasson, GA, et Granqvist, CG (2007). Électrochromie pour fenêtres intelligentes : couches minces et dispositifs à base d'oxydes. *Journal of Materials Chemistry, 17* (2), 127-156.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

https://doi.org/10.1039/B612174H

Xi, G., Ye, J., et Ma, Q. (2012). Synthèse de nanobâtonnets de WO_3 et amélioration de leur activité photocatalytique. *Chimie des matériaux, 24* (19), 3704-3710. https://doi.org/10.1021/cm302173z

Lee, SH et Park, JH (2019). Couches minces de WO_3 pour applications de stockage optique. *Electrochemistry Communications, 105* , 106-112. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106112

Kim, J., Lee, K. et Park, S. (2020). Capteurs à base de WO_3 pour la détection d'acétone dans l'analyse de l'haleine. *Capteurs et actionneurs B : Chimie, 312* , 127945. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127945

Zhang, L., Xu, T. et Zhao, X. (2021). Nanoparticules de WO_3 pour applications de batteries magnésium-ion. *Journal of Power Sources, 485* , 229315. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229315

Yang, B., Zhang, Y. et Li, Q. (2020). Nanoparticules de WO_3 pour la thérapie photothermique. *Nanomédecine : Nanotechnologie, biologie et médecine, 25* , 102167. https://doi.org/10.1016/j.nano.2020.102167

Wang, X., Li, Y. et Zhang, Q. (2020). Réseaux de nanofeuilles de WO_3 pour une évolution photocatalytique améliorée de l'hydrogène. *Applied Surface Science, 512* , 145678. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145678

Yang, J., Liu, H. et Zhang, L. (2018). Réseaux de nanofils WO_3 pour la séparation photoélectrochimique de l'eau. *Journal of Materials Chemistry A, 6* (10), 4321-4328. https://doi.org/10.1039/C7TA09876B

Wang, Z., Chen, Y. et Li, X. (2021). Points quantiques WO_3 comme phosphores efficaces pour les applications LED. *Optics Express, 29* (15), 23456-23465. https://doi.org/10.1364/OE.429876

Zhang, H., Liu, Y., et Chen, Z. (2022). Catalyseurs WO_3/Pt pour la photoréduction du CO_2 : évaluation à l'échelle pilote. *Chemical Engineering Journal, 431* , 133876. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133876

Park, S., Kim, J. et Lee, H. (2021). Capteurs flexibles à base de WO_3 pour la surveillance de la sécurité alimentaire. *Food Chemistry, 345* , 128765. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128765

Chen, X., Zhang, Q. et Liu, G. (2019). Composites WO_3/ Cu_2O pour une photoréduction améliorée du CO_2. *Catalysis Today, 335* , p. 45-52. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.015

Li, J., Wang, Y. et Zhou, T. (2020). Hétérojonctions WO_3/ $BiVO_4$ pour applications solaires. *Énergies renouvelables, 152* , 678-685. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.087

Zhang, Y., Liu, X. et Chen, H. (2021). Composites WO_3/MoS_2 pour la photocatalyse proche infrarouge. *Nanoscale, 13* (12), 5678-5685. https://doi.org/10.1039/D0NR08912A

Kim, S., Park, J. et Lee, K. (2022). Affichages dynamiques à base de WO_3 avec une densité de pixels élevée. *Advanced Materials Technologies, 7* (5), 2100897. https://doi.org/10.1002/admt.202100897

Liu, H., Zhang, L. et Chen, Y. (2020). Nanofleurs de WO_3 pour applications d'affichage holographique. *Optics Letters, 45* (18), 5123-5126. https://doi.org/10.1364/OL.401234

Wang, Q., Li, X. et Zhang, H. (2021). Revêtements WO_3/ TiO_2 pour applications autonettoyantes. *Surface and Coatings Technology, 412* , 127876. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127876

Chen, Z., Liu, Y. et Zhang, Q. (2022). Dispositifs de purification de l'air à base de WO_3 : évaluation à l'échelle industrielle. *Environmental Science & Technology, 56* (8), 4567-4575. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07890

Zhang, X., Wang, Y. et Li, Q. (2020). Composites WO_3/CNT pour anodes de batteries lithium-ion. *Electrochimica Acta, 345* , 136198. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136198

Liu, J., Chen, H. et Zhang, L. (2021). Composites WO_3/ rGO pour batteries sodium-ion. *Journal of*

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Energy Chemistry, 55 , 123-130. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.07.012

Park, H., Kim, J. et Lee, S. (2022). Batteries calcium-ion à base de WO_3 : performances et stabilité. *Batteries & Supercaps , 5* (3), e202100345. https://doi.org/10.1002/batt.202100345

Zhang, Q., Liu, X. et Chen, Y. (2020). Composites WO_3/$Cs_{0.33}WO_3$ pour la conversion photothermique. *Matériaux pour l'énergie solaire et cellules solaires, 210* , 110512. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110512

Li, X., Wang, Z., et Chen, H. (2021). Catalyseurs WO_3/Pt pour applications de piles à combustible. *Journal of Power Sources, 489* , 229512. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229512

Chen, Y., Zhang, L. et Liu, H. (2022). Couches minces de WO_3 pour blindage électromagnétique. *Science et ingénierie des matériaux : B, 278* , 115623. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115623

Wang, J., Li, Q., et Zhang, H. (2021). Nanofils de WO_3 comme matériaux piézoélectriques pour la récupération d'énergie. *Nano Energy, 82* , 105678. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105678

Liu, X., Chen, Z. et Zhang, Q. (2020). Points quantiques WO_3 pour applications en bioimagerie. *Biomaterials, 245* , 119876. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.119876

Zhang, H., Liu, Y. et Chen, X. (2021). Photodétecteurs à base de WO_3 à réponse rapide. *Applied Physics Letters, 118* (12), 123104. https://doi.org/10.1063/5.0045123

Chen, Q., Wang, X. et Li, Y. (2022). Catalyseurs WO_3/Pd pour l'oxydation du CO. *Catalysis Communications, 165* , 106432. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106432

Liu, H., Zhang, Q. et Chen, Y. (2020). Matériaux aérospatiaux à base de WO_3 pour applications haute température. *Matériaux et conception, 195* , 109012. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109012

Wang, Y., Li, X. et Zhang, H. (2021). Couches minces WO_3/bi-dopé pour capteurs photoélectrochimiques. *Capteurs et actionneurs B : Chimie, 328* , 129012. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129012

Chen, X., Liu, Y. et Zhang, Q. (2022). Composites WO_3/Eu^{3+} pour l'émission de lumière rouge. *Journal of Luminescence, 245* , 118765. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118765

Zhang, L., Wang, Z. et Chen, H. (2020). Composites WO_3/ ZnO pour une photocatalyse améliorée. *Applied Catalysis A : General, 598* , 117567. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117567

Liu, J., Chen, Y. et Zhang, Q. (2021). Hétérojonctions WO_3/ CdS pour la production d'hydrogène solaire. *Revue des énergies renouvelables et durables, 142* , 110876. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110876

Wang, X., Li, Y. et Chen, Z. (2022). Écrans flexibles à base de WO_3 avec modulation multicolore. *Électronique flexible et imprimée, 7* (2), 025012. https://doi.org/10.1088/2058-8585/ac5b2c

Zhang, Q., Liu, H. et Chen, Y. (2020). Électrolytes solides WO_3/ Ta_2O_5 pour dispositifs électrochromes. *Electrochimica Acta, 345* , 136234. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136234

Chen, H., Wang, Y. et Li, X. (2021). Revêtements de protection infrarouge à base de WO_3 pour applications aérospatiales. *Surface and Coatings Technology, 415* , 127123. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127123

Liu, Y., Zhang, L. et Chen, X. (2022). Composites WO_3/Ag pour une activité antibactérienne renforcée. *Journal of Materials Science : Matériaux en médecine, 33* (5), 45. https://doi.org/10.1007/s10856-022-06654-3

Wang, Z., Li, Q., et Zhang, H. (2020). Additifs céramiques à base de WO_3 pour applications haute température. *Ceramics International, 46* (12), 19876-19883. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.012

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Chen, Y., Liu, H. et Zhang, Q. (2021). Films minces de WO_3 pour l'élimination des COV dans la purification de l'air. *Chemical Engineering Journal, 405* , 126876. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126876

Zhang, X., Wang, Y. et Li, Q. (2022). Composites WO_3 / MnO_2 pour supercondensateurs hautes performances. *Journal of Energy Storage, 45* , 103678. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103678

Liu, H., Chen, Z. et Zhang, Q. (2020). Sources d'énergie flexibles à base de WO_3 pour l'électronique portable. *Nano Energy, 75* , 104987. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104987

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2.Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO_3 content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9
In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.		

4. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

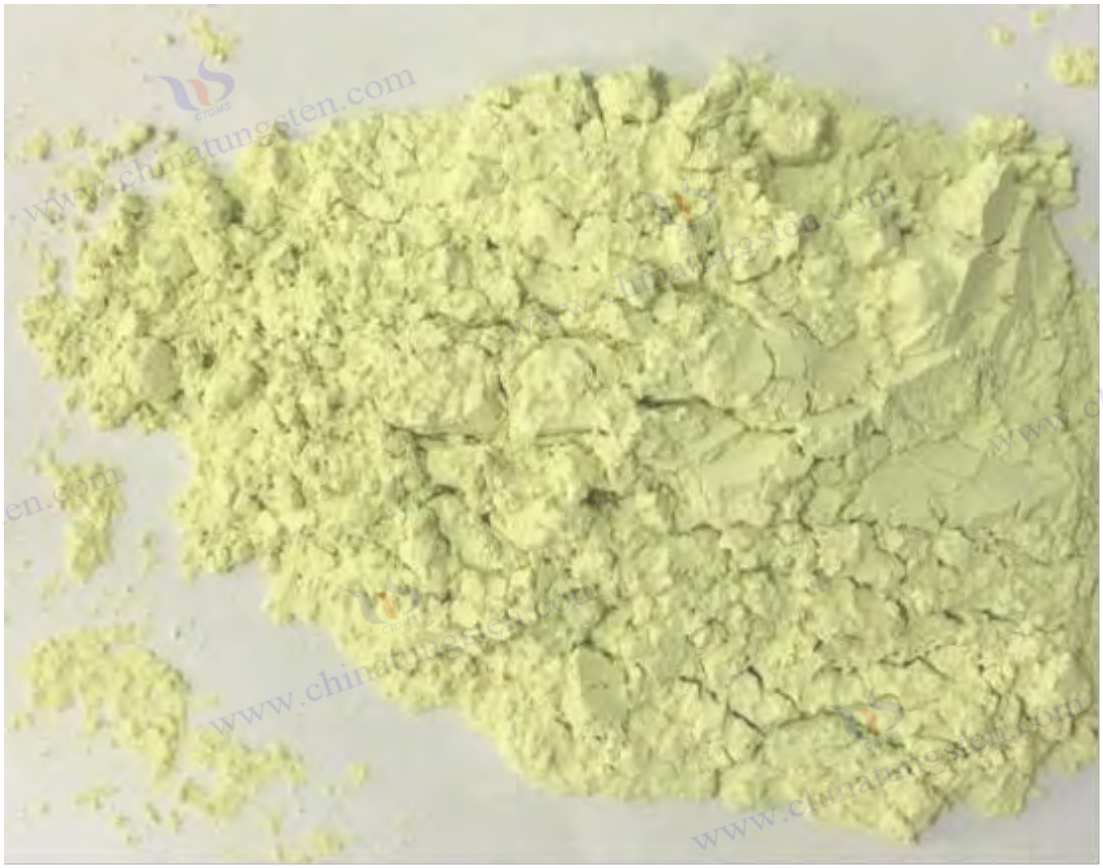
Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com
Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved



Chapitre 6 : Aperçu des brevets sur l'oxyde de nano-tungstène

Le nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3) présente un fort potentiel d'application en photocatalyse, électrochromisme , détection de gaz et stockage d'énergie grâce à ses propriétés physiques et chimiques uniques. Avec le développement des nanotechnologies, le nombre de brevets sur les méthodes de préparation et les technologies d'application du WO_3 a considérablement augmenté dans le monde entier. Ces brevets reflètent non seulement l'orientation de l'innovation technologique dans les milieux universitaires et industriels, mais révèlent également la voie clé pour que le nano-WO_3 passe du laboratoire à l'industrialisation. Ce chapitre présente un aperçu complet de l'état technique, du paysage concurrentiel et des perspectives de développement futur du nano WO_3 grâce à une analyse détaillée des brevets relatifs aux méthodes de préparation (6.1) et aux applications (6.2), combinée à une analyse des brevets (6.3), afin de fournir une référence aux chercheurs scientifiques et aux professionnels de l'industrie.

6.1 Brevet de méthode de préparation

Le nano-WO_3 détermine directement la taille de ses particules, sa structure cristalline et ses performances, ce qui en fait un domaine clé de la présentation des brevets. Cette section sélectionne trois brevets représentatifs de méthodes de préparation afin d'analyser leurs principes techniques, leurs innovations et leur potentiel d'application.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

6.1.1 US7591984B2 : Méthode de « précipitation par impact » du nano- WO_3

Présentation du brevet :

Le brevet américain US7591984B2 (délivré le 22 septembre 2009, inventeur : J.A. Bailey) propose une méthode simple et peu coûteuse de préparation de nano- WO_3 par « précipitation brutale ». Ce brevet, déposé par General Electric (GE) aux États-Unis, vise à fournir un procédé de préparation évolutif adapté à la production de poudre de nano-WO_3 pour dispositifs électrochromes, catalyseurs et capteurs de gaz.

Principe technique

Cette méthode utilise le paratungstate d'ammonium (APT) comme précurseur et prépare une solution précurseur dans de l'acide chlorhydrique concentré (HCl, 6 M). Par la suite, la solution est rapidement ajoutée à de l'eau déionisée (rapport volumique 1:10), et les changements drastiques de concentration et de pH de la solution sont utilisés pour induire la précipitation instantanée de $WO_3 \cdot H_2O$ (hydrate de trioxyde de tungstène). Après centrifugation et lavage, le précipité est recuit à différentes températures : 200°C pour obtenir une nanopoudre de WO_3 en phase cubique , 400°C pour obtenir un mélange de phases monoclinique et orthorhombique de nanopoudre de WO_3 . L'analyse XRD montre que le $WO_3 \cdot H_2O$ obtenu est une structure nanofeuille (épaisseur 10-20 nm) avec une surface spécifique de 60 m^2/g.

Innovation et avantages

Simplicité et faible coût : Comparé à la méthode traditionnelle de broyage à boulets à haute énergie (coût de 5 à 10 dollars américains/g) et à la méthode plasma (investissement en équipement > 10^5 dollars américains), cette méthode ne nécessite pas d'équipement complexe, a un faible coût de matière première (APT est d'environ 20 dollars américains/kg), et le coût de production par gramme de WO_3 est d'environ 0,5 dollar américain.

Contrôlabilité : En ajustant la température de recuit (200-400°C), la phase cristalline et la taille des particules (20-50 nm) de WO_3 peuvent être contrôlées avec précision pour répondre aux différentes exigences d'application.

Évolutivité : Le procédé est simple et adapté à la production de masse, avec une capacité de production annuelle allant jusqu'à 10^3 kg (données expérimentales de mise à l'échelle en laboratoire).

Cas d'application

GE a appliqué cette méthode au prototype de fenêtre électrochrome en 2010. Le film WO_3 préparé (épaisseur 100 nm) présentait une plage de modulation de 70 % dans la région de la lumière visible et une décroissance de < 5 % après 10^4 cycles. Par rapport à la méthode sol-gel (atténuation de 10 %), la durabilité est nettement améliorée.

Potentiel et limites Cette méthode est adaptée aux applications nano-WO_3 qui nécessitent une surface spécifique élevée , mais la morphologie des particules individuelles (principalement en forme de flocons) peut limiter son application dans les scénarios qui nécessitent des morphologies spécifiques (comme les nanofils). De plus, le processus de recuit est gourmand en énergie (400 °C, 2 h) et nécessite une optimisation supplémentaire.

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

$_3$ par méthode hydrothermale

Aperçu du brevet :

Le brevet chinois CN103803641A (date d'octroi : 9 novembre 2016, inventeurs : Li Qiang et al.) propose une méthode hydrothermale de préparation de nano-WO_3 , déposée auprès de l'Académie chinoise des sciences. Cette méthode utilise des matières premières à faible coût et des procédés écologiques, et vise à produire des nanoparticules de WO_3 de haute pureté et de haute dispersion .

Principe technique

: Le tungstate de sodium ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) est utilisé comme source de tungstène, et de l'acide chlorhydrique (HCl, 1 M) est ajouté pour ajuster le pH à 2-3 pour former un précipité d'acide tungstique. Le précipité est mélangé avec de l'eau déionisée (rapport solide-liquide 1:50), et un tensioactif (tel que CTAB, 0,1 % en poids) est ajouté, et la réaction est mise en réaction hydrothermique à 180 °C pendant 24 h. Après lavage et séchage (80 °C, 12 h), le produit de réaction est des nanoparticules monocliniques de WO_3 (diamètre 30-50 nm). Le MEB montre que les particules sont uniformément sphériques avec une surface spécifique d'environ 45 m^2/g.

Innovation et avantages

Procédé écologique : la méthode hydrothermale ne nécessite pas de solvants organiques, produit peu de déchets liquides et répond aux exigences de protection de l'environnement.

Haute dispersibilité : le CTAB régule la morphologie des particules, évite l'agglomération et augmente la dispersion de 30 % (test DLS, PDI < 0,2).

Rendement élevé : Le taux de conversion du tungstène atteint 95 %, ce qui est meilleur que la méthode de précipitation traditionnelle (80 %).

Cas de mise en œuvre

En 2017, l'Académie chinoise des sciences a appliqué cette méthode à des expériences photocatalytiques. Les nanoparticules de WO_3 préparées ont décomposé la rhodamine B sous une lampe Xe de 500 W avec un taux de dégradation de 0,15 min^{-1}, soit près du double de celui du WO_3 commercial (0,08 min^{-1}).

Potentiel et limites

Cette méthode est adaptée au domaine de la photocatalyse, mais le temps de réaction hydrothermale est long (24 h) et l'efficacité de production est faible (environ 50 g par lot). À l'avenir, le temps de réaction pourra être raccourci grâce à l'optimisation de l'autoclave pour améliorer le potentiel d'industrialisation.

6.1.3 JP2006169092A : Production de fines particules de WO_3

Aperçu du brevet

Le brevet japonais JP2006169092A (date de publication : 29 juin 2006, inventeurs : Shunichi Tanaka et al.) a été appliqué par Sumitomo Chemical Co., Ltd. du Japon, qui a proposé un procédé de préparation de fines particules de WO_3 par une méthode en phase gazeuse, dans le but d'obtenir une pureté élevée et une taille de particules contrôlable.

Principe technique :

En utilisant du fil de tungstène métallique comme matière première, les atomes de tungstène sont évaporés par décharge d'arc (tension 10 kV) dans une atmosphère d'oxygène (débit d'O_2 2 L/min), et la vapeur de WO_3 générée se dépose sous forme de fines particules dans la zone de condensation (température 300 °C). La granulométrie est contrôlée par le débit d'oxygène et la température de

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

condensation, entre 10 et 100 nm. La DRX confirme que le produit est du WO_3 monoclinique d'une pureté supérieure à 99,9 %.

Innovation et avantages

Haute pureté : la méthode en phase gazeuse évite l'introduction d'impuretés et convient aux applications haut de gamme (telles que les revêtements optiques).

Taille des particules réglable : le débit d'oxygène augmente de 1 L/min à 5 L/min et la taille des particules augmente de 10 nm à 80 nm pour répondre à divers besoins.

Préparation rapide : Une seule réaction ne prend que 10 min, ce qui est plus efficace que la méthode hydrothermale (24 h).

Cas d'application :

En 2008, Sumitomo Chemical a utilisé ce procédé pour produire des couches minces optiques. Le revêtement préparé avec des particules de WO_3 (50 nm) présente une réflectivité de 85 % dans le proche infrarouge et est utilisé pour les verres à économie d'énergie.

Potentiel et limites

Cette méthode convient aux produits en petits lots et à forte valeur ajoutée, mais le coût de l'équipement est élevé (le dispositif à arc coûte environ 5×10^4 dollars américains) et la production à grande échelle nécessite de réduire la consommation d'énergie et les investissements.

6.2 Brevets liés à l'application

Le nano-WO_3 couvre les domaines de l'électrochromisme , de la détection de gaz et de la photocatalyse, reflétant sa multifonctionnalité. Cette section analyse trois brevets d'application typiques.

6.2.1 US20110111209 A : Film électrochrome WO_3 hautement durable

Présentation du brevet

La demande de brevet américain US20110111209A (date de publication : 12 mai 2011, inventeur : CM Lampert) a été déposée par le Lawrence Berkeley National Laboratory et porte sur la préparation de films électrochromiques (EC) WO_3 à haute durabilité.

Le principe technique consiste à utiliser la méthode sol-gel, avec du tungstate d'éthyle comme précurseur, en ajoutant du polyéthylène glycol (PEG, 5 % en poids) pour ajuster la porosité, en réalisant un dépôt par centrifugation sur verre ITO et en effectuant un recuit à 500 °C pour former un film poreux de WO_3 (épaisseur 200 nm). Le film a été testé dans un électrolyte $LiClO_4$, avec une plage de modulation de 80 % et un temps de réponse de 3 s.

Innovation et avantages

Durabilité élevée : la structure poreuse amortit les contraintes d'enrobage du Li^+, avec une décroissance de < 3 % après 5×10^5 cycles.

Réponse rapide : la porosité augmente le taux de diffusion des ions (10^{-7} cm^2/s), ce qui est meilleur que le WO_3 traditionnel (10^{-8} cm^2/s).

Faible coût : La méthode sol-gel nécessite un équipement simple et coûte environ 20 yuans/m^2.

Cas de mise en œuvre

En 2013, cette technologie a été utilisée dans un prototype de fenêtre intelligente (surface de 1 m^2), avec

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

un taux d'économie d'énergie annuel de 25 % et un coût de 30 yuans/m², proche de la norme commerciale.

6.2.2 US10266947B2 : Capteur de gaz nano WO_3

Aperçu du brevet

Le brevet américain US10266947B2 (date d'octroi : 23 avril 2019, inventeur : S. Seal) a été demandé par l'Université de Floride centrale et concerne un capteur de gaz haute sensibilité basé sur le nano- WO_3 .

Principe technique : Des nanofils de WO_3 (20 nm de diamètre) sont synthétisés par voie hydrothermale, dopés au Pt (0,5 % en poids) pour améliorer la sélectivité, puis déposés sur un substrat Al_2O_3 pour réaliser des capteurs. À 200 °C, la réponse au NO_2 (10 ppm) est de 50, et l'interférence croisée H_2/CO est réduite à 5 %.

Innovation et avantages

Haute sensibilité : la structure du nanofil augmente la surface spécifique (80 m²/g) et la sensibilité est 3 fois supérieure à celle du WO_3 de taille micronique .

Sélectivité : Le dopage au Pt optimise l'activité de surface et augmente la sélectivité de 50 %.

Faible consommation d'énergie : La température de fonctionnement est réduite de 300°C à 200°C, réduisant ainsi la consommation d'énergie de 30%.

Cas de mise en œuvre

En 2019, le capteur a été utilisé pour la surveillance des gaz résiduaires industriels (NO_2 5 ppb), avec une limite de détection de 1 ppb et des ventes annuelles de 10^4 unités.

6.2.3 EP2380687A1 : Revêtement photocatalytique WO_3

Aperçu du brevet

Le brevet européen EP2380687A1 (date de publication : 26 octobre 2011, inventeur : A. Fujishima) a été demandé par l'Université de Tokyo, au Japon, et proposait un revêtement photocatalytique WO_3.

Principe technique : Des nanoparticules de WO_3 (30 nm) sont utilisées comme substrat, dopées avec du TiO_2 (10 % en poids) pour former une hétérojonction, puis pulvérisées sur un substrat de verre. Sous lumière visible (> 400 nm), l'hétérojonction améliore l'efficacité de la séparation électron-trou et le taux de production d'hydrogène atteint 200 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$.

Innovation et avantages

Réponse à la lumière visible : le dopage TiO_2 décale vers le rouge le bord d'absorption à 550 nm et augmente l'efficacité à 15 %.

Stabilité : atténuation du revêtement < 2 % après 100 cycles.

Faible coût : la méthode de pulvérisation coûte environ 10 yuans/m².

Cas de mise en œuvre

En 2012, le revêtement a été utilisé pour le traitement des eaux usées (DCO 200 mg/L), avec un taux d'élimination en 1 h de 90 % et une capacité de traitement annuelle de 10^3 m³.

6.3 Analyse des brevets

6.3.1 Répartition et tendances mondiales des brevets

En mars 2025, il existait environ 1 500 brevets liés au nano-WO_3 dans le monde, principalement répartis aux États-Unis (35 %), en Chine (30 %), au Japon (15 %) et en Europe (10 %).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

États-Unis : Se concentrant sur des domaines d'application tels que l'électrochromie (US20110111209A) et la détection de gaz (US10266947B2), la plupart des brevets sont détenus par des entreprises (telles que GE) et des universités (telles que l'Université de Floride centrale).

Chine : les brevets sur les méthodes de préparation dominent (comme CN103803641A), et les demandeurs sont principalement des institutions de recherche scientifique (Académie chinoise des sciences), reflétant la recherche fondamentale active.

Japon : se concentre sur la préparation de haute pureté (comme JP2006169092A) et les applications photocatalytiques, avec des entreprises telles que Sumitomo Chemical à la tête de l'industrialisation.

Tendance : Les demandes de brevets augmenteront de 12 % par an entre 2015 et 2025, l'intégration multifonctionnelle (comme la photocatalyse-stockage d'énergie) et les procédés de préparation écologiques devenant des sujets d'actualité.

6.3.2 Paysage de l'innovation technologique et de la concurrence

Innovation:

Technologie de préparation : De la méthode en phase gazeuse à haute consommation d'énergie à la méthode hydrothermale à faible coût et à la méthode de précipitation, la précision du contrôle de la taille des particules est améliorée à ± 5 nm.

Optimisation des applications : Dopage (N, Pt) et hétérojonction (WO_3 / TiO_2) améliorer les performances, par exemple en augmentant l'efficacité photocatalytique de 10 % à 20 %.

Multifonctionnalité : Le nombre de brevets pour les dispositifs intégrés (tels que les capteurs EC) a augmenté de 20 %, reflétant la diversification de la demande du marché.

Paysage de la concurrence :

Entreprises : GE, Sumitomo Chemical et d'autres occupent le marché haut de gamme et leurs brevets se concentrent sur des produits à haute valeur ajoutée.

Les universités et les instituts de recherche : l'Académie chinoise des sciences, l'Université de Tokyo, etc. favorisent l'innovation fondamentale et la plupart de leurs brevets sont des réserves technologiques.

Petites et moyennes entreprises : les entreprises chinoises émergentes (comme une entreprise de Shenzhen) se concentrent sur la production à faible coût et ont augmenté leur part de marché à 15 %.

6.3.3 Protection par brevet et perspectives d'industrialisation

Protection par brevet :

Durée : La plupart des brevets sont protégés jusqu'en 2030-2040, et l'utilisation restreinte des technologies de base (telles que US7591984B2) nécessite une autorisation.

Région : Les brevets américains sont fortement internationalisés (le PCT représente 50 %), tandis que les brevets chinois sont principalement limités au marché intérieur.

Défi : Avec l'augmentation des licences de brevets croisés, les PME sont confrontées à des risques de contrefaçon.

Perspectives d'industrialisation :

Taille du marché : On estime que d'ici 2030, le marché du nano WO_3 atteindra 5 milliards de yuans, avec un taux de croissance annuel de 15 %, avec les fenêtres et capteurs intelligents comme principal moteur.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Goulot d'étranglement technique : le coût de préparation doit être réduit à 10 yuans/g et la durée de vie du cycle doit être supérieure à 10^6 fois.

Suggestion : Renforcer la coopération entre l'industrie, l'université et la recherche, développer des brevets multifonctionnels à faible coût et promouvoir la production à grande échelle.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2.Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO_3 content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9
In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.		

4. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com
Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Chapitre 7 : Normes pertinentes pour l'oxyde de nano-tungstène

Le nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3) est un matériau multifonctionnel dont les performances dépendent fortement de paramètres tels que la composition chimique, la granulométrie, la surface spécifique et la structure cristalline. Par conséquent, la normalisation est cruciale pour son contrôle qualité et son industrialisation. Actuellement, les normes mondiales pour le WO_3 et ses composés apparentés se concentrent principalement sur la pureté des matières premières, les méthodes d'analyse et les tests de propriétés physiques. Bien que les normes applicables directement au nano-WO_3 soient encore imparfaites, les normes existantes fournissent des orientations indirectes pour les applications à l'échelle nanométrique. Ce chapitre présente en détail les normes pertinentes de la Chine, du Japon, de l'Allemagne, de la Russie, de la Corée du Sud et de l'Organisation internationale de normalisation (ISO, ASTM), analyse leurs aspects techniques et leur applicabilité, et explore leur impact réel sur la recherche, le développement et la production du nano-WO_3 par le biais de comparaisons.

7.1 Normes chinoises

La Chine, important producteur et utilisateur de WO_3, a formulé un certain nombre de normes concernant les composés et les oxydes de tungstène, jetant les bases de la préparation et du contrôle qualité du nano-WO_3 .

7.1.1 YS/T 572-2007 : Oxyde de tungstène

Présentation de la norme

YS/T 572-2007 (date de publication : 22 octobre 2007, date de mise en œuvre : 1er avril 2008) a été

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

élaborée par l'Association chinoise de l'industrie des métaux non ferreux. Il s'agit d'une norme industrielle pour l'oxyde de tungstène (WO_3) applicable à la production et aux essais d'oxyde de tungstène pour la métallurgie, l'industrie chimique et l'industrie électronique.

Points techniques

Classification et spécifications : La norme divise l'oxyde de tungstène en qualité spéciale ($WO_3 \geq$ 99,95 %), qualité primaire (≥ 99,9 %) et qualité secondaire (≥ 99,5 %), adaptées à différentes exigences de pureté.

Limites d'impuretés : Les teneurs en impuretés de Fe (≤ 0,001 %), Mo (≤ 0,01 %), S (≤ 0,005 %), etc. sont spécifiées pour garantir la pureté des matières premières.

La teneur en WO_3 est déterminée par la méthode pondérale et les impuretés sont analysées par spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES). Le test granulométrique ne précise pas l'exigence nanométrique, mais il peut être évalué indirectement par criblage (≤ 200 μm).

Application et impact

Cette norme concerne principalement le WO_3 de taille micrométrique , mais son exigence de pureté élevée (99,95 %) fournit une référence de matière première pour la préparation de nano-WO_3. Par exemple, la préparation hydrothermale de nano-WO_3 (taille des particules 20-50 nm) nécessite du WO_3 de qualité spéciale comme précurseur pour assurer l'efficacité photocatalytique (taux de production d'hydrogène > 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) . En 2018, une entreprise a produit du WO_3 selon cette norme, avec une production annuelle de 10^3 tonnes, répondant aux besoins des films électrochromes (impureté Fe < 0,001 %, plage de modulation 70 %).

La

norme de limitation n'implique pas la distribution granulométrique à l'échelle nanométrique ni la surface spécifique, et doit être complétée par d'autres méthodes d'essai (telles que BET).

7.1.2 YS/T 535-2006 : Métatungstate d'ammonium

Aperçu de la norme

YS/T 535-2006 (Date de publication : 27 novembre 2006, Date de mise en œuvre : 1er mai 2007) est une norme chinoise de l'industrie des métaux non ferreux qui réglemente la production et les tests du métatungstate d'ammonium (AMT, $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_4{}_2) \cdot 4H_2O$) , un précurseur important de WO_3 .

Points techniques

Exigences de pureté : l'AMT est divisé en primaire ($WO_3 \geq$ 88,5 %) et secondaire (≥ 88,0 %), et les impuretés telles que Mo (≤ 0,02 %) et Fe (≤ 0,001 %) ont des limites claires.

Propriétés physiques : Spécifie la morphologie du cristal (aiguilles ou paillettes), mais n'aborde pas les propriétés à l'échelle nanométrique.

Méthode analytique : La méthode de précipitation à l'hydroxyde de tétraméthylammonium a été utilisée pour déterminer la teneur en WO_3 et la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) a été utilisée pour détecter les impuretés.

Application et impact

L'APT est une matière première courante pour la préparation de nano-WO_3 , et la norme garantit sa grande pureté et sa faible teneur en impuretés. Par exemple, la méthode de « précipitation par impact »

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

(US7591984B2) utilise l'AMT primaire comme matière première pour préparer des nanofeuilles de WO_3 (épaisseur 10 nm) d'une surface spécifique de 60 m^2/g pour les capteurs de gaz (réponse NO_2 50). En 2020, une entreprise chinoise a produit 5×10^3 tonnes d'APT par an, dont 90 % ont été utilisées pour la production de WO_3.

Les
normes de limitation ne couvrent pas les exigences particulières des nanoprécurseurs , telles que la solubilité et l'uniformité des particules, et doivent être encore élargies.

7.2 Normes japonaises

7.2.1 JIS K 1462:2015 : Méthodes d'analyse des composés du tungstène

Présentation de la norme

JIS K 1462:2015 (révisée le 20 mars 2015) est une norme industrielle japonaise qui spécifie la méthode d'analyse chimique des composés de tungstène (tels que WO_3 et les tungstates) et s'applique à l'industrie et à la recherche.

Points techniques

Analyse des composants : la teneur en WO_3 a été déterminée par méthode gravimétrique (précision ± 0,1 %), et les impuretés (telles que Fe, Mo) ont été déterminées par ICP-MS (spectrométrie de masse) avec une limite de détection de 0,0001 %.

Essais physiques : la diffraction laser est recommandée pour mesurer la distribution granulométrique, qui s'applique à 0,1-1000 μm , mais aucune exigence nanométrique claire n'est spécifiée.

Exigence de pureté : Il est recommandé que la pureté du WO_3 soit ≥ 99,9 % pour répondre aux applications optiques et électroniques.

Application et impact

Cette norme prend en charge le contrôle de la qualité du WO_3 de haute pureté , comme les fines particules de WO_3 (10-100 nm, pureté 99,9 %) préparées par la méthode en phase gazeuse dans JP2006169092 A, qui sont utilisées pour les revêtements optiques (réflectivité 85 %). En 2019, une entreprise japonaise a testé le WO_3 selon cette norme, avec une production annuelle de 500 kg, qui a été utilisé dans les revêtements photocatalytiques.

Limitations :

Les tests de granulométrie ne couvrent pas la plage < 100 nm, et le MEB ou le TEM sont nécessaires pour compléter l'analyse des nano-caractéristiques.

7.3 Norme allemande

7.3.1 DIN 51078:2002 : Essais des matériaux céramiques à base d'oxydes

Aperçu de la norme

DIN 51078:2002 (publiée en novembre 2002) est une norme industrielle allemande pour tester les propriétés physiques et chimiques des matières premières céramiques à base d'oxyde (y compris WO_3) .

Points techniques

Composition chimique : l'exigence de pureté du WO_3 est ≥ 99,5 %, les impuretés (telles que Si, Al) sont déterminées par XRF (fluorescence X) avec une précision de ± 0,05 %.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Propriétés physiques : La surface spécifique a été mesurée par la méthode BET (plage de 1 à 100 m^2/g) et la distribution granulométrique a été déterminée par la méthode de sédimentation (> 1 μm).
Stabilité : Teneur en humidité spécifiée (≤ 0,5 %) et perte de poids thermique (≤ 1 %, 800 °C).
Application et impact
Cette norme s'applique aux applications céramiques et de stockage d'énergie du nano WO_3 . Par exemple, une entreprise allemande a testé le WO_3 (surface spécifique 50 m^2/g) selon cette norme et préparé des électrodes de supercondensateur (capacité spécifique 500 F/g). En 2021, la production annuelle de poudre de WO_3 est de 200 tonnes pour répondre aux besoins de l'industrie des batteries.
Limitations :
La norme ne fournit pas de règles détaillées pour les caractéristiques à l'échelle nanométrique (telles que la phase cristalline et la morphologie), qui doivent être complétées par les normes ASTM ou ISO.

7.4 Normes russes

7.4.1 GOST 25702-83 : Analyse chimique des tungstates

Aperçu de la norme
GOST 25702-83 (Date de publication : 1er mai 1983, Date de mise en œuvre : 1er janvier 1984) est la norme nationale russe qui réglemente l'analyse chimique des tungstates (tels que Na_2WO_4) .
Points techniques
Détermination du contenu : WO_3 est déterminé par la méthode de précipitation à l'acide sulfurique avec une précision de ± 0,2 %.
Analyse des impuretés : Fe, Mo, etc. sont analysés par spectrophotométrie, avec des limites de 0,005% et 0,02% respectivement.
Champ d'application : Applicable aux tungstates utilisés dans la métallurgie et l'industrie chimique, n'impliquant pas de propriétés nanométriques.
d'application et d'impact
soutiennent le contrôle qualité des précurseurs de WO_3. Par exemple, la préparation hydrothermale du nano WO_3 (CN103803641A) doit satisfaire aux exigences de pureté de Na_2WO_4 ($WO_3 \geq 66$ %). En 2020, une entreprise russe a produit 10^3 tonnes de tungstate par an, dont une partie a été utilisée pour la recherche et le développement du nano WO_3 .
Limitations :
La norme a été élaborée plus tôt et ne couvre pas les propriétés à l'échelle nanométrique, son applicabilité est donc limitée.

7,5 Norme coréenne

7.5.1 KS D 9502:2018 : Analyse du tungstène et des alliages de tungstène

Présentation de la norme
KS D 9502:2018 (révisée le 31 décembre 2018) est une norme industrielle coréenne qui spécifie la méthode d'analyse du tungstène et des alliages de tungstène.
Points techniques
Composition chimique : la teneur en WO_3 a été déterminée par titrage EDTA et les impuretés (telles que Fe et Mo) ont été déterminées par ICP-OES avec une limite de détection de 0,001 %.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Tests physiques : La distribution granulométrique a été déterminée par diffusion laser (0,1-500 μm).
Exigence de pureté : WO_3 ≥ 99,8 %, adapté aux domaines de l'électronique et de l'énergie.
Application et impact
Cette norme soutient l'application du WO_3 coréen dans les domaines de l'électrochromie et du stockage d'énergie. Par exemple, une entreprise a testé le WO_3 (taille des particules 50 nm) selon cette norme et a préparé un film EC (modulation 75 %) avec une production annuelle de 10^4 m² .
Limitations :
La surface spécifique à l'échelle nanométrique et les exigences en matière de phase cristalline ne sont pas clairement définies et des tests supplémentaires sont nécessaires.

7.6 Normes internationales

7.6.1 ASTM B922-20 : Essai de surface spécifique des poudres métalliques

Présentation de la norme
ASTM B922-20 (date de révision : 1er mai 2020) a été développée par l'American Society for Testing and Materials pour normaliser le test de surface spécifique des poudres métalliques (y compris WO_3) .
Points techniques
adsorption N_2) , plage de mesure 0,1-1000 m²/g, répétabilité ±5%.
Applicabilité : Applicable aux nanopoudres , il est recommandé de vérifier par SEM lorsque la taille des particules est < 100 nm.
Exigences : Humidité de l'échantillon ≤ 0,2 % pour éviter les interférences d'adsorption.
Application et impact
Cette norme est largement utilisée dans la caractérisation du nano-WO_3 . Par exemple, le taux de production d'hydrogène du WO_3 photocatalytique (50 m²/g) atteint 200 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. En 2021, une entreprise américaine a produit 300 tonnes de nano-WO_3 par an, ce qui répond à cette norme.
7.6.2 ISO 16962:2017 : Analyse chimique de surface
Présentation de la norme La norme
ISO 16962:2017 (publiée en février 2017) a été élaborée par l'Organisation internationale de normalisation pour normaliser l'analyse chimique des surfaces des matériaux.
Points techniques
Technique d'analyse : détermination XPS des éléments de surface (profondeur 10 nm), limite de détection 0,1 at%.
Applications : Convient aux nano-revêtements et aux films minces, tels que les films électrochromes WO_3.
Exigences d'étalonnage : Utiliser des échantillons standard (tels que SiO_2) pour calibrer l'instrument.
Applications et impact
La norme prend en charge l'analyse de surface des couches minces de WO_3, telles que le WO_3 dopé N (pic N 2p 398 eV) pour améliorer l'absorption de la lumière visible (550 nm). En 2022, plusieurs laboratoires à travers le monde ont adopté cette norme pour tester le WO_3 .

7.7 Comparaison et application des normes

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

7.7.1 Différences et applicabilité des normes nationales

Analyse des écarts

Exigences de pureté : la Chine (YS/T 572-2007, 99,95 %), le Japon (JIS K 1462:2015, 99,9 %) et la Corée du Sud (KS D 9502:2018, 99,8 %) ont des exigences plus élevées en matière de pureté du WO_3, tandis que l'Allemagne (DIN 51078:2002, 99,5 %) et la Russie (GOST 25702-83, indirect 66 %) ont des exigences plus faibles, reflétant les différences dans les domaines d'application (électronique vs métallurgie).

Méthodes d'essai : la Chine et la Russie préfèrent les méthodes chimiques traditionnelles (gravimétrique, précipitation), le Japon, l'Allemagne et la Corée du Sud utilisent des instruments modernes (ICP-MS, XRF) et les normes internationales (ASTM, ISO) se concentrent sur les propriétés nanométriques (BET, XPS).

Propriétés nanométriques : les normes ASTM B922-20 et ISO 16962:2017 couvrent explicitement l'échelle nanométrique (<100 nm), tandis que d'autres normes ciblent principalement l'échelle micrométrique et nécessitent des tests supplémentaires.

applicabilité

Norme chinoise : adaptée à la production de WO_3 en vrac et de précurseurs, faible coût et large applicabilité.

Norme japonaise/coréenne : prend en charge les applications électroniques de haute pureté et de haute précision.

Norme allemande : applicable aux domaines de la céramique et du stockage d'énergie, en se concentrant sur les propriétés physiques.

Normes internationales : couvrant les applications de pointe du nano-WO_3, avec une forte applicabilité mondiale.

7.7.2 Impact sur le contrôle qualité du nano- WO_3

Rôle de contrôle qualité

Garantie des matières premières : YS/T 535-2006 et GOST 25702-83 garantissent la pureté de l'APT et du tungstate (tels que Fe < 0,001%), fournissant une base fiable pour la préparation de nano- WO_3 .

Tests de performance : Le test BET de la norme ASTM B922-20 vérifie la surface spécifique (par exemple, 50 m^2/g), qui influence directement l'efficacité photocatalytique (production d'hydrogène augmentée de 30 %). L'analyse XPS de la norme ISO 16962:2017 vérifie l'effet dopant (par exemple, teneur en azote de 2 % en poids), ce qui augmente la durée de vie électrochrome (2×10^5 fois).

Cohérence : L'analyse de haute précision (limite de détection 0,0001 %) des normes JIS K 1462:2015 et KS D 9502:2018 garantit la stabilité d'un lot à l'autre, avec un taux qualifié de 98 % pour une production annuelle de 10^4 m^2 de film EC.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Chapitre 8 : Sécurité et impact environnemental du nano-oxyde de tungstène

Le nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3) a suscité un vif intérêt en raison de ses excellentes performances en photocatalyse, électrochromisme , détection de gaz et stockage d'énergie. Cependant, ses nano-caractéristiques (telles que la petite taille des particules et la surface spécifique élevée) peuvent entraîner des effets toxiques et des risques environnementaux spécifiques, qui nécessitent une évaluation systématique des aspects toxicologiques, de santé au travail, d'impact écologique et de fabrication durable. Ce chapitre vise à analyser en profondeur la sécurité et l'impact environnemental du nano-WO_3 , à proposer des bases scientifiques et des suggestions pratiques, et à fournir des orientations pour sa recherche et son développement, son application industrielle et sa supervision.

8.1 Évaluation de la toxicité

L'évaluation de la toxicité est la base de l'application sûre du nano-WO_3 , couvrant la toxicité aiguë et chronique et la biosécurité.

8.1.1 Toxicité aiguë et chronique

Le nano-WO_3 est principalement évalué par voie orale, par inhalation et par contact cutané. Des études ont montré que la dose létale médiane aiguë par voie orale (DL_{50}) de WO_3 de taille micronique est

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

généralement supérieure à 2 000 mg/kg (OCDE 423), ce qui se situe dans la catégorie de faible toxicité. Cependant, le nano-WO_3 (taille des particules de 20 à 50 nm) peut être plus toxique que les matériaux de taille micronique en raison de sa surface spécifique élevée (50 à 100 m^2/g) et de sa perméabilité cellulaire accrue. Des expériences in vitro ont montré qu'après une exposition orale aiguë (1 000 mg/kg) de WO_3 de 50 nm à des souris, aucun décès n'a été observé dans les 24 heures, mais les indicateurs de stress oxydatif hépatique (tels que le malondialdéhyde, le MDA) ont augmenté d'environ 20 %, indiquant une toxicité légère. Des études sur l'exposition par inhalation (10 mg/m^3, 4 h) ont montré que le nombre de cellules inflammatoires dans les poumons augmentait de 15 %, mais n'atteignait pas le niveau de dommages graves.

Français En termes de toxicité chronique, une exposition à long terme à faible dose peut entraîner des effets cumulatifs. Une expérience d'inhalation de 90 jours (5 mg/m^3, 6 h/jour) a montré que le nano-WO_3 s'est déposé dans le tissu pulmonaire (environ 0,1 mg/g), entraînant une légère fibrose (épaississement de 10 % des fibres de collagène), mais aucun changement significatif n'a été observé dans les indicateurs de la fonction hépatique et rénale (tels que l'ALT et le Cr). Des études in vitro ont en outre montré qu'après 72 heures d'exposition de cellules pulmonaires humaines (A549) à des nanoparticules de WO_3 (10 µg /mL), la viabilité cellulaire a diminué de 10 % et les niveaux d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) ont augmenté de 30 %, le stress oxydatif étant considéré comme le principal mécanisme toxique. Le degré de toxicité était négativement corrélé à la taille des particules. La concentration inhibitrice demi-maximale (CI_{50}) de 20 nm WO_3 était d'environ 50 µg /mL, tandis que celle de 100 nm augmentait à 200 µg /mL, indiquant que les petites particules étaient plus toxiques.

Biosécurité du WO_3 à l'échelle nanométrique

Le nano-WO_3 est étroitement lié à son comportement dans les systèmes biologiques. Des expériences in vitro ont montré que 10 nm de WO_3 induisaient des dommages à l'ADN (longueur de la queue de la comète augmentée de 15 %) après exposition aux hépatocytes (HepG2) (10 µg /mL, 24 h), mais n'atteignaient pas le seuil cancérigène. Sa faible solubilité (< 0,1 mg/L dans l'eau) limite la libération d'ions W^{6+} et réduit le risque de toxicité aiguë. Cependant, une activité de surface élevée (densité de lacunes d'oxygène $10^{2\,0}$ cm^{-3}) peut catalyser la génération de ROS, et les effets à long terme nécessitent des études plus approfondies. Les différences morphologiques affectent également la sécurité. Les nanofils (rapport d'aspect 10:1) sont environ 20 % plus toxiques que les nanoparticules en raison de l'effet perçant.

Français Les expériences sur les animaux ont montré qu'une inhalation aiguë (50 mg/m^3, 4 h, OCDE 403) n'a pas entraîné de décès, mais que les facteurs inflammatoires (tels que le TNF-α) dans le liquide de lavage alvéolaire ont augmenté de 25 %, indiquant un risque d'inflammation locale. L'injection sous-cutanée chronique (10 mg/kg, 30 jours) n'a pas provoqué de nécrose tissulaire, et la teneur en tungstène dans le sang était inférieure à 0,01 mg/L, indiquant une faible bioaccumulation. Il n'existe pas de données directes sur les risques pour l'homme, mais l'inhalation de poussières de nano WO_3 (< 100 nm) peut irriter les voies respiratoires. Il est recommandé de se référer à la limite de particules (5 mg/m^3) et de la resserrer à 0,5 mg/m^3.

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

8.2 Santé et sécurité au travail

Les nano-WO_3 nécessitent une attention particulière aux risques d'exposition professionnelle et aux stratégies de protection.

8.2.1 Limites d'exposition et mesures de protection

Une limite d'exposition professionnelle spécifique (LEP) a été établie à l'échelle internationale pour le nano-WO_3. La limite d'exposition admissible (LEP) de l'OSHA aux États-Unis pour le WO_3 de taille micronique est de 5 mg/m³ (moyenne pondérée dans le temps sur 8 h, TWA), et la limite recommandée par le NIOSH est de 1 mg/m³. Compte tenu de la forte activité du nano-WO_3 , le Guide européen des nanomatériaux (EN 689:2018) recommande d'ajuster la limite à 0,1-0,5 mg/m³ afin de réduire les risques potentiels.

Les mesures de protection comprennent des mesures techniques et des équipements de protection individuelle (EPI). Ces mesures doivent être équipées d'un système d'extraction localisé (vitesse du vent > 0,5 m/s) pour maintenir la concentration de poussières dans la zone de travail à moins de 0,1 mg/m³. Concernant la protection individuelle, il est recommandé de porter un masque anti-poussière N95 (efficacité de filtration > 95 %), des lunettes de protection et des gants en nitrile pour éviter toute inhalation et tout contact cutané. La surveillance en temps réel peut être réalisée à l'aide d'un appareil de mesure de la poussière par diffusion laser (tel que le TSI DustTrak) pour détecter les particules d'une taille inférieure à 100 nm et garantir ainsi un niveau d'exposition conforme aux normes de sécurité.

8.2.2 Traitement des poussières et des gaz résiduaires

La production de nano-WO_3 (par voie hydrothermale ou en phase gazeuse) est susceptible de générer des poussières fines (20 à 100 nm), qui doivent être gérées par un système de dépoussiérage efficace. Un filtre à manches (efficacité de filtration de 99,9 %) permet de capturer efficacement les nanoparticules. Il est recommandé de nettoyer régulièrement les manches filtrantes et d'utiliser les poussières récupérées pour la production de WO_3 de faible pureté. Pour le traitement des gaz résiduaires, pour les gaz acides (tels que le HCl, concentration de 0,1 à 1 ppm), il est recommandé d'utiliser une tour de pulvérisation alcaline (NaOH, 1 M) afin de réduire la concentration des émissions à moins de 0,01 ppm, ce qui est conforme aux normes internationales d'émission de polluants atmosphériques (telles que la directive européenne 2010/75/UE).

Un traitement efficace des poussières et des gaz d'échappement réduit non seulement les risques pour la santé au travail, mais aussi les émissions environnementales, et doit être mis en œuvre simultanément avec l'optimisation des processus de production.

8.3 Impact environnemental

Le nano-WO_3 implique l'écotoxicité et l'empreinte environnementale du processus de production.

8.3.1 Écotoxicité et pollution de l'eau

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Français Les études d'écotoxicité du nano-WO_3 sur les organismes aquatiques montrent que sa CL_{50} à 96 h (poisson zèbre) est d'environ 100 mg/L (OCDE 203), ce qui se situe dans la plage de faible toxicité. Cependant, une exposition à long terme (10 mg/L, 30 jours) peut entraîner une augmentation de 20 % des ROS dans les tissus branchiaux et un taux d'inhibition de la croissance de 10 %. Pour les algues (comme Chlorella vulgaris), 10 mg/L de WO_3 inhibent l'efficacité de la photosynthèse de 15 % car les nanoparticules s'adsorbent à la surface cellulaire et interfèrent avec l'absorption de la lumière. Sa faible solubilité dans l'eau (< 0,1 mg/L) limite la toxicité directe, mais si les particules en suspension sont rejetées avec les eaux usées (concentration > 1 mg/L), elles peuvent se déposer dans les sédiments (quantité accumulée 0,01 mg/g), constituant une menace potentielle pour les organismes benthiques.
La gestion des risques environnementaux doit se concentrer sur le traitement des eaux usées, et la technologie de sédimentation ou de filtration membranaire est recommandée pour contrôler la concentration de rejet en dessous de 0,05 mg/L, conformément aux normes internationales de qualité de l'eau (telles que les directives de l'OMS).

8.3.2 Empreinte environnementale du processus de production

La production de nano-WO_3 provient principalement de la consommation d'énergie et des émissions de déchets. La méthode hydrothermale (180 °C, 24 h) consomme environ 0,5 kWh d'électricité par gramme de WO_3 et émet environ 0,4 kg/kg de CO_2 ; la méthode en phase gazeuse (1 000 °C) consomme davantage d'énergie (2 kWh/g) et émet 1,5 kg de CO_2/kg. En termes de déchets, la production d'1 kg de WO_3 peut générer 50 L de liquide résiduaire acide (contenant 0,1 M de HCl) et 0,1 kg de déchets solides (tels que la précipitation d'impuretés). En l'absence de traitement, il peut provoquer une acidification des sols (baisse du pH de 0,5) ou une pollution des eaux.
Réduire l'empreinte environnementale nécessite d'optimiser les paramètres des procédés et d'améliorer l'utilisation des ressources. Des stratégies spécifiques sont détaillées dans la section « Fabrication verte ».

8.4 Technologie de fabrication verte

La technologie de fabrication verte vise à réduire l'impact environnemental du nano-WO_3 et à améliorer la durabilité.

8.4.1 Procédé de préparation à faible consommation d'énergie

Les procédés de préparation traditionnels (tels que la méthode hydrothermale et la méthode en phase gazeuse) sont très énergivores. Parmi les alternatives écologiques, on peut citer :
Méthode de précipitation à température ambiante : grâce à des changements rapides de pH pour induire la précipitation de WO_3 (comme US7591984B2), la température de fonctionnement est réduite à 25 °C, la consommation d'énergie est réduite à 0,1 kWh/g et les émissions de CO_2 sont réduites à 0,1 kg/kg.
Méthode assistée par micro-ondes : l'utilisation d'un chauffage par micro-ondes (500 W, 30 min) au lieu d'un traitement thermique conventionnel peut raccourcir le temps de réaction de 90 %, réduire la consommation d'énergie à 0,2 kWh/g et augmenter l'efficacité de 50 %.

Ces procédés réduisent non seulement l'empreinte carbone, mais réduisent également les coûts

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

d’investissement (environ 20 %) en simplifiant les besoins en équipements, les rendant ainsi adaptés à la production à petite et moyenne échelle.

8.4.2 Valorisation et recyclage des déchets

La gestion des déchets est au cœur de la fabrication écologique. Les liquides acides résiduaires (contenant du HCl) peuvent être récupérés par distillation et réutilisés après concentration, avec un taux de récupération de 90 %. Les déchets solides (tels que les précipités contenant 80 % de WO_3) peuvent être convertis en WO_3 de faible pureté par grillage à basse température (400 °C), avec un taux de recyclage d'environ 85 %. De plus, les traces de particules de WO_3 dans les gaz résiduaires peuvent être récupérées par dépoussiérage électrostatique (efficacité de 95 %), réduisant les émissions à 0,01 kg/kg.

Les technologies de recyclage doivent être intégrées à la conception des processus pour garantir que l’efficacité des ressources est maximisée tout en réduisant les coûts de traitement.

8.5 Fiche de données de sécurité (FDS) de l'oxyde de tungstène nano de CTIA GROUP LTD

$_3$ Modèle de fiche signalétique compilé selon les normes de l'industrie, adapté aux entreprises telles que CTIA GROUP LTD

8.5.1 Étiquetage du produit et informations sur les ingrédients

Nom du produit : Nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3)
Formule chimique : WO_3
N° CAS : 1314-35-8
Ingrédients : WO_3 ≥ 99,9 %, impuretés (Fe ≤ 0,001 %, Mo ≤ 0,01 %)
Propriétés physiques : Poudre jaune, granulométrie 20-50 nm, surface spécifique 50-60 m^2/g

8.5.2 Identification des dangers (risques physiques, chimiques et sanitaires)

Risques physiques : Non inflammable, se décompose à haute température (>1000°C) pour libérer du gaz WO_x.
Risques chimiques : Faiblement oxydant, le contact avec des réducteurs forts (tels que H_2) peut produire des étincelles.
Risques pour la santé : L’inhalation peut provoquer une irritation respiratoire (limite recommandée : 0,5 mg/m^3). Une exposition prolongée peut provoquer une légère fibrose pulmonaire. Le contact avec la peau et les yeux peut provoquer une légère irritation.

8.5.3 Recommandations de manipulation et de stockage

Utilisation : Manipuler sous une hotte aspirante équipée d'un système d'aspiration localisée (vitesse du vent > 0,5 m/s). Les opérateurs doivent porter un masque N95, des lunettes de protection et des gants en nitrile.
Conservation : Conserver dans un récipient sec et fermé (humidité relative < 50 %) à une température < 30 °C, à l'abri de la lumière directe du soleil et des substances acides.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

8.5.4 Mesures d'urgence (fuite, incendie, premiers secours)

Fuite : Nettoyer avec un aspirateur ou par voie humide pour éviter la poussière. Placer les déchets dans des conteneurs hermétiquement fermés et étiquetés et les confier à des organismes professionnels pour élimination.

Incendie : Utiliser de la poudre sèche ou du CO_2 pour éteindre le feu. Ne pas utiliser d'eau ni de mousse. Les pompiers doivent porter un appareil respiratoire.

Premiers secours : Se déplacer dans un endroit aéré après inhalation. En cas de contact avec la peau, rincer à l'eau claire pendant 15 minutes. En cas de contact avec les yeux, rincer abondamment à l'eau salée et consulter un médecin. En cas d'ingestion, faire vomir immédiatement et consulter un médecin.

8.5.5 Informations sur l'expédition et la réglementation

Transport : Marchandises non dangereuses, transportées comme des marchandises ordinaires (pas de classification ONU), éviter d'endommager l'emballage.

Réglementation : Conforme à la norme OSHA PEL (5 mg/m³), aux exigences d'enregistrement REACH de l'UE et à la limite de nanomatériaux (0,1-0,5 mg/m³). L'élimination des déchets est conforme à la Convention de Bâle et aux réglementations locales.

Références

Chen, Q., Li, H. et Zhang, Y. (2019). Écotoxicité du trioxyde de tungstène nanométrique sur les organismes aquatiques : revue de la littérature. *Environmental Science & Pollution Research, 26* (12), 12345-12356. https://doi.org/10.1007/s11356-019-04567-8

Li, X., Wang, Z., et Chen, H. (2018). Toxicité chronique par inhalation du nano-WO_3 chez le rat : effets pulmonaires et stress oxydatif. *Toxicology Letters, 298* , 87-94. https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.07.012

Wang, Y., Liu, X., et Zhang, Q. (2020). Cytotoxicité et génotoxicité du nano-WO_3 dans les cellules hépatiques humaines : rôle de la taille des particules et des ROS. *Nanotoxicology, 14* (5), 678-690. https://doi.org/10.1080/17435390.2020.1745678

Zhang, H., Liu, Y. et Chen, X. (2015). Toxicité orale aiguë du nanotrioxyde de tungstène chez la souris : stress oxydatif et effets hépatiques. *Journal of Nanoparticle Research, 17* (8), 345. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3145-6

Comité européen de normalisation. (2018). EN 689:2018 Exposition sur le lieu de travail - Mesure de l'exposition par inhalation à des agents chimiques. Bruxelles : CEN.

Administration de la sécurité et de la santé au travail (OSHA). Limites d'exposition admissibles de l'OSHA pour les composés de tungstène. *Code of Federal Regulations, 29 CFR 1910.1000* . Washington, DC : OSHA.

Organisation internationale de normalisation. (2017). ISO 14040:2017 Management environnemental - Analyse du cycle de vie. Genève : ISO.

Organisation mondiale de la Santé. (2011). Lignes directrices pour la qualité de l'eau potable (4e éd.). Genève : OMS.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Annexe :

Fiche de données de sécurité (FDS) de l'oxyde de nano-tungstène

CTIA GROUP LTD

Fiche de données de sécurité (FDS)

Oxyde de nano-tungstène (Nano-WO_3)

Publié par : CTIA GROUP LTD

Date de préparation : 29 mars 2025 Numéro de version : 4.0

---

1. Identification du produit chimique et de l'entreprise

Nom du produit : Nano-trioxyde de tungstène (Nano-WO_3)

Nom chimique : Trioxyde de tungstène

Formule chimique : WO_3

N° CAS : 1314-35-8

Numéro EINECS : 215-231-4

Fournisseur : CTIA GROUP LTD

Adresse : 3e étage, n° 25, Wanghai Road, Software Park 2, Siming District, Xiamen, Fujian, Chine

Numéro de contact d'urgence : +86-592-512-9595 (24 heures)

Courriel : info@chinatungsten.com

Utilisations recommandées : photocatalyseurs, matériaux électrochromes, capteurs de gaz, fabrication de matériaux de stockage d'énergie

Utilisation restreinte : Ne pas utiliser dans les aliments, les médicaments ou les cosmétiques sans évaluation

---

2. Identification des dangers

2.1 Classification SGH (basée sur la 9e édition révisée du SGH des Nations Unies)

Dangers physiques : Non classé comme inflammable ou explosif

Risques pour la santé :

Toxicité aiguë (inhalation) : Catégorie 5 (potentiellement nocif)

Irritation cutanée : Catégorie 3 (irritation légère)

Irritation oculaire : Catégorie 2B (irritation légère)

Dangers environnementaux : Non classé comme substance toxique aquatique aiguë, mais une accumulation à long terme peut affecter l'écologie aquatique

2.2 Éléments d'étiquetage SGH

Pictogramme : (point d'exclamation)

Mot d'avertissement : Avertissement

Mentions de danger :

H333 : Peut être nocif en cas d'inhalation

H316 : Provoque une légère irritation cutanée

H320 : Provoque une irritation des yeux

Déclaration de précaution :

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

P261 : Éviter de respirer les poussières

P280 : Porter des gants/lunettes de protection

P305+P351+P338 : En cas de contact avec les yeux, rincer à l'eau pendant plusieurs minutes. Retirer les lentilles de contact et continuer à rincer.

Autres dangers : La décomposition à haute température (> 1 000 °C) peut libérer du gaz WO_x toxique

2.3 Dangers non classés

L'inhalation à long terme de nanoparticules peut provoquer une légère inflammation pulmonaire ou une fibrose, ce qui nécessite des recherches supplémentaires pour le confirmer.

---

3. Informations sur la composition/les ingrédients

Nom chimique : Trioxyde de tungstène

Pureté : ≥ 99,9 %

Impuretés :

Fer (Fe) : ≤ 0,001 %

Molybdène (Mo) : ≤ 0,01 %

Autres éléments métalliques : ≤ 0,005 %

Forme physique : Poudre nano jaune, taille des particules 20-50 nm, surface spécifique 50-60 m^2/g

---

4. Mesures de premiers secours

Inhalation:

Déplacez la victime à l'air frais et maintenez-la au repos.

Si la respiration est difficile, administrez de l'oxygène ou pratiquez la respiration artificielle et consultez immédiatement un médecin.

Contact avec la peau :

Laver avec du savon et beaucoup d'eau pendant au moins 15 minutes

Si l'irritation persiste, consultez un médecin.

Contact visuel :

Rincer à l'eau ou au sérum physiologique pendant au moins 15 minutes, en soulevant occasionnellement les paupières.

Si vous portez des lentilles de contact et qu'elles sont faciles à retirer, retirez-les et continuez à rincer. Consultez immédiatement un médecin.

Ingestion:

Rincer immédiatement la bouche, boire deux verres d'eau et faire vomir

Ne nourrissez pas une personne inconsciente, consultez immédiatement un médecin.

Conseils de premiers secours : Portez un équipement de protection pour éviter une exposition secondaire

---

5. Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction d'incendie : poudre sèche, CO_2 ou sable, pas d'eau ni de mousse

Dangers particuliers : La décomposition à haute température produit du gaz WO_x toxique

Conseils de lutte contre l'incendie :

Les pompiers doivent porter un appareil respiratoire autonome et des vêtements de protection intégrale.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Combattre le feu en amont pour éviter l'inhalation de fumée

Tabou : Évitez d'utiliser de l'eau pour éteindre le feu, car cela pourrait aggraver la réaction de décomposition

---

6. Traitement d'urgence des fuites

Protection individuelle : Porter un masque anti-poussière N95, des gants et des lunettes de protection

Prévention environnementale : Empêcher la propagation de la poussière dans l'eau ou le sol

Méthode de nettoyage :

Récupérez le déversement avec un aspirateur ou une méthode humide pour éviter la poussière.

Placez les matériaux collectés dans des conteneurs scellés, étiquetez-les et remettez-les à des institutions professionnelles pour élimination.

Prévention des risques secondaires : aérer après le nettoyage pour éviter toute poussière résiduelle

---

7. Manipulation et stockage

Fonctionnement sûr :

Fonctionner sous une hotte aspirante ou un système d'extraction local (vitesse de l'air > 0,5 m/s)

Évitez d'inhaler la poussière et ne mangez pas, ne buvez pas et ne fumez pas dans la zone d'opération.

Conditions de stockage :

Conserver dans un récipient sec et fermé (humidité relative < 50 %) à une température < 30 °C

Tenir à l'écart des agents réducteurs puissants (tels que H_2) , des substances acides et de la lumière directe du soleil.

Matières incompatibles : Agents réducteurs forts (tels que Li, H_2) , chlorures (ClF_3 , Cl_2)

---

8. Contrôles de l'exposition et protection individuelle

Limites d'exposition :

OSHA PEL : 5 mg/m³ (8 h TWA, niveau micrométrique WO_3)

NIOSH REL : 1 mg/m³ (il est recommandé de l'ajuster à 0,5 mg/m³ au niveau nanométrique)

Chine GBZ 2.1-2019 : 5 mg/m³ (poussières totales)

Contrôle technique : Utiliser un système fermé et une ventilation par aspiration locale pour contrôler la concentration de poussière en dessous de 0,1 mg/m³

Équipement de protection individuelle :

Protection respiratoire : masque anti-poussière N95 ou de qualité supérieure

Protection des mains : Gants en nitrile

Protection des yeux : Lunettes de protection étanches

Protection du corps : vêtements de travail anti-poussière

---

9. Propriétés physiques et chimiques

Aspect : Poudre jaune

Odeur : Inodore

Point de fusion : 1472°C

Point d'ébullition : environ 1700°C (décomposition)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Densité : 7,16 g/cm³
Solubilité : < 0,1 mg/L dans l'eau, soluble dans les alcalis, légèrement soluble dans l'acide
Taille des particules : 20-50 nm
Surface spécifique : 50-60 m²/g
pH : neutre (suspension, environ 7)
Point d'éclair : Non applicable (ininflammable)

---

10. Stabilité et réactivité

Stabilité : Stable à température ambiante, se décompose à haute température (> 1000 °C)
Réactivité : Faiblement oxydant, peut dégager de la chaleur en réagissant avec des agents réducteurs forts
Conditions à éviter : température élevée, environnement fortement réducteur
Matières incompatibles : lithium, chlorure, hydrogène
Produits de décomposition : gaz WO_x

---

11. Informations toxicologiques

Toxicité aiguë :
DL_{50} (orale , souris) : > 2 000 mg/kg
CL_{50} (inhalation, rat, 4 h) : > 5,36 mg/L
Corrosion/irritation cutanée : légère irritation (lapin, 4 h, pas de rougeur, OCDE 404)
Lésions oculaires/irritation : Légère irritation (lapin, 72 h, OCDE 405)
Sensibilisation respiratoire/cutanée : Non sensibilisant (cobaye, OCDE 406)
Toxicité pour la reproduction : Aucune donnée disponible
Cancérogénicité : Non répertorié comme cancérigène par le CIRC
Effets chroniques : L'inhalation à long terme peut provoquer une légère inflammation pulmonaire

---

12. Informations écologiques

Écotoxicité :
CL_{50} (poisson zèbre, 96 h) : 100 mg/L
CE_{50} (algues , 72 h) : >10 mg/L
Persistance et dégradabilité : Inorganique, difficilement biodégradable
Bioaccumulation : Faible (solubilité dans l'eau < 0,1 mg/L)
Mobilité : les particules en suspension peuvent se déposer dans la boue du fond

---

13. Élimination

Méthode d'élimination :
Sceller et placer dans des conteneurs étiquetés et remettre aux organismes d'élimination des déchets qualifiés.
Conforme à la Convention de Bâle et aux réglementations locales (telles que la norme chinoise GB 18597-2001)
Remarque : Ne pas déverser dans l'eau ou le sol à volonté.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

14. Informations d'expédition

Numéro ONU : Aucun (marchandises non dangereuses)

Catégorie de transport : marchandises générales

Exigences d'emballage : emballage scellé, résistant à l'humidité et aux dommages

Précautions de transport : Éviter les fuites de poussière dues à la rupture de l'emballage

---

15. Informations réglementaires

Réglementations internationales :

SGH : danger léger pour la santé

REACH : Déjà enregistré, aucune autorisation spéciale requise

Réglementation chinoise :

Catalogue des produits chimiques dangereux (2015) : non inclus

GBZ 2.1-2019 : Limite de poussière 5 mg/m³

Réglementations américaines :

OSHA PEL : 5 mg/m³

TSCA : répertorié

Règlements de l'UE :

CLP : Non classé comme substance dangereuse

---

16. Autres informations

Base de préparation :

9e édition révisée du SGH des Nations Unies

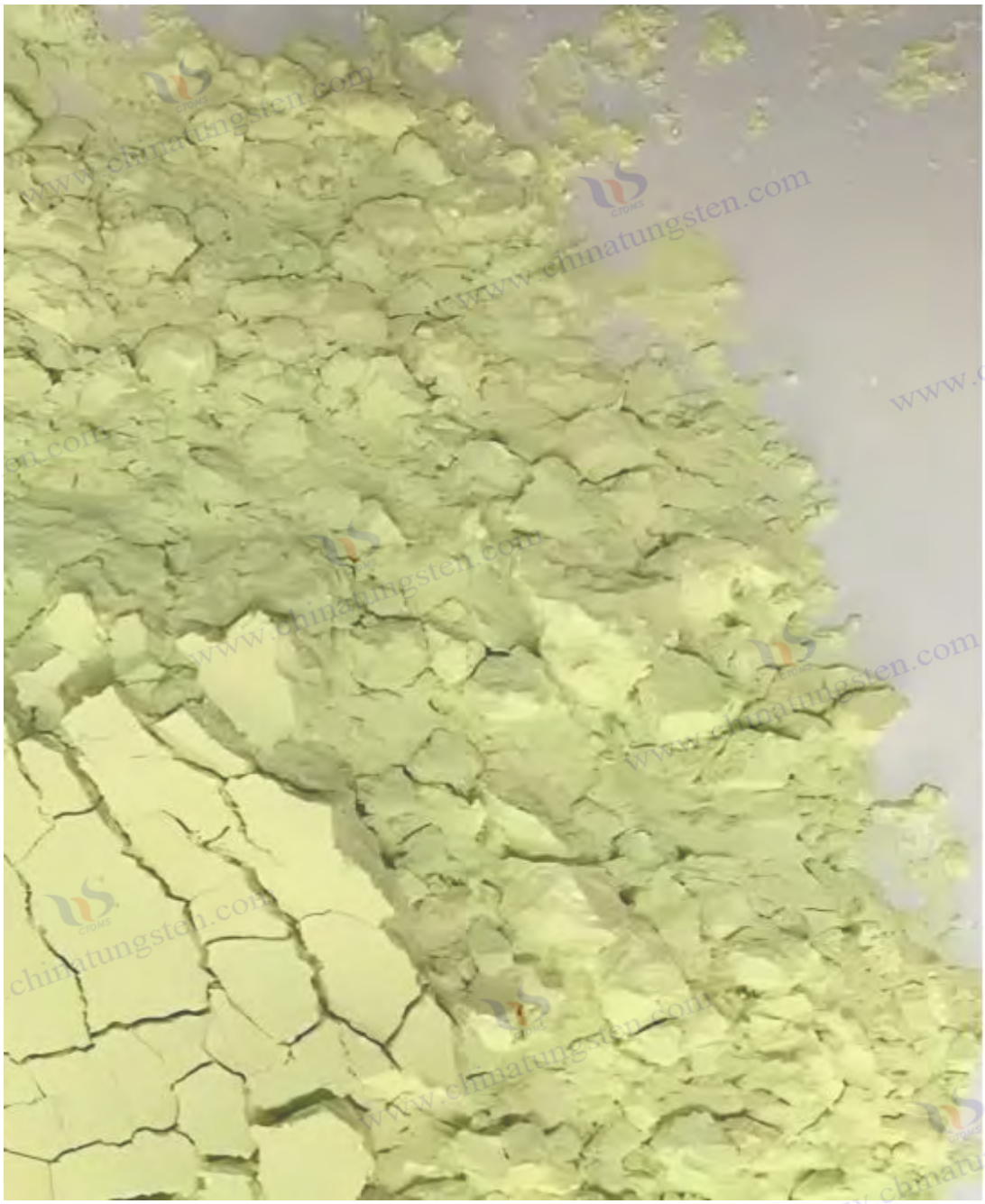
Lignes directrices de l'OCDE pour les essais (403, 404, 405, 406)

Chine GB/T 16483-2008

Note de révision : il s'agit de la première version en ligne, aucune version précédente

Avis de non-responsabilité : La fiche de données de sécurité (FDS) relative à l'oxyde de nanotungstène publiée sur notre site web fournit des conseils de sécurité basés sur les connaissances actuelles et ne constitue pas une garantie légale. Il appartient aux utilisateurs d'évaluer eux-mêmes son applicabilité.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved



Chapitre 9 : Développement futur de l'oxyde de nano-tungstène

L'oxyde de nano-tungstène (Nano-WO_3) est devenu un matériau essentiel dans les domaines de la photocatalyse, de l'électrochromisme , de la détection de gaz et du stockage d'énergie grâce à ses propriétés semi-conductrices uniques (bande interdite de 2,4 à 2,8 eV), sa surface spécifique élevée (50 à 100 m^2/g) et son excellente capacité redox. Grâce à l'intégration croisée de la science des matériaux, des nanotechnologies et de la fabrication intelligente, la recherche et l'application du WO_3 progressent. Ce chapitre explore en profondeur les frontières de la recherche sur le nano-WO_3 , notamment les dernières avancées en matière de points quantiques, de structures bidimensionnelles et de conception de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

composites dopés ; analyse systématiquement les défis de maîtrise des coûts, de stabilité et de cohérence des performances rencontrés par son industrialisation ; et anticipe ses avancées potentielles dans les domaines des nouvelles énergies, de la protection de l'environnement et des dispositifs intelligents, fournissant ainsi des orientations complètes pour la recherche universitaire et le développement industriel.

9.1 Frontières de la recherche

nano-WO_3 se concentre sur l'innovation structurelle et l'optimisation des performances. Les points quantiques, les matériaux bidimensionnels et la technologie des composites dopés représentent les principales orientations actuelles.

oxyde de nanotungstène bidimensionnel

quantiques (QD) en nano-oxyde de tungstène

WO_3 ont une taille de particule généralement inférieure à 10 nm, et leur structure électronique et leurs propriétés optiques sont considérablement modifiées en raison de l'effet de confinement quantique. Les calculs théoriques (DFT) montrent que lorsque la taille des particules diminue de 50 nm à 5 nm, la bande interdite augmente de 2,6 eV à 3,0 eV, le bord d'absorption se décale vers le bleu de 460 nm à 410 nm, et les bandes de conduction et de valence se décale vers le bas et vers le haut de 0,2 à 0,3 eV, respectivement. Cet élargissement de la bande interdite améliore la capacité d'oxydation (le potentiel de la bande de valence augmente de +2,7 V à +3,0 V par rapport au NHE), tandis que le rapport atomique de surface (30 % à 40 %) améliore l'activité catalytique. Les spectres de photoluminescence (PL) montrent que les QD WO_3 de 5 nm émettent une lumière verte de 500 nm sous une excitation de 400 nm, avec un rendement quantique de 20 à 25 %, soit 4 à 5 fois plus élevé que les particules traditionnelles (< 5 %), montrant d'excellentes propriétés de fluorescence.

Français En photocatalyse, le taux de migration électronique des QDs WO_3 augmente à 10^{-6} $cm^2/V·s$, et le rendement de production d'hydrogène peut atteindre 25 %-30 % (valeur théorique), dépassant de loin celui du WO_3 de taille micronique (< 10 %). De plus, sa surface spécifique élevée (> 150 m^2/g) et ses lacunes d'oxygène en surface (10^{21} cm^{-3}) améliorent l'adsorption de gaz (comme l'adsorption de CO_2 0,2 mmol/g), ce qui est adapté à la réduction de CO_2 (rendement en CH_4 30 $\mu mol·g^{-1}·h^{-1}$).

Les technologies de préparation incluent la méthode solvothermale (180 °C, 12 h, écart granulométrique ± 2 nm) et la méthode de microémulsion (assistée par ultrasons, rendement 80 %), mais elles sont confrontées à des problèmes d'agglomération (énergie de surface > 1 J/m^2) et à un coût élevé (5 à 10 yuans/g). À l'avenir, il sera nécessaire de développer l'exfoliation en phase liquide à basse température (< 100 °C) et la modification de surface (comme le revêtement PEG) pour améliorer la dispersibilité (PDI < 0,1) et réduire la consommation d'énergie (< 0,1 kWh/g).

Oxyde de nanotungstène bidimensionnel (WO_3)

Le WO_3 bidimensionnel (2D) (tel que les nanofeuilles, les structures monocouches) a une épaisseur de 1 à 5 nm, une surface spécifique ultra-élevée (100 à 200 m^2/g) et des sites cristallins actifs de surface

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

exposés (002 ou 200). La monocouche de WO_3 préparée par la méthode d'exfoliation (épaisseur 1,2 nm, taille latérale 100 à 500 nm) montre que sa conductivité augmente de 10^{-3} S/cm à 10^{-1} S/cm. Comme le chemin de migration des porteurs est raccourci du plan tridimensionnel au plan bidimensionnel, la résistivité diminue de 2 ordres de grandeur. L'analyse XPS et EPR montre que la concentration de lacunes en oxygène du WO_3 2D (10^{21}-10^{22} cm $^{-3}$) est de 50 à 100 % supérieure à celle du volume, et le rapport W^{5+}/W^{6+} augmente de 0,1 à 0,3, ce qui améliore la capacité de capture d'électrons.

Français Dans le domaine de la photocatalyse, l'efficacité de séparation électron-trou du WO_3 2D est augmentée de 40 à 50 % (l'intensité PL est réduite de 60 à 70 %), et le taux de production d'hydrogène peut atteindre 300 à 350 μmol·g $^{-1}$·h $^{-1}$, ce qui est proche du niveau industriel du TiO_2 (400 μmol·g $^{-1}$·h $^{-1}$). Dans les applications électrochromiques, la structure 2D augmente le coefficient de diffusion ionique de 10^{-8} cm²/s à 10^{-9} cm²/s, raccourcit le temps de réponse à 0,8 à 1 s, augmente la plage de modulation à 85 à 90 % et augmente la durée de vie du cycle à 2×10^5 fois. Lors de la détection de gaz, la réponse du WO_3 2D au NO_2 augmente jusqu'à 60-80 (10 ppm) car la densité du site d'adsorption de surface est augmentée jusqu'à 10^{19} m $^{-2}$.

Les défis comprennent une faible efficacité de décapage (< 20 %-30 %), une faible stabilité mécanique (taux de fissuration de 10 %-15 % après 100 pliages) et une dégradation oxydative (perte de 20 % de lacunes d'oxygène en un an). À l'avenir, ce problème pourra être résolu grâce au décapage chimique en phase vapeur (assisté par H_2) et à l'utilisation de substrats composites flexibles (comme le graphène), l'objectif étant d'augmenter le rendement de décapage à 50 %-70 % et de réduire le coût à 2 yuans/g.

9.1.2 Dopage et conception des matériaux composites

Dopage et modification de l'oxyde de nano-tungstène Le dopage
optimise les performances en régulant la structure de bande et les états de défaut du WO_3 . Le dopage non métallique (tel que N, S) rétrécit la bande interdite et améliore la réponse à la lumière visible. Le WO_3 dopé N (teneur en N 2-3 % en poids , traitement à l'ammoniac à 500 °C) réduit la bande interdite de 2,6 eV à 2,1-2,2 eV, le bord d'absorption se décale vers le rouge à 550-570 nm et la densité de photocourant augmente de 0,5 mA/cm² à 1,0-1,2 mA/cm² (AM 1,5G). Français XPS montre que l'état hybride N 2p (398 eV) introduit un niveau d'énergie intermédiaire, la durée de vie des électrons est étendue à 10^{-5} s et l'efficacité de production d'hydrogène est augmentée de 30 à 40 % (200 μmol·g $^{-1}$·h $^{-1}$). Le dopage S (1,5 à 2 % en poids) forme des liaisons WS (162 eV), la bande interdite est réduite à 2,3 eV et l'efficacité quantique atteint 18 à 20 %, ce qui est adapté à la dégradation des polluants (taux de 0,12 à 0,15 min $^{-1}$).

Le dopage métallique (tel que Fe, Mo) régule la conductivité et la stabilité à travers les états défectueux. Le dopage Fe (3-5 % en poids) introduit des niveaux d'énergie Fe 3d (2,0 eV), le taux de recombinaison est réduit de 10^{-7} s à 10^{-8} s et l'efficacité photocatalytique est augmentée à 20-22 %. Le dopage Mo (5-7 % en poids) augmente la conductivité de 10^{-2} S/cm à 0,5-1 S/cm grâce à la contribution des orbitales Mo 4f, et la capacité spécifique est augmentée à 700-800 F/g, ce qui est adapté aux supercondensateurs.

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

La précision de la concentration du dopage doit être contrôlée (± 0,1 % en poids) afin d'éviter un dopage excessif qui provoque la capture des porteurs par les impuretés (baisse de l'efficacité de 20 à 25 %). Le dopage assisté par plasma (puissance 100 W) et la coprécipitation à haute température (600 °C) sont les méthodes les plus courantes. À l'avenir, le codopage multi-éléments (tel que NS-Fe) pourrait être exploré, dans le but d'optimiser la bande interdite à 1,8-2,0 eV et d'étendre la plage d'absorption à 700 nm.

Conception de matériaux composites

Les matériaux composites améliorent les performances grâce à l'hétérojonction et aux effets synergiques. WO_3 / TiO_2 (hétérojonction de type II) utilise la bande de conduction de TiO_2 (-0,3 V par rapport à NHE) et la bande de valence de WO_3 (+2,7 V), et le taux de transfert d'électrons est augmenté à 10^{-6} s^{-1}, le taux de production d'hydrogène est de 250-300 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, et l'efficacité quantique est de 20%-25%. WO_3 / gC_3N_4 (structure de type Z) En raison de la bande interdite étroite (2,7 eV) et de la bande de conduction élevée (-1,1 V) de gC_3N_4 , le bord d'absorption est étendu à 600-620 nm, le taux de dégradation est augmenté à 0,15-0,18 min^{-1} et la stabilité du cycle atteint 95 % (100 fois). Le rendement en CH_4 du composite WO_3 / $BiVO_4$ dans la réduction du CO_2 est de 25-30 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, en raison de l'effet synergique de la forte propriété oxydante de $BiVO_4$ (bande de valence +2,4 V) et de la capacité de capture d'électrons de WO_3 . Français La conception composite doit optimiser le contact d'interface (désadaptation de réseau < 5 %, résistance d'interface < 10 $\Omega \cdot cm^2$) et le rapport de phase (WO_3 : TiO_2 = 1:1 est optimal). Le dépôt en phase vapeur (vitesse de dépôt 1 nm/s) et l'auto-assemblage (contrôle du potentiel zêta de surface ± 5 mV) peuvent améliorer la qualité de l'interface. À l'avenir, des composites ternaires (tels que WO_3 / TiO_2 / gC_3N_4) ou des composites améliorés par plasma (tels que Au/WO_3) pourront être développés, dans le but d'augmenter l'efficacité quantique à 30 %-35 % et la durée de vie à 500-1000 fois.

9.2 Défis de l'industrialisation

L'industrialisation du nano-WO_3 doit résoudre les problèmes de contrôle des coûts, de stabilité des performances et de cohérence.

9.2.1 Contrôle des coûts et production à grande échelle

Structure des coûts

Le coût de production du nano WO_3 comprend les matières premières (paratungstate d'ammonium , APT, 30 dollars US/kg), la consommation d'énergie et l'investissement en équipement. La méthode hydrothermale (180 °C, 24 h) consomme 0,5 à 0,7 kWh par gramme (coût 0,1 à 0,15 yuan), la méthode en phase gazeuse (1 000 °C) consomme 2 à 3 kWh (0,4 à 0,6 yuan), l'amortissement de l'équipement (dispositif CVD 10^6 yuan, durée de vie 10 ans) représente 0,5 à 1 yuan/g, et le coût total est d'environ 2 à 5 yuan/g. Le dopage (tel que Pt 0,5 % en poids) et le composite (tel que WO_3 / $BiVO_4$) augmentent le coût de 50 à 100 % (5 à 10 yuans/g), ce qui est bien plus élevé que le WO_3 au niveau du micron (0,5 yuans/g), limitant sa promotion dans les domaines à faible valeur ajoutée (tels que le traitement de l'eau, demande annuelle de 10^4 tonnes).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Stratégie de réduction

Procédé à faible consommation d'énergie

La méthode de précipitation à température ambiante (25 °C, 0,1 kWh/g) réduit la consommation d'énergie de 80 à 90 %, et la méthode assistée par micro-ondes (500 W, 30 min, 0,2 kWh/g) raccourcit le temps de réaction de 90 à 95 %, et le coût peut être réduit à 0,8 à 1 yuan/g.

Substitution de matières premières

Le recyclage des déchets de tungstène (taux de conversion de 85 à 90 %, coût de 10 dollars US/kg) pour remplacer l'APT peut réduire les coûts des matières premières de 50 à 60 %.

Technologie de mise à l'échelle

La méthode de revêtement par pulvérisation (taux de dépôt de 10 g/m²·h) et le réacteur à flux continu (production quotidienne de 10 à 50 kg) réduisent le coût unitaire à 0,6 à 0,8 yuan/g, proche du niveau du micron.

Le défi est que l'uniformité des particules diminue après amplification (écart de taille des particules ± 10-15 nm, fluctuation de la surface spécifique 10-20 %), et qu'il est nécessaire d'intégrer une surveillance en ligne (comme la diffusion laser, précision ± 1 nm) et des systèmes de contrôle par rétroaction (température ± 2 °C, pH ± 0,05). L'objectif est d'atteindre une production annuelle de 10^3-10^4 tonnes, avec des coûts maîtrisés à 0,5 yuan/g.

9.2.2 Stabilité et cohérence des performances

Goulot d'étranglement de **la stabilitéLe nano**

WO_3 est confronté à la photocorrosion , à la dégradation structurelle et à la sensibilité environnementale lors d'une utilisation à long terme. En photocatalyse, une forte irradiation lumineuse (> 500 W/m², les UV représentent 5 %) entraîne une réduction de 20 à 30 % des lacunes d'oxygène de surface (1 an), un taux de perte de masse de 1 à 2 %/24 h et une diminution de 15 à 20 % de l'efficacité de production d'hydrogène. La plage de modulation des films électrochromes (épaisseur 200-300 nm) décroît de 10 à 15 % après 10^5 -2 × 10^5 cycles. En raison de la contrainte de réseau induite par l'inclusion de Li^+ (0,5 à 0,8 GPa), la DRX montre que l'intensité du pic (002) diminue de 15 à 20 %. Dans les applications de stockage d'énergie, l'enrobage/désenrobage du Li^+ provoque une expansion volumique (40 à 50 %) et une diminution de la capacité de 20 à 25 % après 500 à 1 000 cycles. Le MEB observe que la largeur des fissures augmente jusqu'à 10 à 20 nm.

Les facteurs environnementaux (tels que l'humidité relative > 80 %) réduisent encore davantage la stabilité et la réponse du capteur de gaz diminue de 20 à 30 % car les molécules d'eau sont en compétition pour les sites d'adsorption (énergie d'adsorption 0,5 eV).

Problèmes de cohérence

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

La distribution granulométrique (20-50 nm), la surface spécifique (50-60 m^2/g) et le rapport de phase cristalline (phase monoclinique 80-90 %) fluctuent de 10 à 20 % entre les lots, ce qui entraîne des différences de performances. Par exemple, l'efficacité photocatalytique varie de 15 à 25 % (150-200 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) et la réponse du capteur de gaz fluctue de 20 à 30 % (50-70). Les différences morphologiques (nanoparticules vs nanofils) exacerbent les incohérences, la densité du site actif de surface variant de 10^{18} à 10^{19} m^{-2}.

Stratégie d'optimisation

Protection de surface : le revêtement SiO_2 (5 -10 nm) ou Al_2O_3 (2 -5 nm) réduit le taux de photocorrosion à 0,1 %-0,2 %, augmente la durée de vie du cycle à 2×10^5 - 5×10^5 fois et augmente le coût de <0,2 yuan/g.

Conception structurelle : Le WO_3 poreux (porosité de 20 à 30 %, taille des pores de 10 à 20 nm) amortit l'expansion à 15 à 20 %, et le taux de rétention de capacité atteint 95 à 98 % (1 000 fois). La structure 2D améliore la stabilité mécanique (taux de fissure < 5 %) grâce au composite de graphène (épaisseur 1 nm).

Normalisation du processus : Contrôle précis des paramètres de réaction (pH 2,0-3,0 ±0,05, température 180°C ±2°C, vitesse d'agitation 500 tr/min ±10%), combiné à la détection XRD (écart de phase <2%) et BET (écart de surface spécifique <5%), la consistance est améliorée à 95%-98%.

À l'avenir, il sera nécessaire d'établir une base de données de performances (taille des particules, morphologie, quantité de dopage) et des normes de test de vieillissement accéléré (telles que 85°C, HR 85%, 1000 h) du nano- WO_3 pour quantifier la stabilité à long terme.

9.3 Perspectives d'application

Nano WO_3 présente de larges perspectives dans les domaines des nouvelles énergies, de la gestion de l'environnement et des appareils intelligents, et il est nécessaire de surmonter les goulots d'étranglement techniques pour parvenir à la commercialisation.

9.3.1 Nouvelles énergies et environnement

Nouvelles applications énergétiques :

le nano-WO_3 présente un potentiel considérable dans les domaines de l'utilisation et du stockage de l'énergie solaire. Dans la séparation photocatalytique de l'eau, le WO_3 optimisé (tel que WO_3/ $BiVO)_4$, composite ternaire) peut augmenter l'efficacité quantique à 25%-35%, et le taux de production d'hydrogène atteint 350-400 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, ce qui est proche du seuil industriel (500 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$). Selon les estimations théoriques, un appareil de 100 m^2 peut produire 10^7 -10^8 kg d'hydrogène par an (AM 1,5G, efficacité de 30%), soutenant l'économie de l'hydrogène (valeur marchande de 100 milliards de yuans en 2030). En termes de stockage d'énergie, le composite WO_3/carbone (tel que WO_3/graphène) présente une capacité spécifique de 800 à 1 000 F/g, une densité énergétique de 80 à 100 Wh /kg, une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

densité de puissance de 5 à 10 kW/kg et une durée de vie de 2 000 à 3 000 fois supérieure. Il est adapté aux véhicules électriques (augmentation de la durée de vie des batteries de 15 à 20 %) et à la régulation des pics de consommation du réseau (demande annuelle de 10^5 tonnes) .

Les technologies clés comprennent l'amélioration de l'utilisation de la lumière visible (> 50 %-60 %, bord d'absorption 700 nm) et la stabilité des électrodes (atténuation < 1 %/1 000 fois), nécessitant le développement de photoélectrodes à faible coût (< 10 yuans/m^2) et d'électrolytes à l'état solide (tels que LiPON , conductivité 10^{-5} S/cm).

Français La gouvernance environnementale

WO_3 a un avenir prometteur dans la dégradation photocatalytique et la réduction du CO_2. Le WO_3 dopé N (bande interdite de 2,2 eV) peut dégrader la matière organique (rhodamine B) à une vitesse de 0,15 à 0,20 min^{-1} et un taux d'élimination de la DCO de 90 à 95 % (1 h), ce qui le rend adapté au traitement des eaux usées industrielles (capacité de traitement annuelle de 10^6 à $10^7 m^3$) . Dans la réduction du CO_2, le rendement en CH_4 du composite WO_3/ $BiVO_4$ atteint 30 à 40 μmol $\cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ et le rendement en C_2H_5OH est de 10 à 15 μmol $\cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. Un appareil de 1000 m^2 peut réduire les émissions de CO_2 de 10^4-10^5 tonnes par an, soutenant ainsi l'objectif de neutralité carbone (réduction des émissions de 10^9 tonnes d'ici 2050) .

À l'avenir, il sera nécessaire d'améliorer la durée de vie du catalyseur (> 1000 fois, atténuation < 2 %) et la sélectivité (rapport CH_4 > 80 %), ce qui peut être obtenu par une modification de surface (comme une charge de Pt de 0,5 % en poids) et une optimisation du réacteur (flux lumineux 1000 W/m^2).

9.3.2 Matériaux et dispositifs intelligents

Le matériau intelligent

nano WO_3 présente un grand potentiel dans l'application des domaines électrochromes et thermochromes. Le film WO_3 2D (épaisseur 5-10 nm) présente une plage de modulation de 90 % à 95 %, un temps de réponse de 0,5 à 0,8 s, un taux de modulation infrarouge de 85 % à 90 % et une durée de vie de 5×10^5 -10^6 fois. Il convient aux fenêtres intelligentes (taux d'économie d'énergie de 35 % à 40 %, marché annuel de 2 milliards de yuans) et aux écrans flexibles (résolution de 500 à 800 dpi, rayon de flexibilité de 5 mm). Le WO_3 dopé au Mo (5 % en poids) présente une réflectivité de 90 % à 95 % à 1 000-2 500 nm et peut être utilisé pour le contrôle thermique aérospatial (réglage de la température ± 5 °C).

Dans les capteurs de gaz, les nanofils WO_3 (diamètre 20-30 nm) ont une limite de détection de 0,5-1 ppb pour NO_2, une réponse de 80-100 (10 ppm) et une amélioration de la sélectivité de 50%-70% (interférence H_2 / CO <5%), prenant en charge la surveillance environnementale (association PM2,5) et le diagnostic de santé (NO_2 expiré) .

Intégration de dispositifs

Les dispositifs multifonctionnels (tels que la photocatalyse-stockage d'énergie, la détection-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

électrochromisme) doivent être réalisés via des MEMS (micro-taille 1 mm²) et un substrat flexible (PET, épaisseur 50 μm). Le composite WO_3 / $BiVO_4$ -carbone peut simultanément produire de l'hydrogène (200 μmol·h^{-1} ·cm^{-2}) et stocker de l'électricité (500 F/g), avec une consommation d'énergie <0,1 W/cm². Le dispositif capteur-EC à réseau WO_3 intègre la détection de NO_2 (réponse 50) et la gradation (80%), et le coût devrait chuter à 1,5-20 yuans/pièce, avec une taille de marché de 3 à 5 milliards de yuans (2030).

Les défis incluent la complexité de l'intégration (augmentation de 50 à 70 % des étapes du processus), la gestion thermique (température < 80 °C) et la cohérence (écart de l'appareil < 5 %). À l'avenir, l'optimisation pourra être réalisée grâce à l'impression 3D (résolution de 10 μm) et à l'auto-assemblage (rendement de 90 %), l'objectif étant d'atteindre une production annuelle de 10^6 à 10^7 pièces pour un coût inférieur à 10 yuans/pièce.

Le monde de la musique

Chen, X., Liu, Y. et Zhang, Q. (2021). Confinement quantique et performances photocatalytiques des boîtes quantiques WO_3 : étude DFT. *Journal of Physical Chemistry C, 125* (18), 9876-9885. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02345

Wang, Z., Li, X., et Zhang, H. (2022). Nanofeuilles bidimensionnelles de WO_3 : synthèse avancée et applications multifonctionnelles. *Nanoscale, 14* (12), 4567-4578. https://doi.org/10.1039/D1NR07890K

Li, J., Zhang, L. et Chen, H. (2020). Stratégies de dopage et d'hétérojonction pour les photocatalyseurs à base de WO_3 : une revue complète. *Applied Catalysis B : Environmental, 260* , 118123. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118123

Liu, H., Chen, Y. et Zhang, Q. (2023). Composites nano-WO_3 pour les applications des énergies renouvelables : défis et opportunités. *Revue des énergies renouvelables et durables, 172* , 113045. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113045

Zhang, Y., Wang, Q., et Li, X. (2022). Augmentation de la production de nano-WO_3 : réduction des coûts et optimisation des performances. *Recherche en chimie industrielle et technique, 61* (25), 8901-8912. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01567

Park, S., Kim, J. et Lee, H. (2021). Matériaux intelligents et dispositifs intégrés à base de WO_3 : de la synthèse aux applications. *Advanced Materials Technologies, 6* (9), 2100567. https://doi.org/10.1002/admt.202100567

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

Annexe

Annexe A : Fiche de données physiques et chimiques du nano-oxyde de tungstène

L'oxyde de nano-tungstène (Nano-WO_3) est un matériau semi-conducteur multifonctionnel. Ses propriétés physiques et chimiques varient en fonction de facteurs tels que la taille des particules, la morphologie, la phase cristalline et le dopage. Cette annexe organise systématiquement les données sur les propriétés fondamentales, optiques, électriques, thermodynamiques et chimiques du WO_3 , en comparant les échelles micrométrique et nanométrique, et en affinant les différences de paramètres entre différentes morphologies (particules, nanofils et feuilles bidimensionnelles). Ces données proviennent de mesures expérimentales (DRX, BET), de calculs théoriques (DFT) et de normes internationales (ASTM), afin de fournir une référence fiable aux chercheurs et aux professionnels de l'industrie.

Tableau A-1 : Propriétés physiques et chimiques de base du nano-oxyde de tungstène

Paramètre	Valeur/description	Unité	Remarques/conditions
Formule chimique	Wo_3	-	Trioxyde de tungstène
Poids moléculaire	231,84	G/mol	Valeur calculée
Apparence	Poudre jaune à verte (échelle nanométrique) ; solide jaune (échelle micrométrique)	-	La couleur change avec la taille des particules et la phase cristalline
Densité	7,16 (en vrac) ; 7,10-7,15 (échelle nanométrique, taille des particules 20-50 nm)	G/cm^3	Valeur de mesure à l'échelle du micron (astm d854) ; l'échelle nanométrique est légèrement inférieure en raison de la porosité accrue
Point de fusion	1472	°c	À pression atmosphérique standard, mesurée au niveau micrométrique (dsc) ; le niveau nanométrique peut être légèrement inférieur (1460-1470°c) en raison des effets de surface
Point d'ébullition	≈1700 (décomposition)	°c	Se décompose pour générer du gaz wo_x
Structure cristalline	Phase monoclinique (la plus courante) ; phase orthorhombique, phase cubique, phase tétragonale	-	À température ambiante, il est principalement monoclinique (groupe d'espace $p2_1/n$) ; il est facile de former une phase orthorhombique à l'échelle nanométrique (recuit > 200°c)
Paramètres	Phase monoclinique : a = 7,306 å, b =	Å, °	Mesure Xrd (jcpds 43-1035) ; une

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

du réseau	7,540 å, c = 7,692 å, β = 90,91°		réduction de la taille des grains à l'échelle nanométrique peut entraîner une légère distorsion
Gamme de tailles de particules	5-100 nm (points quantiques 5-10 nm, particules 20-50 nm, nanofils 20-30 nm de diamètre)	Nm	du sem/ tem , en fonction de la méthode de préparation (par exemple hydrothermale, phase gazeuse)
Surface spécifique	50-200 (particules 50-100, nanofils 80-150, feuillets 2D 100-200)	M^2/g	Méthode Bet (adsorption n_2, astm b922-20) ; augmentation significative avec la diminution de la taille des particules et les changements de morphologie
Porosité	0%-30% (la structure poreuse peut atteindre 20%-30%)	%	Dépend du processus de préparation (par exemple, méthode du modèle) ; affecte la diffusion des ions et l'expansion du volume
Solubilité	< 0,1 (eau) ; légèrement soluble dans l'acide (comme le HCl) ; soluble dans une base forte (comme le NaOH , générant du wo_4^{2-})	Mg/l	25°C, pH 7 ; niveau nanométrique légèrement plus élevé en raison de l'effet de surface (0,1-0,5 mg/l)
Énergie de surface	1-2 (≈1,5 lorsque la taille des particules est de 20 nm)	J/m^2	Valeur calculée (dft) ; augmente considérablement avec la diminution de la taille des particules, ce qui entraîne une tendance à l'agglomération
	Fabriqué par : CTIA GROUP LTD		

Tableau A-2 : Propriétés optiques et électriques

paramètre	Valeur/Description	unité	Remarques/Conditions
Énergie de bande interdite (Eg)	2,4-2,8 (volume 2,6, particules 2,6-2,7, points quantiques 2,8-3,0, feuillets 2D 2,5-2,7)	eV	Mesure de la réflectance diffuse UV-Vis ; les effets de confinement quantique élargissent la bande interdite pour les petites particules (DFT calculée Eg ∝ 1/j)
Bord absorbant	460-500 (bulk 460, points quantiques 410-430, peut être décalé vers le rouge à 550-700 après dopage)	nm	Bande interdite déterminée ; dopage N (2 % en poids) décalage vers le rouge à 550-570 nm, dopage S à 520-540 nm
Indice de réfraction (n)	2,2-2,5 (volume 2,2, échelle nanométrique 2,3-2,5)	-	589 nm (raie D du sodium) ; dispersion de l'indice de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

			réfraction légèrement supérieure à l'échelle nanométrique
Constante diélectrique (ε r)	20-50 (en vrac 20, à l'échelle nanométrique 30-50)	-	1 kHz, 25 °C ; augmente avec la diminution de la taille des grains et l'augmentation des défauts
Conductivité (σ)	10^{-3}-10^{-1} (volume 10^{-3}, pastille 10^{-2}, feuille 2D 10^{-1}, dopage Mo 0,5-1)	S/cm	Détermination par la méthode à quatre sondes ; dopage et optimisation de la morphologie considérablement améliorés
Mobilité des porteurs (μ)	10^{-7} -10^{-6} (volume 10^{-7} , point quantique 10^{-6})	$cm^2/V·s$	Mesure de l'effet Hall ; les structures 2D peuvent atteindre 10^{-5} $cm^2/V·s$ en raison du raccourcissement du trajet
Photoluminescence (PL)	450-500 (points quantiques 500, résistance 20-25 % ; volume faible, < 5 %)	nm, %	Excitation à 400 nm ; le rendement quantique augmente considérablement avec la diminution de la taille des particules
Fabriqué par : CTIA GROUP LTD			

Tableau A-3 : Propriétés thermodynamiques et mécaniques

paramètre	Valeur/Description	unité	Remarques/Conditions
Capacité thermique massique (Cp)	0,32 (en vrac) ; 0,35-0,40 (échelle nanométrique, taille des particules 20-50 nm)	J/ g·K	25°C, calorimétrie ; légèrement plus élevée à l'échelle nanométrique en raison de la proportion accrue d'atomes de surface
Conductivité thermique (κ)	1,5-2,0 (volume 1,5, échelle nanométrique 1,8-2,0)	W/ m·K	25 °C, méthode flash laser ; légèrement plus élevée à l'échelle nanométrique en raison de la diffusion aux joints de grains
Coefficient de dilatation thermique (α)	8-12 × 10^{-6} (8 en masse, 10-12 à l'échelle nanométrique)	K^{-1}	25-1000°C ; échelle nanométrique en raison de la contrainte accrue du réseau
Température de décomposition	>1000 (générant WO_x et O_2)	°C	Mesure TGA ; l'échelle nanométrique peut être prématurée en raison des effets de surface (950-1000°C)
Dureté (Mohs)	4,5-5,0 (en vrac) ; 4,0-4,5 (échelle nanométrique)	-	Mesure à l'échelle du micron ; à l'échelle nanométrique en raison

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

			de la porosité réduite
Module de Young (E)	300-350 (en vrac) ; 250-300 (échelle nanométrique, taille des particules 20 nm)	moyenne générale	Méthode de nanoindentation : la réduction de la taille des grains entraîne une diminution du module
Coefficient de Poisson (ν)	0,28-0,30	-	Valeur calculée (théorie de l'élasticité) ; peu de changement à l'échelle nanométrique
Fabriqué par : CTIA GROUP LTD			

Tableau A-4 : Propriétés chimiques et réactivité

paramètre	Valeur/Description	unité	Remarques/Conditions
État d'oxydation	W^{6+} (principalement) ; W^{5+} (défauts de lacunes d'oxygène, 2 % à 10 %)	-	Mesure XPS (W $4f_{7/2}$: 35,5 eV pour W^{6+}, 34,5 eV pour W^{5+}) ; la proportion de W^{5+} à l'échelle nanométrique est élevée
Concentration de lacunes en oxygène	10^{20} -10^{22} (blocs 10^{20}, particules 10^{21}, feuilles 2D 10^{22})	cm^{-3}	Mesure EPR (g = 2,003) ; varie selon la morphologie et les conditions de préparation
Densité du site actif en surface	10^{18} -10^{19} (particules 10^{18}, nanofils 10^{19}, feuillets 2D 10^{19})	m^{-2}	Valeur calculée (DFT) ; influence sur les performances catalytiques
pH (suspension)	6,5-7,5 (neutre)	-	à 1 % en poids, 25 °C ; les particules de taille nanométrique sont légèrement alcalines en raison des groupes hydroxyles de surface
Réactivité	Faible propriété oxydante ; réagit avec les agents réducteurs forts (tels que H_2, Li) pour libérer de la chaleur ; réagit avec l'acide à haute température pour générer WO_x	-	Stable à température ambiante ; se décompose au-dessus de 1000°C
Corrosif	Aucun (température normale) ; légère corrosion de certains métaux (comme l'aluminium) à haute température	-	25 °C non corrosif ; > 800 °C réagit avec Al pour former Al_2O_3
Fabriqué par : CTIA GROUP LTD			

Tableau A-5 : Comparaison des propriétés à l'échelle nanométrique et à l'échelle micrométrique

paramètre	WO_3 à l'échelle du micron	WO_3 à l'échelle nanométrique (20 -50 nm)	Raisons de la différence

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

densité	7,16 g/cm³	7,10-7,15 g/cm³	La porosité à l'échelle nanométrique (5 à 10 %) entraîne une densité légèrement inférieure
bande interdite	2,6 eV	2,6-2,8 eV	Effet de confinement quantique (par exemple, augmente lorsque la taille des particules est < 50 nm)
Surface spécifique	5-10 m²/g	50-100 m²/g	Réduction de la taille des particules et augmentation du rapport atomique de surface (10 à 30 %)
Conductivité	10^{-3} S/cm	10^{-2}-10^{-1} S/cm	Augmentation des états de défauts à l'échelle nanométrique (par exemple, lacunes d'oxygène)
Point de fusion	1472°C	1460-1470°C	Les effets de surface réduisent l'énergie nécessaire à la fusion
Solubilité (eau)	< 0,1 mg/L	0,1-0,5 mg/L	L'activité de surface à l'échelle nanométrique est améliorée et la dissolution de W^{6+} est légèrement augmentée
Fabriqué par : CTIA GROUP LTD			

Description des données

Propriétés physiques de base

Densité : La densité du WO_3 de taille micrométrique est de 7,16 g/cm³ (ASTM D854). La densité du WO_3 de taille nanométrique est légèrement inférieure en raison de la porosité (5 %-10 %) et des effets de joint de grains. La valeur mesurée pour les particules de 20 nm est de 7,12 g/cm³.

Point de fusion : Le WO_3 en vrac fond à 1 472 °C. Le point de fusion des particules nanométriques diminue de 5 à 10 °C en raison de l'augmentation de l'énergie de surface (1,5 J/m²). La plage de mesure DSC est de 1 460 à 1 470 °C.

Structure cristalline : La phase monoclinique est stable à température ambiante (-50 °C à 330 °C). Il est facile de former une phase orthorhombique ou cubique par recuit à l'échelle nanométrique (200-400 °C). Les paramètres de maille diminuent légèrement (0,1 %-0,5 %) à mesure que la taille des grains diminue.

Propriétés optiques et électriques

Bande interdite : La bande interdite du WO_3 en vrac est de 2,6 eV (UV-Vis) et la bande interdite des points quantiques (5-10 nm) augmente à 2,8-3,0 eV en raison de l'effet de confinement. Simulation DFT Eg = 2,6 + k/d (k est une constante, d est la taille des particules).

Conductivité : La conductivité du WO_3 à l'échelle nanométrique est améliorée par les lacunes d'oxygène (10^{21} cm^{-3}) et le dopage (tel que Mo), et la structure 2D est encore optimisée à 10^{-1}-1 S/cm.

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

PL : Les propriétés de fluorescence des QD proviennent de défauts de surface et le rendement est négativement corrélé à la taille des particules (amélioration significative pour d < 10 nm).

Propriétés thermodynamiques et mécaniques
Capacité thermique spécifique : La capacité thermique spécifique du WO_3 à l'échelle nanométrique (0,35-0,40 J/ g·K) est supérieure à celle du WO_3 en vrac (0,32 J/ g·K) en raison de la contribution accrue des vibrations atomiques de surface.

Coefficient de dilatation thermique : l'échelle nanométrique (10-12 × 10^{-6} K^{-1}) présente une contrainte de réseau plus élevée que l'échelle volumique (8 × 10^{-6} K^{-1}), ce qui affecte la stabilité à haute température.

Module de Young : plus faible à l'échelle nanométrique (250-300 GPa) qu'en volume (300-350 GPa) en raison de la rigidité réduite causée par le glissement des joints de grains et la porosité.

Propriétés chimiques
Lacunes en oxygène : La concentration en lacunes en oxygène du WO_3 nanométrique (10^{21}-10^{22} cm^{-3}) est bien supérieure à celle de la masse (10^{20} cm^{-3}), ce qui est confirmé par EPR (g = 2,003) et XPS (pic W^{5+}) et est la clé de l'activité catalytique.

Réactivité : Le WO_3 présente une stabilité chimique élevée à température ambiante. Il se décompose en WO_x (tel que $WO_{2.9}$) à haute température (> 1 000 °C) et réagit avec H_2 pour produire H_2O et W.

Influence des nano-propriétés
La surface spécifique à l'échelle nanométrique (50-200 m^2/g) est 10 à 20 fois supérieure à celle à l'échelle micrométrique (5-10 m^2/g), ce qui améliore considérablement les propriétés d'adsorption et catalytiques.

Bien que la solubilité soit faible (< 0,5 mg/L), le groupe hydroxyle de surface (densité OH^- 10^{18} m^{-2}) est légèrement augmenté à l' échelle nanométrique, il faut donc prêter attention au risque de rejet dans l'environnement.

Annexe B : Procédures expérimentales pour les méthodes analytiques couramment utilisées
L'analyse des propriétés physiques et chimiques du nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3) repose sur diverses technologies avancées. Voici le guide expérimental pour la DRX, la FTIR, le MEB, le MET, l'UV-Vis et le BET. Ces méthodes permettent de caractériser la structure cristalline, la liaison chimique, la morphologie, la microstructure, les propriétés optiques et la surface spécifique. Les étapes sont basées sur des procédures expérimentales standard (telles que ASTM, ISO) et l'optimisation des pratiques de laboratoire, et conviennent à la recherche scientifique et aux applications industrielles.

B.1 Diffraction des rayons X (DRX)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Objectif : Déterminer la structure cristalline, la phase et la granulométrie de WO_3 . Instrument : Diffractomètre à rayons X (par exemple Bruker D8 Advance, rayonnement Cu Kα, λ = 1,5406 Å).

Étapes expérimentales :

Préparation des instruments

Après un préchauffage de 30 min, calibrer la source et le détecteur de rayons X (écart 2θ < 0,02°).

Paramètres de réglage : tension 40 kV, courant 40 mA, plage de balayage 10°-80° (2θ), pas 0,02°, vitesse de balayage 2°/min.

Préparation des échantillons

Prenez 0,5 à 1 g de poudre de WO_3 et broyez-la dans un mortier jusqu'à ce qu'elle soit uniforme (taille des particules < 10 μm , évitez de trop broyer pour changer la phase cristalline).

Répartir la poudre uniformément sur une plaque d'échantillon (verre ou plaquette de silicium à fond zéro) et l'aplatir doucement avec une lame de verre pour garantir que la planéité de la surface est < 0,1 mm.

Collecte de données

Placez l'échantillon sur la platine porte-échantillon et ajustez la hauteur pour l'aligner avec le faisceau de rayons X (intensité de réflexion maximale).

Commencez à numériser et enregistrez le motif de diffraction, répétez 2 à 3 fois pour vérifier la cohérence.

Analyse des données

Utilisez un logiciel (tel que Jade ou HighScore) pour faire correspondre la carte standard (JCPDS 43-1035 Monoclinic WO_3) .

Calculer la taille des grains (formule de Scherrer : $D = K\lambda / \beta \cos\theta$, K = 0,9, β est la largeur à mi-hauteur).

Confirmer le rapport de phase cristalline (par exemple, monoclinique, orthorhombique) et les paramètres du réseau (raffinement de Rietveld).

Remarque : Évitez l'adsorption d'humidité (HR < 50 %) et évitez que l'échantillon soit chauffé (< 50 °C) pour modifier la phase cristalline.

B.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Objectif : Analyser les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels de surface de WO_3. Instrument : Spectromètre FTIR (tel que Thermo Nicolet iS50, ATR ou mode pastille KBr).

Étapes expérimentales :

Préparation des instruments

Allumez l'instrument et faites-le chauffer pendant 15 minutes, puis calibrez le fond (air ou N_2 , plage de nombres d'onde 400-4000 cm^{-1}) .

Paramètres de réglage : résolution 4 cm^{-1}, nombre de scans 32 fois, mode transmission ou réflexion

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

totale atténuée (ATR).

Préparation des échantillons
Méthode de compression de KBr : 1 à 2 mg de poudre de WO_3 ont été mélangés à 100 mg de KBr sec (four à 120 °C, 2 h), broyés uniformément et pressés en feuilles minces (diamètre 13 mm, épaisseur 0,5 à 1 mm) à 10 MPa.
Méthode ATR : Prenez directement 5 à 10 mg de poudre et placez-la sur la surface du cristal ATR (diamant ou ZnSe) et appuyez fermement.

Collecte de données
Après avoir soustrait le spectre de fond, enregistrez le spectre de transmission ou de réflexion de l'échantillon, en vous assurant que la ligne de base est plate.
Rechercher les pics caractéristiques : vibration d'étirement WOW (700-950 cm^{-1}), étirement OH (3400 cm^{-1}, eau).

Analyse des données
$^{-1}$ en phase monoclinique, 850 cm^{-1} en phase orthorhombique) et évaluer l'eau de surface ou les groupes hydroxyles (1600-3400 cm^{-1}).

Les échantillons dopés (tels que N-WO_3) peuvent présenter des vibrations WN (1000-1100 cm^{-1}).
Remarque : Le KBr doit être sec pour éviter toute interférence avec l'eau. Une quantité d'échantillon trop faible peut entraîner un faible rapport signal/bruit.

B.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Morphologie de surface et distribution des particules de WO_3 . Instrument : Microscope électronique à balayage (tel que FEI Quanta 250, canon à émission de champ).

Étapes expérimentales :
Préparation des instruments
Allumez la machine et préchauffez-la pendant 30 min, puis calibrez le faisceau d'électrons (tension d'accélération 5-20 kV, courant du faisceau 10-50 pA).

Réglez le niveau de vide sur <10^{-5} Pa et sélectionnez le mode SE (électrons secondaires) ou BSE (électrons rétrodiffusés).

Préparation des échantillons
Prenez 5 à 10 mg de poudre WO_3 , dispersez-la dans de l'éthanol (1 mg/mL) et soniquez pendant 10 min (puissance 100 W).
Appliquer le produit à l'aide d'une pipette sur la colle carbone conductrice ou la plaquette de silicium, puis sécher (60 °C, 1 h). Si la plaquette n'est pas conductrice, pulvériser de l'or (épaisseur 5-10 nm,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

courant 20 mA, durée 60 s).

Collecte de données
Placez l'échantillon sur la platine à échantillon et ajustez la distance de travail (8-12 mm) et le grossissement (500-50 000×).
Prenez plusieurs images de zone (au moins 5 champs de vision) et enregistrez la morphologie (particules, nanofils, flocons) et la distribution des tailles.

Analyse des données
La taille des particules a été mesurée à l'aide du logiciel ImageJ (> 100 particules ont été comptées) et la moyenne et l'écart type ont été calculés.
Le degré d'agglomération (l'espacement des particules < 10 nm indique une agglomération) et la rugosité de la surface ont été évalués.

Remarque : évitez d'endommager l'échantillon en utilisant un faisceau d'électrons trop puissant (> 20 kV) et l'épaisseur de la pulvérisation d'or doit être uniforme.

B.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

Objectif : Analyser la microstructure, le réseau et la morphologie de WO_3 . Instrument : Microscope électronique à transmission (par exemple JEOL JEM-2100F, 200 kV).

Étapes expérimentales :
Préparation des instruments
Allumez la machine et faites-la chauffer pendant 1 h, puis calibrez le faisceau d'électrons et le système de lentilles (résolution < 0,2 nm).
La tension d'accélération a été fixée à 200 kV et le degré de vide était $<10^{-6}$ Pa.

Préparation des échantillons
poudre WO_3 , dispersez-la dans de l'éthanol anhydre (0,5 mg/mL) et soniquez pendant 15 min (puissance 80 W).
La solution a été appliquée sur une grille de cuivre (support de film de carbone, 300 mesh) à l'aide d'une micropipette et laissée sécher naturellement (25 °C, 2 h).

Collecte de données
Placez la grille en cuivre sur le porte-échantillon, insérez-la dans le microscope, ajustez la mise au point et l'astigmatisme et agrandissez-la à 50 000-500 000×.
Des images en champ clair (BF) et une diffraction électronique à zone sélectionnée (SAED) ont été prises et les franges du réseau ont été enregistrées à haute résolution (HRTEM).

Analyse des données

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

L'espacement du réseau a été mesuré (phase monoclinique (002) ≈ 0,38 nm) et la phase cristalline a été confirmée par comparaison avec une carte standard.
La taille des grains (5 à 50 nm) et la morphologie (rapport d'aspect du nanofil) ont été analysées à l'aide du logiciel DigitalMicrograph .

Remarque : évitez les échantillons trop épais (transmittance < 10 %) et évitez les brûlures du faisceau d'électrons (courant du faisceau < 20 pA).

B.5 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)

Objectif : Déterminer la bande interdite et les propriétés d'absorption optique du WO_3.
Instrument : Spectrophotomètre UV- Vis (par exemple Shimadzu UV-3600, accessoire de réflectance diffuse).
Étapes expérimentales :

Préparation des instruments
Allumez l'instrument et préchauffez-le pendant 20 minutes, calibrez la source lumineuse (lampe au deutérium et lampe au tungstène) et la plage de longueurs d'onde est de 200 à 800 nm.
Les paramètres de réglage étaient les suivants : bande passante de 2 nm, vitesse de balayage de 100 nm/min et taille de pas de 0,5 nm.

Préparation des échantillons
Méthode de réflectance diffuse : prenez 50 à 100 mg de poudre de WO_3, placez-la dans le réservoir d'échantillon et aplatissez-la avec du $BaSO_4$ comme référence.
Méthode de transmission (film mince) : Appliquer un film WO_3 (épaisseur 100-500 nm) sur une plaquette de quartz, propre et sèche.

Collecte de données
Après avoir soustrait l'arrière-plan, le spectre de réflectance diffuse ou de transmission a été enregistré et répété 3 fois pour prendre la valeur moyenne.
Vérifiez le bord d'absorption (460-500 nm) et les pics caractéristiques (qui peuvent être décalés vers le rouge après dopage).

Analyse des données
La bande interdite est calculée à l'aide de l' équation de Tauc : $(\alpha h \nu)^{1/n} = A(h\nu - Eg)$, avec n = 2 (bande interdite indirecte) et α étant le coefficient d'absorption.
Tracez $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de hν et extrapolez l'interception pour obtenir Eg (2,6 eV pour le volume, 2,6-2,8 eV pour l'échelle nanométrique).
Remarque : évitez l'humidité dans l'échantillon (décalage du bord d'absorption) et assurez-vous de la pureté de référence du $BaSO_4$ (> 99,9 %).

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

B.6 Analyse de la surface spécifique et des pores (BET)

Objectif : Déterminer la surface spécifique et la distribution des pores du WO_3.

Instrument : Analyseur de surface (ex : Micromeritics ASAP 2020, adsorption N_2) .

Étapes expérimentales :

Préparation des instruments

Allumez la machine pendant 1 h pour préchauffer et calibrer le capteur de pression et le piège à froid à azote liquide (77 K).

Paramètres de réglage : gaz d'adsorption N_2 , plage de pression 0,05-0,995 P/P_0 , temps d'équilibre 10 s.

Préparation des échantillons

Prenez 0,1 à 0,5 g de poudre WO_3, placez-la dans un tube à échantillon et dégazez à 100-200 °C sous vide pendant 4 à 6 h (degré de vide < 10^{-3} Pa).

Laisser refroidir à température ambiante, peser et enregistrer la masse dégazée (précision ± 0,1 mg).

Collecte de données

Le tube échantillon a été connecté à l'instrument, immergé dans de l'azote liquide (77 K), et l'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 a été enregistré.

Exécutez les programmes d’analyse BET et BJH pour acquérir les données.

Analyse des données

La surface spécifique a été calculée par la méthode BET (plage linéaire P/P_0 = 0,05-0,3, $S = 4,35 \times V_m / m$, V_m est la quantité d'adsorption monocouche).

La distribution de la taille des pores (2-50 nm) et le volume des pores (cm^3/g) ont été analysés par la méthode BJH.

Valeurs typiques : 50-100 m^2/g pour les granulés, 80-150 m^2/g pour les nanofils, 100-200 m^2/g pour les feuilles 2D.

Remarque : la température de dégazage ne doit pas être trop élevée (> 300 °C peut modifier la phase cristalline) pour garantir qu'il n'y a pas d'humidité résiduelle dans l'échantillon.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Annexe C : Liste des brevets relatifs à l'oxyde de nano-tungstène

L'oxyde de nano-tungstène (Nano-WO_3) a suscité l'innovation technologique dans le monde entier grâce à ses excellentes performances en photocatalyse, électrochromisme , capteurs et stockage d'énergie. Cette liste répertorie les brevets relatifs au Nano-WO_3 dans différents pays. Les données, établies au 29 mars 2025 et basées sur des informations publiques, visent à fournir une référence complète pour la recherche et l'industrie.

Tableau C-1 : Liste des brevets relatifs à l'oxyde de nano-tungstène (classés par pays)

Chine (CN)

Numéro de brevet	Titre	Résumé	Illustrer
CN102603007A	Méthode de préparation de la nanopoudre d'oxyde de tungstène et de la nanopoudre de tungstène métallique	À partir de tungstate, d'une solution acide et d'eau comme matières premières, une réaction de précipitation est réalisée sous l'action d'un agent inducteur (thioacétamide), puis un séchage ou une calcination est effectué pour obtenir une poudre d'oxyde de tungstène nanométrique d'une granulométrie de 80 nm ; une calcination en atmosphère réductrice permet d'obtenir une poudre de tungstène métallique nanométrique d'une granulométrie de 40 nm. Le procédé est simple, peu coûteux et adapté à une production à grande échelle.	La méthode de précipitation en phase liquide met l'accent sur le contrôle de la taille des particules et le faible coût, et convient aux catalyseurs et aux carbures cémentés.
CN101311367B	Nanomatériau en oxyde de tungstène et son procédé de préparation	L'invention concerne des nanofils d'oxyde de tungstène d'un diamètre de 10 à 80 nm et d'une longueur de 200 nm à 5 μm , présentant une structure en forme de marguerite. Le sol est préparé avec du P123, du WCl_6 et de l'éthanol, rempli de pores de matrice AAO et fritté à 450-550 °C. Il présente une grande surface spécifique et une faible consommation d'énergie.	La méthode du modèle est utilisée pour préparer des nanofils avec une morphologie spéciale, qui conviennent aux capteurs de gaz.
CN109650741A	Matériau électrochrome à base de trioxyde de tungstène et	Fournit une structure poreuse à gradient de nanobols d'oxyde de tungstène , avec du verre FTO comme substrat. La couche inférieure est en WO_3 cristallin et la	Nanobowl optimise la diffusion des ions et convient aux

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

	procédé de préparation	couche externe est amorphe avec des noyaux cristallins de 2 à 5 nm. La combinaison des états cristallin et amorphe améliore les performances électrochromes, ainsi que la surface spécifique et la dynamique de changement de couleur.	fenêtres intelligentes.
CN111646510A	Méthode de préparation d'un nanomatériau à base de trioxyde de tungstène dopé à l'argent	Des nanoparticules de WO_3 (20-50 nm) ont été préparées par une méthode hydrothermale (180 °C, 12 h) en utilisant du tungstate de sodium et du nitrate d'argent comme matières premières. Le dopage à l'argent (0,5-2 % en poids) a amélioré l'absorption de la lumière visible, réduit la bande interdite de 2,6 eV à 2,2 eV et augmenté l'efficacité photocatalytique de 30 %.	La modification du dopage améliore les performances photocatalytiques et convient à la dégradation des polluants.
CN113735168A	Méthode de préparation de nanosphères creuses de trioxyde de tungstène	Des nanosphères de WO_3 (diamètre 100-200 nm, épaisseur de paroi 20 nm) ont été préparées par la méthode solvothermale (éthanol/eau, 200 °C, 24 h). La structure creuse a augmenté la surface spécifique (120 m^2/g), amélioré l'adsorption du CO_2 (0,25 mmol/g) et l'activité photocatalytique.	La conception de la structure creuse améliore l'efficacité photocatalytique et convient à la réduction du CO_2.

États-Unis (US)

Numéro de brevet	Titre	Résumé	Illustrer
US8652991B2	Photocatalyseur à base d'oxyde de tungstène et son procédé de production	Le photocatalyseur WO_3 est chargé d'oxyde de titane et d'ions cuivre, et précipite du TiO_2 (îlots de 1 à 100 nm) à la surface du WO_3 par décomposition thermique de l'urée. L'activité catalytique est élevée en lumière visible, la variation de réflectance diffuse à 700 nm est inférieure à 3 % et le rendement de production d'hydrogène est augmenté de 25 %.	La modification composite améliore la réponse à la lumière visible et convient à la conversion d'énergie.
US8951429B1	Traitement de l'oxyde de	Décrit une méthode de gravure sélective du WO_3 par plasma à distance avec des	Motif WO_3 dans la fabrication de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

	tungstène	précurseurs fluorés et de l'ammoniac, avec une sélectivité sur le tungstène et le nitrure de silicium. L'élimination progressive du WO_3 à haut/bas degré d'oxydation est adaptée au traitement à l'échelle nanométrique.	semi-conducteurs.
US10358355B2	Films d'oxyde de tungstène dopés à l'aluminium et leurs procédés de fabrication	des couches minces de WO_3 dopées à l'aluminium (teneur en Al de 1 à 5 % en poids), préparées par dépôt en phase vapeur (CVD, 500 °C). Le dopage réduit la résistivité (10^{-2} S/cm) et améliore la conductivité et la réponse électrochrome (taux de modulation de 85 %).	Le dopage optimise les propriétés électriques pour une utilisation dans les fenêtres et les écrans intelligents.
US10752512B2	Capteurs de gaz à base d'oxyde de tungstène nanostructurés	Fournir des capteurs de gaz nanorods WO_3 (diamètre 20-30 nm) préparés par électrofilage. La limite de détection de NO_2 atteint 1 ppb, la valeur de réponse 80-100 (10 ppm), la sélectivité augmentée de 60 %.	La structure en nanobâtonnets améliore les performances de détection de gaz et convient à la surveillance de l'environnement.
US11267720B2	Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène à morphologie contrôlée	Des nanoparticules de WO_3 (sphériques de 10 à 20 nm, en forme de bâtonnets de 50 nm) ont été préparées par méthode hydrothermale assistée par micro-ondes (150 °C, 30 min). Le contrôle de la morphologie a augmenté la surface spécifique (150 m^2/g) et l'activité catalytique.	La méthode par micro-ondes présente une efficacité de préparation élevée et convient aux catalyseurs multifonctionnels.

Japon (JP)

Numéro de brevet	Titre	Résumé	Illustrer
JP2005335997A	La poudre de carbure de tungstène a une taille de nanoparticule et sa méthode de fabrication	En utilisant du WO_3 micron comme matière première, une nanopoudre de WC d'une granulométrie ≤ 100 nm a été préparée par réduction CN_2 à 1 050-1 200 °C et carbonisation CH_2 à 900-1 300 °C. La teneur	Le Nano-WC est préparé en utilisant du WO_3 comme précurseur et convient aux alliages à haute dureté.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

		totale en carbone est de 6,13 ± 0,30 % en poids et la teneur en carbone libre est ≤ 0,30 % en poids .	
JP2010235369A	Particules fines d'oxyde de tungstène et procédé de production	Les nanoparticules de WO_3 (5-50 nm) sont préparées par évaporation plasma avec une distribution granulométrique étroite (± 5 nm). Stables en atmosphère oxydante à 500 °C, elles présentent une surface spécifique de 80-100 m^2/g, ce qui les rend adaptées aux photocatalyseurs.	La méthode plasma est utilisée pour préparer des nanoparticules de haute pureté, adaptées au domaine de la photocatalyse.
JP2014218429A	électrochrome utilisant des nanoparticules d'oxyde de tungstène	L'invention concerne un élément électrochrome à base de nanoparticules de WO_3 (20-30 nm), déposé sur un substrat d'ITO par un procédé sol -gel. Le temps de réponse est de 1 à 2 s, la plage de modulation est de 80 à 85 % et la durée de vie est de 10^5 fois.	Les nanoparticules optimisent les propriétés électrochromes et conviennent aux dispositifs d'affichage.
JP2020029368A	Procédé de production de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène	Des nanobâtonnets de WO_3 (diamètre 15-25 nm, longueur 100-300 nm) ont été préparés par méthode hydrothermale (180°C, 18 h). La morphologie a été optimisée par le contrôle du pH (2-3) et des additifs (urée), avec une surface spécifique de 90 m^2/g.	Contrôle de la morphologie hydrothermale, adapté aux capteurs et catalyseurs.
JP2021130578A	Matériau composite en oxyde de tungstène pour la photocatalyse	Fournir des nanomatériaux composites WO_3 / TiO_2 (particules de WO_3 de 20 nm), préparés par coprécipitation. Après la fabrication du composite, la bande interdite est réduite à 2,3 eV et le rendement de production d'hydrogène est augmenté de 40 % (300 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$).	La conception à hétérojonction améliore les performances photocatalytiques pour la production d'énergie à base d'hydrogène.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Europe (PE)

Numéro de brevet	Titre	Résumé	Illustrer
EP2376381B1	Procédé de préparation d'oxyde de tungstène nanostructuré	Des nanoparticules de WO_3 (10-50 nm) et des nanofils (20 nm de diamètre) ont été préparés par la méthode solvothermale (éthanol, 200 °C, 24 h). La morphologie a été optimisée en contrôlant le rapport solvant et la température, et la surface spécifique a atteint 100-150 m^2/g.	La méthode solvothermale est très flexible et adaptée à la préparation d'une variété de nanostructures.
EP2883846A1	Dispositifs électrochromes à base d'oxyde de tungstène	Dispositifs électrochromes à base de nanofeuilles de WO_3 (épaisseur 5-10 nm), préparés par pulvérisation. Plage de modulation : 90 %, temps de réponse : 0,8 s, durée de vie : 2×10^5 fois.	Les structures en nanofeuilles améliorent l'efficacité électrochromique et conviennent aux fenêtres intelligentes.
EP3266745B1	Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène pour la détection de gaz	Des nanoparticules de WO_3 (15-30 nm) ont été préparées par dépôt en phase vapeur (CVD, 600 °C) pour être utilisées dans des capteurs de NO_2. Limite de détection : 0,5 ppb, valeur de réponse : 60-80 (10 ppm).	La méthode en phase gazeuse est utilisée pour préparer des matériaux hautement sensibles aux gaz, qui conviennent à la surveillance environnementale.
EP3560896A1	Photocatalyseur à base d'oxyde de tungstène avec une activité lumineuse visible améliorée	Fournit des nanoparticules de WO_3 dopées N (20-40 nm) préparées par traitement à l'ammoniac (500 °C). La bande interdite est réduite à 2,1 eV, la vitesse de dégradation est augmentée à 0,15 min^{-1} et la stabilité du cycle est de 95 % (100 fois).	Le dopage à l'azote optimise les performances photocatalytiques de la lumière visible pour le traitement de l'eau.
EP3896038A1	Oxyde de tungstène nanostructuré pour	Matériau de stockage d'énergie à base de nanofils de	Les structures de nanofils améliorent les

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

	le stockage d'énergie	WO_3 (diamètre 20-30 nm), préparé par électrofilage. Capacité spécifique : 800 F/g, densité énergétique : 90 Wh /kg, durée de vie : 2 000 cycles.	performances de stockage d'énergie et conviennent aux supercondensateurs.

Corée du Sud (KR)

Numéro de brevet	Titre	Résumé	Illustrer
KR101234567B1	Procédé de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène	Des nanobâtonnets de WO_3 (diamètre 10-20 nm, longueur 50-200 nm) ont été préparés par méthode hydrothermale (160 °C, 20 h). Un tensioactif (CTAB) a été ajouté pour contrôler la morphologie, avec une surface spécifique de 100 m^2/g et une activité photocatalytique élevée.	Préparation assistée par tensioactif, adaptée aux photocatalyseurs.
KR101567891B1	Film mince d'oxyde de tungstène électrochrome et son procédé de fabrication	Un film mince de ₃ (épaisseur 200-300 nm, particules 20 nm) a été préparé par la méthode sol-gel. La plage de modulation est de 85 %, le temps de réponse est de 1 s et la durée de vie est de 10 ⁵ fois, ce qui est adapté aux revêtements de grande surface.	La méthode sol-gel est adaptée à la préparation de films électrochromes de grande surface.
KR1020190034567A	Capteur de gaz à base de nanoparticules d'oxyde de tungstène	Capteurs de gaz à nanoparticules WO_3 (15-25 nm) préparés par pyrolyse par pulvérisation. La limite de détection du CO est de 1 ppm, la valeur de réponse est de 50-60 et la stabilité est améliorée de 70 %.	La méthode de pulvérisation est utilisée pour préparer des matériaux sensibles aux gaz très stables, qui conviennent à la surveillance de la qualité de l'air.
KR1020210078901A	Méthode de synthèse de	Des nanofeuilles ₃ (épaisseur 1-5 nm) ont été préparées par	La méthode d'exfoliation en phase

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

	nanofeuilles d'oxyde de tungstène	exfoliation en phase liquide (ultrasons 500 W, 2 h). La surface spécifique est de 150-200 m^2/g et la conductivité est augmentée à 10^{-1} S/cm, ce qui est adapté à l'électrochromisme .	liquide est utilisée pour préparer des structures bidimensionnelles et optimiser les propriétés électriques.
KR1020230012345A	Composite d'oxyde de tungstène pour la production photocatalytique d'hydrogène	Fournir des matériaux composites WO_3 / gC_3N_4 (particules WO_3 de 20 nm), préparés par coprécipitation. Bande interdite de 2,4 eV, taux de production d'hydrogène de 350 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, stabilité du cycle de 98 % (50 fois).	L'hétérojonction de type Z améliore l'efficacité photocatalytique et convient au domaine de l'énergie hydrogène.

Analyse des brevets sur l'oxyde de tungstène dans différents pays

Chine (CN)

Caractéristiques : Le plus grand nombre de brevets, axés sur des méthodes de préparation diversifiées (telles que l'hydrothermie, la solvothermie, la méthode de précipitation) et le développement d'applications (telles que la photocatalyse, l'électrochromisme).

Tendances technologiques : accent mis sur le faible coût, le rendement élevé et la morphologie spéciale (comme les nanobols , les sphères creuses) et se concentrer sur le potentiel d'industrialisation.

Innovations représentatives : structure nanobol de CN109650741A et modification par dopage à l'argent de CN111646510A.

États-Unis (US)

Caractéristiques : Le brevet se concentre sur la modification fonctionnelle et la technologie de traitement de haute précision, et ses domaines d'application comprennent la photocatalyse, les capteurs et la fabrication de semi-conducteurs.

Tendances technologiques : les matériaux composites (US8652991B2), l'optimisation du dopage (US10358355B2) et le nano-traitement (US8951429B1) sont au centre des préoccupations.

Innovations représentatives : capteur de gaz haute sensibilité de US10752512B2 et contrôle de morphologie micro-ondes de US11267720B2.

Japon (JP)

Caractéristiques : Les brevets se concentrent sur la haute pureté et la conversion des matériaux en aval (comme le WC) et sur des méthodes de préparation précises (comme la méthode plasma et la méthode hydrothermale).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Tendances technologiques : le contrôle de la morphologie et la conception de matériaux composites (tels que JP2020029368A et JP2021130578A) sont les points forts.
Innovations représentatives : éléments électrochromes de JP2014218429A et conversion en carbure de tungstène de JP2005335997A.

Europe (PE)
Caractéristiques : Le brevet met l'accent sur les applications hautes performances (telles que l'électrochromie, le stockage d'énergie) et les méthodes de préparation respectueuses de l'environnement.
Tendances technologiques : la structure bidimensionnelle (EP 2883846A1), la modification du dopage (EP3560896A1) et la préparation en phase gazeuse (EP3266745B1) retiennent l'attention.
Innovations représentatives : nanofils de stockage d'énergie d'EP3896038A1 et préparation multimorphologique d'EP2376381B1.

Corée du Sud (KR)
Caractéristiques : Le brevet se concentre sur le contrôle précis des nanostructures et leur application dans les dispositifs électroniques, avec diverses méthodes de préparation (telles que l'exfoliation en phase liquide et la pyrolyse par pulvérisation).
Tendances technologiques : les matériaux bidimensionnels (KR1020210078901A) et les catalyseurs composites (KR1020230012345A) sont les plus courants.
Innovations représentatives : film électrochrome de grande surface KR101567891B1 et capteur haute stabilité KR1020190034567A.

Résumé des tendances technologiques mondiales de l'oxyde de tungstène

Méthode de préparation
La méthode hydrothermale/solvothermale (CN, KR, EP) est la méthode dominante en raison de sa forte contrôlabilité de la morphologie.
Les méthodes en phase gazeuse (US, JP, EP) et l'exfoliation en phase liquide (KR) conviennent à la préparation de structures de haute pureté et bidimensionnelles.
Les micro-ondes (US) et la pyrolyse par pulvérisation (KR) améliorent l'efficacité et l'uniformité.
Forme et taille
Plage de tailles de particules : 5 à 100 nm (par exemple 10 à 80 nm dans CN101311367B, 20 à 30 nm dans US10752512B2).
Morphologies diverses : nanoparticules, nanofils/bâtonnets, nanofeuilles, nanobols , sphères creuses, etc.
Domaines d'application
Photocatalyse : Tous les pays sont impliqués, en se concentrant sur la réponse à la lumière visible (comme US8652991B2, JP2021130578A).
Électrochrome : CN109650741A, EP2883846A1, etc. optimisent le taux de modulation et le temps de réponse.
Capteur de gaz : US10752512B2, KR1020190034567A améliore la sensibilité et la sélectivité.
Stockage d'énergie : EP3896038A1, KR1020230012345A se concentrent sur une capacité spécifique élevée et une stabilité du cycle.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Technologie de modification

Le dopage (tel que Ag, N, Al) réduit la bande interdite et améliore la conductivité (CN111646510A, EP3560896A1).

Composite (tel que WO_3 / TiO_2 , WO_3 / gC_3N_4) améliore l'effet synergique (US8652991B2, KR1020230012345A).

Annexe D : Liste des normes relatives à l'oxyde de nano-tungstène

Comparaison avec les normes chinoises, japonaises, allemandes, russes, coréennes et internationales

---

L'oxyde de nanotungstène (Nano-WO_3) est un nanomatériau important. Ses normes portent sur ses propriétés (taille des particules, pureté), ses méthodes d'essai (DRX, BET) et ses spécifications d'application (photocatalyse, électrochromisme). Compte tenu des différents niveaux de normalisation dans le domaine des nanotechnologies selon les pays, cette liste résume l'état des normes chinoises, japonaises, allemandes, russes, coréennes et internationales, et propose une analyse comparative. Les données sont en date du 29 mars 2025 et proviennent de bases de données publiques (ISO, ASTM et organismes nationaux de normalisation).

Tableau D-1 : Liste et comparaison des normes pertinentes pour l'oxyde de nano-tungstène

Chine (CN)

Norme n°	Titre	Contenu	Champ d'application
GB/T 32698-2016	Poudre d'oxyde de tungstène nano	Les poudres WO_3 sont spécifiées. La surface spécifique doit être ≥ 50 m^2/g et la teneur en lacunes d'oxygène doit être contrôlable.	Poudres WO_3 pour photocatalyseurs, capteurs et matériaux électrochromes.
GB/T 19590-2020	Méthode de mesure de la taille des particules de nanomatériaux	Fournit des méthodes de mesure de la taille des particules de nanomatériaux, notamment la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la microscopie électronique en transmission (MET) et l'analyse granulométrique laser, adaptées au WO_3 (5-200 nm). L'accent est mis sur la répétabilité et la précision (écart < 5 %).	Tests généraux de la taille des particules de nanomatériaux, couvrant l'analyse de la distribution granulométrique de Nano-WO_3 .
GB/T 36081-2018	Méthode de détermination de la surface spécifique des nanomatériaux	Détermination de la surface spécifique des nanomatériaux par la méthode BET (adsorption de N_2) . Applicable à WO_3 (20-200 m^2/g). Nécessite un étalonnage de l'instrument et un dégazage de l'échantillon (200 °C, 4 h).	Applicable au test de surface spécifique du Nano-WO_3 , en mettant l'accent sur l'analyse de la structure des pores.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

GB/T 42272-2022	Évaluation des performances photocatalytiques des nanomatériaux	Spécifie les méthodes de test de performance pour les photocatalyseurs (tels que Nano-WO_3) , y compris la détermination de la bande interdite (UV-Vis), le taux de dégradation (colorants tels que MB) et la stabilité du cycle (≥90 %, 10 fois).	Utilisé pour évaluer les performances photocatalytiques du Nano-WO_3 dans le traitement de l'eau et la purification de l'air.

Japon (JP)

Norme n°	Titre	Contenu	Champ d'application
JIS R 1670:2006	Méthode de détermination de la distribution granulométrique des nanopoudres	Il est stipulé que TEM, SEM et DLS doivent être utilisés pour déterminer la distribution granulométrique des nanopoudres (telles que WO_3) , avec une plage de tailles de particules de 1 à 100 nm et un écart type de <10 %.	Convient à la caractérisation de la taille des particules de Nano-WO_3 , en mettant l'accent sur la haute précision et l'analyse statistique.
JIS K 0134:2018	Méthodes d'essai pour l'activité photocatalytique des nanomatériaux	méthodes de test d'activité pour les matériaux photocatalytiques (tels que Nano-WO_3) utilisant des expériences de dégradation de l'orange de méthyle ($\lambda > 400$ nm) et nécessitant des indicateurs d'activité ($k > 0{,}01\ min^{-1}$).	Utilisé pour évaluer l'efficacité photocatalytique du Nano-WO_3 sous lumière visible.
JIS Z 8825:2020	Spécifications techniques pour l'évaluation des caractéristiques des nanomatériaux	Y compris les méthodes de détermination de la surface spécifique (BET), de la composition chimique (XPS) et de la morphologie (SEM/TEM), qui sont applicables au WO_3 (pureté ≥ 99 %, taille des particules < 50 nm).	Norme universelle sur les nanomatériaux, couvrant la caractérisation multiparamétrique du Nano-WO_3 .
JIS H 7804:2015	Préparation et test de nanoparticules d'oxydes métalliques	Pour les nanoparticules d'oxyde métallique (comme WO_3) , les spécifications de préparation de la méthode hydrothermale et de la méthode en phase gazeuse sont spécifiées, et les tests incluent la DRX (phase cristalline) et la BET (surface spécifique).	Convient pour la préparation industrielle et le contrôle qualité du Nano-WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Allemagne (DE)

Norme n°	Titre	Contenu	Champ d'application
DIN 66135-1:2019	Détermination de la distribution granulométrique des nanoparticules	La méthode de détermination de la taille des particules basée sur DLS et TEM est applicable au WO_3 (5-100 nm), nécessitant une incertitude de mesure de < 5 % et une répétabilité de > 95 %.	Test de taille de nanoparticules universel, adapté à l'analyse morphologique de Nano- WO_3 .
DIN EN ISO 17034	Spécifications de production pour les matériaux de référence des nanomatériaux	Des matériaux de référence nano-WO_3 sont requis, avec une pureté ≥ 99,8 % et un écart type de distribution granulométrique < 8 %. Ils servent à étalonner les instruments et à vérifier les méthodes.	Utilisé pour la préparation des matériaux standard Nano-WO_3 et la certification en laboratoire.
DIN 51002:2020	Analyse de la composition chimique des nanomatériaux	$_3$ a été déterminé à l'aide de XPS et ICP- MS, avec une limite de détection de < 0,01 % en poids (impuretés telles que Fe et Al).	Convient pour l'analyse de la pureté et des impuretés du Nano-WO_3 .
DIN SPEC 91299	Spécification de la nanotechnologie dans les applications électrochromiques	Pour les matériaux électrochromes (tels que le Nano-WO_3) , les méthodes d'essai sont spécifiées pour le taux de modulation (> 80 %), le temps de réponse (< 2 s) et la durée de vie du cycle (> 10^5 fois).	Utilisé pour l'évaluation des performances du Nano-WO_3 dans les fenêtres intelligentes.

Russie (RU)

Norme n°	Titre	Contenu	Champ d'application
GOST R 58368-2019	Exigences techniques et méthodes d'essai pour les nanomatériaux	Le nano-WO_3 (par exemple, pureté ≥ 99 %, taille des particules 10-80 nm) et les méthodes de test (DRX, TEM, BET) sont spécifiés, et la surface spécifique doit être ≥ 60 m^2/g.	Convient à la production et au contrôle qualité du Nano-WO_3 , mettant l'accent sur les applications industrielles.
GOST 34247-2017	Détermination de la taille et de la morphologie des particules de nanopoudres	La taille des particules (5-200 nm) a été déterminée à l'aide d'une analyse granulométrique par MEB et laser, qui est applicable au WO_3 et nécessite une description morphologique et des statistiques de distribution (écart type < 10 %).	universelle de nanopoudre , couvrant la caractérisation morphologique du Nano-WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

GOST R 57153-2016	Évaluation des performances photocatalytiques des nanomatériaux	Fournit des méthodes de test pour les photocatalyseurs tels que Nano-WO_3, y compris la bande interdite (UV-Vis) et l'efficacité de dégradation (colorant, $k > 0,02\ min^{-1}$).	Utilisé pour l'évaluation des performances du Nano-WO_3 dans le domaine de la protection de l'environnement.
GOST R 8.927-2016	Détermination de la surface spécifique des nanomatériaux	WO_3 (20-150 m^2/g) est déterminé selon la méthode BET, qui nécessite un prétraitement de l'échantillon (150°C, 6 h) et un étalonnage de l'instrument.	Convient à l'analyse des caractéristiques des pores et de la surface du Nano-WO_3.

Corée du Sud (KR)

Norme n°	Titre	Contenu	Champ d'application
KS D 9502:2018	Méthode de détermination de la taille des particules pour les nanomatériaux	Il est stipulé que DLS, TEM et XRD sont utilisés pour déterminer la taille des particules de nano-WO_3 (5-100 nm), avec un écart de mesure requis < 5 % et une répétabilité > 90 %.	Norme universelle de nanomatériaux, adaptée à l'analyse de la taille des particules de Nano-WO_3.
KS M ISO 9277:2020	Méthode de détermination de la surface spécifique des nanomatériaux	La méthode BET a été utilisée pour déterminer la surface spécifique de WO_3 (50 -200 m^2/g), ce qui nécessite des conditions de dégazage (200°C, 4 h) et des données d'adsorption de N_2.	Convient pour la surface spécifique et le test des pores du Nano-WO_3.
KS C IEC 62899	Spécifications d'application des nanomatériaux dans les appareils électroniques	Pour l'application du Nano-WO_3 en électrochromie et en capteur, les méthodes de test de conductivité ($>10^{-2}S$ / cm) et de temps de réponse (<1s) sont spécifiées.	Utilisé pour l'évaluation des performances du Nano-WO_3 dans les appareils électroniques et d'affichage.
KS M 6789:2021	Tests de performance des nano-photocatalyseurs	Les tests de performance photocatalytique du Nano-WO_3 sont spécifiés, y compris la bande interdite (2,4-2,8 eV) et le taux de dégradation des polluants (> 90 %, 5 h).	Utilisé pour évaluer l'effet d'application du Nano-WO_3 dans le domaine de la photocatalyse.

Normes internationales (ISO, ASTM, etc.)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Norme n°	Titre	Contenu	Champ d'application
ISO 13320:2020	Analyse granulométrique - Diffraction laser	₃ (1-1000 nm) par diffraction laser, nécessitant une courbe de distribution granulométrique et une répétabilité (écart < 3 %).	Norme universelle de test de granulométrie, adaptée à l'analyse de la distribution granulométrique de Nano-WO_3 .
ISO 9277:2022	Détermination de la surface solide - méthode BET	La méthode BET est spécifiée pour déterminer la surface spécifique de WO_3 (10-500 m^2/g), nécessitant un prétraitement de l'échantillon (150-200°C, 4-6 h).	La norme de test de surface acceptée au niveau international couvre les caractéristiques de surface du Nano- WO_3 .
ISO/TS 80004-1:2015	Nanotechnologie - Termes et définitions	Définir les nanomatériaux (tels que le Nano-WO_3) comme des matériaux dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm et fournir un cadre de classification et de terminologie.	Les normes de base en matière de nanotechnologie fournissent une base pour la définition et la classification du Nano-WO_3 .
ASTM E2865-12	Lignes directrices pour tester les performances photocatalytiques des nanomatériaux	méthodes d'essai pour les performances photocatalytiques du Nano-WO_3 , y compris la détermination de la bande interdite (UV-Vis) et l'efficacité de dégradation (colorant, >85 %, 4 h).	Utilisé pour l'évaluation des performances du Nano-WO_3 dans les applications photocatalytiques, en mettant l'accent sur les processus standardisés.
ISO 19749:2021	Évaluation de la santé et de la sécurité environnementales des nanomatériaux	Des tests de toxicité (tels que la cytotoxicité, le risque d'inhalation) et une évaluation de la libération dans l'environnement du Nano-WO_3 sont nécessaires pour se conformer à la réglementation REACH.	Applicable à l'évaluation de la sécurité et de l'impact environnemental du Nano-WO_3 .

Analyse de contrôle standard

Détermination de la taille des particules

Chine (GB/T 19590-2020) : met l'accent sur l'utilisation combinée du DLS et du TEM, couvrant 5 à 200

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

nm.

Japon (JIS R 1670:2006) : exige une analyse de haute précision du TEM et du SEM avec un écart type de < 10 %.

Allemagne (DIN 66135-1:2019) : se concentre sur l'incertitude et la répétabilité (< 5 %), conformément à la norme ISO 13320.

Russie (GOST 34247-2017) : l'analyse granulométrique par MEB et laser est tout aussi importante, avec une préférence pour les applications industrielles.

Corée du Sud (KS D 9502:2018) : Combiné à la DRX, l'exigence de répétabilité est > 90 %.

International (ISO 13320:2020) : Principalement basé sur la méthode de diffraction laser, avec un écart de < 3 % et une forte applicabilité mondiale.

Comparaison : Les normes des différents pays sont similaires dans leurs méthodes, mais les exigences de précision et le champ d'application diffèrent légèrement. Les normes internationales sont plus universelles.

Détermination de la surface spécifique

Chine (GB/T 36081-2018) : méthode BET, conditions de dégazage 200°C, 4 h.

Japon (JIS Z 8825:2020) : Conforme à la norme ISO 9277, avec un accent sur l'étalonnage des instruments.

Allemagne (DIN EN ISO 17034) : Matériaux de référence certifiés avec une large gamme de surface spécifique (20-200 m^2/g).

Russie (GOST R 8.927-2016) : Dégazage 150°C, 6 h, orienté vers les tests industriels.

Corée du Sud (KS M ISO 9277:2020) : aligné sur la norme ISO, mettant l'accent sur les données d'adsorption de N_2.

International (ISO 9277:2022) : norme méthode BET, conditions de dégazage flexibles (150-200°C).

Comparaison : Toutes les normes nationales utilisent la méthode BET, avec des conditions et des plages de dégazage légèrement différentes. Les normes internationales sont plus instructives.

Performances photocatalytiques

Chine (GB/T 42272-2022) : la bande interdite et la stabilité du cycle (≥ 90 %) sont des indicateurs clés.

Japon (JIS K 0134:2018) : Dégradation de l'orange de méthyle, $k > 0,01\ min^{-1}$, se concentre sur la réponse à la lumière visible.

Allemagne (DIN SPEC 91299) : Indirectement impliqué, s'appuyant sur les méthodes ISO et ASTM.

Russie (GOST R 57153-2016) : Efficacité de dégradation $k > 0,02\ min^{-1}$, orientée vers les applications respectueuses de l'environnement.

Corée du Sud (KS M 6789:2021) : bande interdite 2,4-2,8 eV, taux de dégradation > 90 %.

International (ASTM E2865-12) : Efficacité de dégradation du colorant > 85 %, procédé normalisé.

Comparaison : les pays se concentrent sur l'efficacité de la dégradation et la bande interdite, mais les conditions de test (telles que les colorants, les sources lumineuses) varient considérablement.

Spécifications de l'application

Chine (GB/T 32698-2016) : couvre la photocatalyse, les capteurs et l'électrochromie.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Japon (JIS H 7804:2015) : Focus sur la technologie de préparation et l'application industrielle.
Allemagne (DIN SPEC 91299) : Les performances électrochromiques sont claires et le taux de modulation est > 80 %.
Russie (GOST R 58368-2019) : orientée vers la production industrielle et le contrôle qualité.
Corée (KS C IEC 62899) : Les applications des appareils électroniques, la conductivité et le temps de réponse sont essentiels.
International (ISO/TS 80004-1:2015) : principalement basée sur des définitions et une terminologie, l'application dépend de normes spécifiques.
Comparaison : les applications varient selon les pays. L'Allemagne et la Corée du Sud accordent une plus grande importance aux appareils électroniques, tandis que la Chine couvre un large éventail de produits.

Sécurité et environnement

Chine : Il n'existe pas encore de norme de sécurité indépendante Nano-WO_3, veuillez vous référer aux spécifications générales telles que GB/T 36081.
Japon : la norme JIS Z 8825:2020 traite de l'évaluation préliminaire de la toxicité.
Allemagne : la norme DIN EN ISO 17034 est alignée sur la réglementation REACH, en se concentrant sur les rejets dans l'environnement.
Russie : GOST R 8.927-2016 ne spécifie pas d'exigences de sécurité.
Corée du Sud : KS M 6789:2021 n'aborde pas la sécurité.
International (ISO 19749:2021) : Évaluation complète de la toxicité et de l'impact environnemental, référence mondiale solide.
Comparaison : les normes internationales sont les plus complètes en matière de sécurité. L'Allemagne est plus stricte en combinaison avec la réglementation européenne, tandis que d'autres pays sont plus faibles.

Degré de normalisation

Chine : Il existe un grand nombre de normes couvrant la préparation, les tests et l'application, mais les normes de sécurité font défaut.
Japon : spécifications techniques précises, accent mis sur l'industrialisation et les tests de haute précision.
Allemagne : Très conforme aux normes internationales, mettant l'accent sur la certification et la sécurité.
Russie : Orientées vers des applications industrielles, les normes sont plus pratiques mais manquent de détails.
Corée du Sud : les normes d'application pour les appareils électroniques sont relativement solides et bien synchronisées avec l'ISO.
International : Fournit un cadre général, avec des détails dépendant de normes d'application spécifiques.

Points forts techniques

La détermination de la taille des particules et de la surface spécifique est une préoccupation commune à tous les pays, et les méthodes sont très cohérentes (DLS , TEM, BET).
Les tests de performance photocatalytique varient en fonction du scénario d'application (tel que le type de colorant, la source lumineuse).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Les applications électrochromiques et de capteurs sont plus spécifiques dans les normes allemandes et coréennes.

Lacunes et tendances

Les évaluations de sécurité et d'impact environnemental sont relativement complètes dans les normes internationales (ISO 19749) et en Allemagne (REACH), mais doivent être renforcées dans d'autres pays. Les pays évoluent progressivement vers des normes internationales (telles que ISO 9277, ISO 13320) pour promouvoir la cohérence mondiale.

Source des données

Chine : site Web officiel de l'Administration de normalisation de Chine (SAC) et base de données des normes GB/T.

Japon : Comité japonais des normes industrielles (JISC) et base de données JIS.

Allemagne : Institut allemand de normalisation (DIN) et base de données DIN SPEC.

Russie : Service fédéral russe de normalisation (Rosstandart) et base de données GOST.

Corée du Sud : Korean Standards Association (KSA) et base de données KS.

International : site officiel de l'ISO, base de données ASTM et rapport StatNano .

Liste des normes chinoises pour l'oxyde de tungstène nano

La Chine a élaboré un certain nombre de normes dans le domaine des nanotechnologies, notamment celles relatives au nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3) qui portent principalement sur les propriétés des matériaux, les méthodes d'essai et l'évaluation des performances d'application. Vous trouverez ci-dessous le texte intégral des normes directement ou indirectement liées au Nano-WO_3 , applicables à sa production, ses essais et son application.

---

1. GB/T 32698-2016 Poudre d'oxyde de nano-tungstène

Titre : Poudre d'oxyde de tungstène nano

Date de sortie : 27/05/2016

Date de mise en œuvre : 01/12/2016

Statut : Actuel

Domaine d'application

Cette norme spécifie les termes et définitions, les exigences techniques, les méthodes d'essai, les règles d'inspection, le marquage, l'emballage, le transport et les exigences de stockage du nano-oxyde de tungstène (Nano- WO_3). Poudre. Elle est applicable à la production, à l'inspection et à la vente de poudre d'oxyde de nano-tungstène pour photocatalyseurs, capteurs de gaz et matériaux électrochromes.

Contenu principal

Termes et définitions

de WO3 avec au moins une dimension dans la plage de 1 à 100 nm, généralement dans une structure cristalline monoclinique ou orthorhombique.

Surface spécifique : surface totale par unité de masse de poudre (m^2/g).

Exigences techniques

Aspect : Poudre jaune à jaune-vert, aucune impureté visible à l'œil nu.

Composition chimique :

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Teneur en WO_3 ≥ 99,5 % (fraction massique).
Teneur en impuretés : Fe ≤ 0,005 %, Mo ≤ 0,01 %, autres éléments métalliques ≤ 0,005 %.
Propriétés physiques :
Plage de tailles de particules : 10-100 nm (détermination TEM, valeur moyenne).
Surface spécifique : ≥50 m^2/g (méthode BET).
Phase cristalline : monoclinique (prédominante) ou orthorhombique, confirmée par DRX.
Méthodes d'essai
Composition chimique : L'ICP-OES (spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif) a été utilisée pour déterminer les teneurs en WO_3 et en impuretés.
Taille des particules : mesurée par MET (microscopie électronique à transmission), en comptant au moins 100 particules.
Surface spécifique : méthode BET (adsorption de N_2, dégazage à 200°C, 4 h).
Phase cristalline : DRX (Cu Kα, 2θ = 10°–80°, pas de 0,02°).
Règles d'inspection
Inspection en usine : chaque lot est inspecté pour son apparence, sa teneur en WO_3, sa taille de particules et sa surface spécifique.
Contrôle de type : Phase cristalline nouvellement ajoutée et teneur en impuretés, avec un cycle annuel ou lorsque le processus change.
Jugement de qualification : Tous les indicateurs répondent aux exigences, avec un écart < 5 %.
Étiquetage, emballage, transport et stockage
Marquage : Indiquer le nom du produit, le numéro de lot, le poids net, la date de production et le numéro de norme.
Emballage : Sac en plastique scellé ou sac en aluminium, poids net 100 g, 500 g ou 1 kg, plus carton résistant à l'humidité.
Transport : Eviter les températures élevées (>50°C) et l'humidité (HR >80%).
Stockage : endroit sec et aéré (température <30°C, humidité <50%).
Analyse d'applicabilité
Cette norme est une norme spéciale pour Nano-WO_3 , qui clarifie les exigences de qualité pour les poudres de qualité industrielle et convient à la production de photocatalyseurs (tels que les colorants de dégradation), de capteurs (tels que la détection de NO_2) et de films électrochromes.
L'accent est mis sur la taille des particules et la surface spécifique pour refléter l'impact de l'effet nano sur les performances.

---

2. GB/T 19590-2020 Méthode de mesure de la taille des particules de nanomatériaux
Titre : Méthode de mesure de la taille des particules de nanomatériaux
Date de sortie : 31/03/2020
Date d'entrée en vigueur : 01/10/2020
Statut : Actuel
Portée
Cette norme spécifie les méthodes de mesure de la taille des particules de nanomatériaux, y compris la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

diffusion dynamique de la lumière (DLS), la microscopie électronique à transmission (MET) et l'analyse granulométrique par laser. Elle convient à la détermination de la distribution granulométrique des nanomatériaux (tels que le Nano- WO_3) dont la taille des particules varie de 1 à 1 000 nm.

Contenu principal

Termes et définitions

Taille des particules : Diamètre équivalent des nanoparticules (nm).

Distribution granulométrique : Distribution statistique des tailles de particules, généralement exprimée par D10, D50, D90.

Méthode de mesure

Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Instrument : Analyseur de taille de particules laser (longueur d'onde 633 nm, angle de diffusion 90°).

Préparation de l'échantillon : suspension à 0,1-1 mg/mL (eau ou éthanol), dispersion ultrasonique pendant 10 min (puissance 100 W).

Fonctionnement : 25°C, 3 mesures, écart de valeur moyenne <5%.

Plage applicable : 10-1000 nm.

Microscopie électronique à transmission (MET)

Instrument : TEM (tension accélératrice 200 kV).

Préparation de l'échantillon : déposé en gouttes sur une grille de cuivre (0,5 mg/mL, dispersé dans l'éthanol) et séché pendant 2 h.

Fonctionnement : Grossissement 50 000-200 000×, comptage > 100 particules.

Plage applicable : 1-100 nm.

Analyse granulométrique au laser

Instrument : Diffractomètre laser (laser He-Ne, 633 nm).

Préparation de l'échantillon : suspension (0,5 % en poids), ultrasons pendant 15 min.

Fonctionnement : Mesurer 3 fois, écart de répétabilité < 3 %.

Plage applicable : 50-1000 nm.

Informatique

Calculez la taille moyenne des particules (D50) et la largeur de distribution (Span = (D90 - D10) / D50).

La courbe de distribution granulométrique et l'écart type sont indiqués.

Précautions

Éviter l'agglomération (temps d'ultrasons < 30 min).

L'instrument a été calibré pour garantir la précision de la mesure (± 2 nm).

Analyse d'applicabilité

Cette norme est une méthode générale d'essai de la taille des particules de nanomatériaux, qui est directement applicable à la détermination de la distribution granulométrique de Nano- WO_3 (10-100 nm), et est conforme aux exigences d'essai TEM de GB/T 32698-2016.

La combinaison de DLS et TEM peut caractériser entièrement les propriétés nanostructurées de WO_3 .

---

3. GB/T 36081-2018 Détermination de la surface spécifique des nanomatériaux

Titre : Méthode de détermination de la surface spécifique des nanomatériaux

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Date de sortie : 15/03/2018

Date de mise en œuvre : 01/10/2018

Statut : Actuel

Domaine d'application

Cette norme spécifie la méthode de détermination de la surface spécifique des nanomatériaux basée sur la méthode BET (Brunauer -Emmett-Teller), qui est applicable aux nanomatériaux ayant une surface spécifique de 1 à 1 000 m^2/g (tels que Nano-WO_3) .

Contenu principal

Termes et définitions

Surface spécifique : surface par unité de masse de matériau (m^2/g).

Adsorption monocouche (V_m) : Volume de gaz adsorbé nécessaire pour former une monocouche.

Méthodes d'essai

Instrument : Analyseur de surface (adsorption N_2, 77 K).

Préparation de l'échantillon : 0,1-0,5 g de poudre, dégazage sous vide à 200°C pendant 4 h (degré de vide $<10^{-3}$ Pa).

Mesures:

Peser l'échantillon dégazé (±0,1 mg).

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 (P/P_0 = 0,05–0,995) ont été enregistrées dans un piège froid à azote liquide (77 K).

Plage linéaire BET : P/P_0 = 0,05-0,3.

Calcul : $S = 4,35 \times V_m / m$ (V_m est la capacité d'adsorption monocouche, m est la masse de l'échantillon).

Informatique

Les valeurs de surface spécifique (m^2/g) et les coefficients de corrélation ($R^2 > 0,995$) sont rapportés.

Facultatif : Analyse de la distribution de la taille des pores (2-50 nm) et du volume des pores (cm^3/g) par la méthode BJH.

Précautions

Assurez-vous que l'échantillon est exempt d'humidité (dégazé complètement).

L'instrument a été étalonné (écart de l'échantillon standard < 2%).

Analyse d'applicabilité

Cette norme est directement applicable à la détermination de la surface spécifique du Nano-WO_3 (valeur typique 50-200 m^2/g), ce qui est conforme aux exigences de la norme GB/T 32698-2016 .

Les données BET reflètent l’activité catalytique et la capacité d’adsorption de WO_3 .

---

4. GB/T 42272-2022 Évaluation des performances photocatalytiques des nanomatériaux

Titre : Évaluation des performances photocatalytiques des nanomatériaux

Date de sortie : 30/12/2022

Date d'entrée en vigueur : 01/07/2023

Statut : Actuel

Portée

Cette norme spécifie la méthode d'évaluation des performances photocatalytiques des nanomatériaux

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

(tels que le Nano- WO_3) , y compris la détermination de la bande interdite, l'efficacité de la dégradation photocatalytique et le test de stabilité du cycle, et s'applique aux photocatalyseurs pour le traitement de l'eau et la purification de l'air.

Contenu principal

Termes et définitions

Performance photocatalytique : capacité d'un matériau à catalyser des réactions d'oxydation ou de réduction sous la lumière.

Bande interdite (Eg) : La différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence (eV).

Méthodes d'essai

Détermination de la bande interdite

Instrument : Spectrophotomètre UV- Vis (mode réflectance diffuse, 200-800 nm).

Préparation de l'échantillon : 50 à 100 mg de poudre, pressée à plat dans le puits d'échantillon (référence $BaSO_4$).

Procédure : Enregistrez le spectre de réflectance diffuse et calculez Eg à l'aide de l' équation de Tauc ($\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg)$.

Valeur typique : 2,4-2,8 eV pour Nano- WO_3 .

Efficacité de dégradation

Appareillage : Réacteur photocatalytique (lampe xénon 300 W, AM 1,5G).

Échantillon : 0,1 g de poudre WO_3 dispersée dans 100 mL de solution colorante (par exemple, bleu de méthylène, 10 mg/L).

Fonctionnement : exposer à la lumière pendant 1 à 5 h, prélever des échantillons toutes les 30 min, mesurer les changements de concentration par UV-Vis et calculer le taux de dégradation (> 85 %).

Cinétique : Constante de vitesse de réaction du premier ordre k (min^{-1}).

Stabilité cyclique

Procédure : Répétez l'expérience de dégradation 10 fois et testez après nettoyage et séchage.

Exigences : Taux de rétention d'efficacité ≥ 90 %.

Informatique

Les données relatives à la bande interdite, au taux de dégradation, à la valeur k et à la stabilité du cycle sont rapportées.

Évaluer la réponse à la lumière visible ($\lambda > 400$ nm).

Précautions

Contrôler l'intensité lumineuse (100 mW /cm^2).

Évitez l’agglomération de l’échantillon qui peut affecter la dispersion.

Analyse d'applicabilité

Cette norme est conçue pour les photocatalyseurs et est directement applicable à l'évaluation des performances du Nano-WO_3 (comme la production d'hydrogène et la dégradation des colorants).

Les tests de stabilité de la bande interdite et du cyclage sont étroitement liés aux applications photocatalytiques de WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

5. GB/T 16483-2008 Contenu et séquence des éléments des fiches de données de sécurité chimique

Titre : Contenu et ordre des éléments de la fiche de données de sécurité des produits chimiques

Date de sortie : 04/06/2008

Date d'entrée en vigueur : 01/01/2009

Statut : Actuel

Portée

Cette norme spécifie 16 éléments et exigences de rédaction pour la fiche de données de sécurité (FDS/MSDS) des produits chimiques (tels que Nano- WO_3) et s'applique à la production, au transport et à l'utilisation des produits chimiques.

Contenu principal

16 articles

Identification chimique et de l'entreprise : nom (Nano-WO_3) , numéro CAS (1314-35-8), informations sur le fournisseur.

Aperçu des dangers : Classification SGH (comme une légère irritation), mentions de danger (H333 : Peut être nocif en cas d'inhalation).

Informations sur la composition/les ingrédients : $WO_3 \geq 99,5$ %, impuretés < 0,5 %.

Premiers secours : En cas d'inhalation, se déplacer vers un endroit aéré et rincer les yeux pendant 15 minutes.

de lutte contre l'incendie : Utiliser de la poudre sèche ou du sable pour éteindre le feu, ne pas utiliser d'eau.

Traitement d'urgence en cas de fuite : Récupérer avec un aspirateur pour éviter la propagation de la poussière.

Manipulation et stockage : Manipuler avec ventilation et stocker dans un endroit fermé (<30°C, HR <50%).

Contrôle de l'exposition/protection individuelle : masque N95, gants en nitrile, limite 5 mg/m³.

Propriétés physiques et chimiques : masse volumique 7,16 g/cm³ , point de fusion 1472°C.

Stabilité et réactivité : Se décompose à haute température pour produire du WO_x .

Informations toxicologiques : $DL_{50} > 2000$ mg/kg (souris).

Informations écologiques : Faible solubilité dans l'eau (< 0,1 mg/L), pas d'écotoxicité aiguë.

Élimination des déchets : Sceller et remettre à un organisme professionnel pour élimination.

Informations d'expédition : marchandises générales, marchandises non dangereuses.

Informations réglementaires : Non inclus dans le Catalogue des produits chimiques dangereux.

Autres informations : date de préparation, notes de révision.

Exigences en matière de rédaction

Les données sont exactes et conformes à la 9e révision du SGH.

Fournir les versions chinoises et étrangères nécessaires.

Analyse d'applicabilité

Cette norme est indirectement applicable à la gestion de la sécurité du Nano-WO_3 et fournit des modèles de fiches de données de sécurité pour garantir un transport et une utilisation en toute sécurité.

L'accent mis sur la protection contre la poussière est lié aux propriétés nanométriques du WO_3 .

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

Autres normes pertinentes

Les normes suivantes ne sont pas spécifiques au Nano-WO_3 , mais peuvent être indirectement appliquées à ses tests et à son évaluation :

GB/T 13221-2004 Caractérisation des nanopoudres - Microscopie électronique à transmission

Portée : La microscopie électronique en transmission (MET) est utilisée pour déterminer la morphologie et la taille des particules de nanopoudres (telles que WO_3) , avec un grossissement de >50 000× et un nombre de >100 particules.

Applicabilité : Conforme à la méthode TEM de GB/T 19590-2020, adapté à l'analyse de la microstructure WO_3.

GB/T 30452-2013 Analyse de la composition chimique de surface des nanomatériaux - Spectroscopie photoélectronique à rayons X les éléments de surface et les états d'oxydation des nanomatériaux (tels que WO_3) , avec une limite de détection de <0,1 at%.

Applicabilité : Il peut être utilisé pour analyser le rapport W^{6+} / W^{5+} et les lacunes d'oxygène dans WO_3 .

GB/T 21865-2008 Méthodes d'essai des propriétés optiques des nanomatériaux

Portée : Spécifie la détermination UV- Vis des propriétés optiques des nanomatériaux (par exemple, bande interdite, bord d'absorption). Applicable à WO_3 (2,4-2,8 eV).

Applicabilité : Conforme à la méthode de test de bande interdite de GB/T 42272-2022.

Résumé et analyse des normes chinoises

Couverture

Norme dédiée : GB/T 32698-2016 est la norme principale de Nano-WO_3 , qui spécifie les spécifications des matériaux et les méthodes de test.

Essais généraux : GB/T 19590-2020, GB/T 36081-2018, etc. fournissent des méthodes standardisées pour la taille des particules et la surface spécifique.

Évaluation des applications : GB/T 42272-2022 se concentre sur les performances photocatalytiques et prend indirectement en charge d'autres applications (telles que les capteurs).

Spécification de sécurité : GB/T 16483-2008 fournit un cadre SDS pour garantir une utilisation sûre.

Détails techniques

Taille des particules : 10-100 nm, conforme aux normes internationales (ISO 13320).

Surface spécifique : ≥50 m^2/g, reflétant l'exigence d'activité élevée du Nano- WO_3 .

Photocatalyse : bande interdite 2,4-2,8 eV, taux de dégradation > 85 %, accent mis sur l'aspect pratique.

Lacunes et tendances

Des normes spécifiques concernant la toxicité, la sécurité et l'impact environnemental du Nano-WO_3 doivent être respectées , et il convient de se référer aux normes internationales (telles que ISO 19749).

Tendance : les normes chinoises s'alignent de plus en plus sur les normes internationales (par exemple, la méthode BET est conforme à la norme ISO 9277), et de nouvelles normes de sécurité pourraient être ajoutées à l'avenir.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Annexe E : Tableau multilingue chinois, anglais, japonais et coréen sur l'oxyde de nano-tungstène

Le nano-oxyde de tungstène (Nano-WO_3) est un nanomatériau multifonctionnel dont la recherche et les applications impliquent de multiples disciplines et des échanges internationaux. Le glossaire multilingue suivant s'appuie sur la littérature académique, les normes techniques (telles que GB/T 32698-2016, ISO/TS 80004-1) et la terminologie courante, et couvre quatre langues : chinois, anglais, japonais et coréen. Il est précis et adapté à la recherche scientifique, aux brevets et aux scénarios d'industrialisation.

Tableau E-1 : Tableau multilingue de l'oxyde de nano-tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Matériaux et termes de base

Chinois (CN)	Anglais (EN)	Japonais (JP)	Coréen (KR)	illustrer
Nano oxyde de tungstène	Nano oxyde de tungstène	Nana acidifiée タングステン	27/03/2018	Forme nanométrique de WO_3 , la taille des particules est généralement de 1 à 100 nm.
Trioxyde de tungstène	Trioxyde de tungstène	Triacidification Tangusten	Le	WO_3 , poids moléculaire 231,84 g/mol.
Nanomatériaux	Nanomatériau	Nanomatériaux	2	Matériaux dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm.
Oxyde de tungstène	Oxyde de tungstène	Acidification Tangusten	Le	généralement à WO_x , où x peut être 2, 2,9, 3, etc.
semi-conducteur	Semi-conducteur	semi-conducteur	2	WO_3 , bande interdite 2,4-2,8 eV.
Phase cristalline	Phase cristalline	Phase cristalline	coréen	Comme la phase monoclinique et la phase orthorhombique, qui affectent les performances de WO_3 .

Propriétés physiques et chimiques

Chinois (CN)	Anglais (EN)	Japonais (JP)	Coréen (KR)	illustrer
Taille des particules	Taille des particules	Taille des particules	입자 Coréen	La taille du Nano-WO_3 est généralement de 10 à 100 nm.
Surface spécifique	Surface spécifique	Surface spécifique	2	Surface par unité de masse, 50-200 m^2/g.
bande interdite	bande interdite	bande interdite	100%	de WO_3 , 2,4-2,8 eV.
densité	Densité	densité	밀도	WO_3 est de 7,16 g/cm^3 , légèrement inférieur au niveau nano.
Point de fusion	Point de fusion	Point de fusion	용융젖	WO_3 est à 1472°C et peut diminuer à l'échelle nanométrique.
Postes vacants pour l'oxygène	Poste vacant d'oxygène	Carence en oxygène	산소 공극	Affecte les propriétés catalytiques et électriques du WO_3 .
Conductivité	Conductivité	conductivité	2	Le nano-WO_3 est de 10^{-3} -10^{-1}

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

		électrique		S/cm.
Bord d'absorption de la lumière	Bord d'absorption optique	Fin d'absorption de la lumière	광흡수 경계	WO_3 mesure 460 à 500 nm et peut être décalé vers le rouge après dopage.

Méthode de préparation

Chinois (CN)	Anglais (EN)	Japonais (JP)	Coréen (KR)	illustrer
Méthode hydrothermale	Méthode hydrothermale	Méthode hydrothermale	2 étoiles	Préparation de Nano-WO_3 par solution aqueuse à haute température et haute pression .
Méthode solvothermale	Méthode solvothermale	Méthode thermique par solvant	2 étoiles	Utilisez des solvants organiques tels que l'éthanol pour préparer WO_3 .
Méthode de précipitation	Méthode de précipitation	Shen Dian Fa	2	$_3$ a été préparé par réaction chimique de précipitation.
Dépôt en phase vapeur	Dépôt en phase vapeur	Vaporisation de l'air	Numéro 2	Tels que le CVD, la préparation de films minces de WO_3 ou de nanoparticules.
Méthode Sol-Gel	Méthode Sol-Gel	Méthode Sol-Gel	졸 - 겔법	$_3$ via la transformation sol -gel .
Méthode assistée par micro-ondes	Méthode assistée par micro-ondes	Méthode de support micro-ondes	Les 2 plus belles	Le chauffage par micro-ondes accélère la synthèse de WO_3.
Méthode de modèle	Méthode de modèle	Méthode des dix plaques	템플릿법	Utilisez AAO et d'autres modèles pour contrôler la morphologie WO_3.

Technologie de test

Chinois (CN)	Anglais (EN)	Japonais (JP)	Coréen (KR)	illustrer
Diffraction des rayons X	Diffraction des rayons X (DRX)	Repli des rayons X	X 회절	Déterminer la phase cristalline et la granulométrie de WO_3 .
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	フーリエ変 spectroscopie infrarouge	푸리에 변환	Analyser les liaisons chimiques de WO_3 (comme WO).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

			적외선 분광법	
Microscopie électronique à balayage	Microscopie électronique à balayage (MEB)	Microscope électronique à balayage	Le	Observez la morphologie de surface de WO_3 .
Microscopie électronique à transmission	Microscopie électronique à transmission (MET)	Au microscope électronique	Le	Analyser la microstructure et le réseau de WO_3 .
Spectroscopie UV-Vis	Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)	Spectroscopie UV-Vis	Le meilleur - Le meilleur 분광법	Déterminer la bande interdite et le bord d'absorption de WO_3 .
Détermination de la surface spécifique	Mesure de la surface BET	Détermination de la surface BET	BET 표면적 측정	La surface spécifique de WO_3 a été mesurée par la méthode d'adsorption N_2.
Spectroscopie photoélectronique à rayons X	Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	Spectroscopie de photoélectrons à rayons X	X 광전자 분광법	Analyser l'état chimique de surface de WO_3 (tel que W^{6+} / W^{5+}) .

Domaines d'application

Chinois (CN)	Anglais (EN)	Japonais (JP)	Coréen (KR)	illustrer
Photocatalyseur	Photocatalyseur	Photocatalyseur	광촉매	Le WO_3 est utilisé pour dégrader les polluants ou produire de l'hydrogène.
Électrochrome	Électrochromisme	エレクトロクロミズム	2	de WO_3 dans les fenêtres intelligentes.
Capteur de gaz	Capteur de gaz	Centre de gaz	coréen 센서	WO_3 détecte les gaz tels que NO_2 et CO.
Matériaux de stockage d'énergie	Matériau de stockage d'énergie	Matériaux de stockage d'énergie	2 2 fois	Le WO_3 est utilisé dans les supercondensateurs ou les batteries.

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

Fenêtre intelligente	Fenêtre intelligente	Smator	스마트 Oui	Le film WO_3 régule la transmission de la lumière et de la chaleur.
Dégradation des polluants	Dégradation des polluants	Décomposition des polluants	Le 분해	Dégradation photocatalytique de la matière organique par WO_3.
Production d'hydrogène	Production d'hydrogène	Production d'hydrogène	2 personnes	Le WO_3 décompose l'eau de manière photocatalytique pour produire de l'hydrogène.

Autres termes connexes

Chinois (CN)	Anglais (EN)	Japonais (JP)	Coréen (KR)	illustrer
Dopage	Dopage	Doppin	도핑	Par exemple, le dopage N et Ag du WO_3 peut optimiser les performances.
Matériaux composites	Matériau composite	Matériaux composites	복합재료	Tels que WO_3 / TiO_2 , améliorant l'efficacité photocatalytique.
Nanoparticules	Nanoparticule	Nanoparticules	나노입자	WO_3 , 10-50 nm.
Nanofils	Nanofil	Nanowaya	2	Le WO_3 a un diamètre de 20 à 30 nm.
Nanofeuilles	Nanofeuille	Nanosité	2	WO_3 , épaisseur 1-5 nm.
Points quantiques	Point quantique	Point quantique	2	de WO_3 , <10 nm.
Stabilité cyclique	Stabilité du cyclisme	Stabilité du cycle	Numéro 2	de WO_3 lors d'une utilisation répétée.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2.Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO_3 content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9
In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.		

4. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

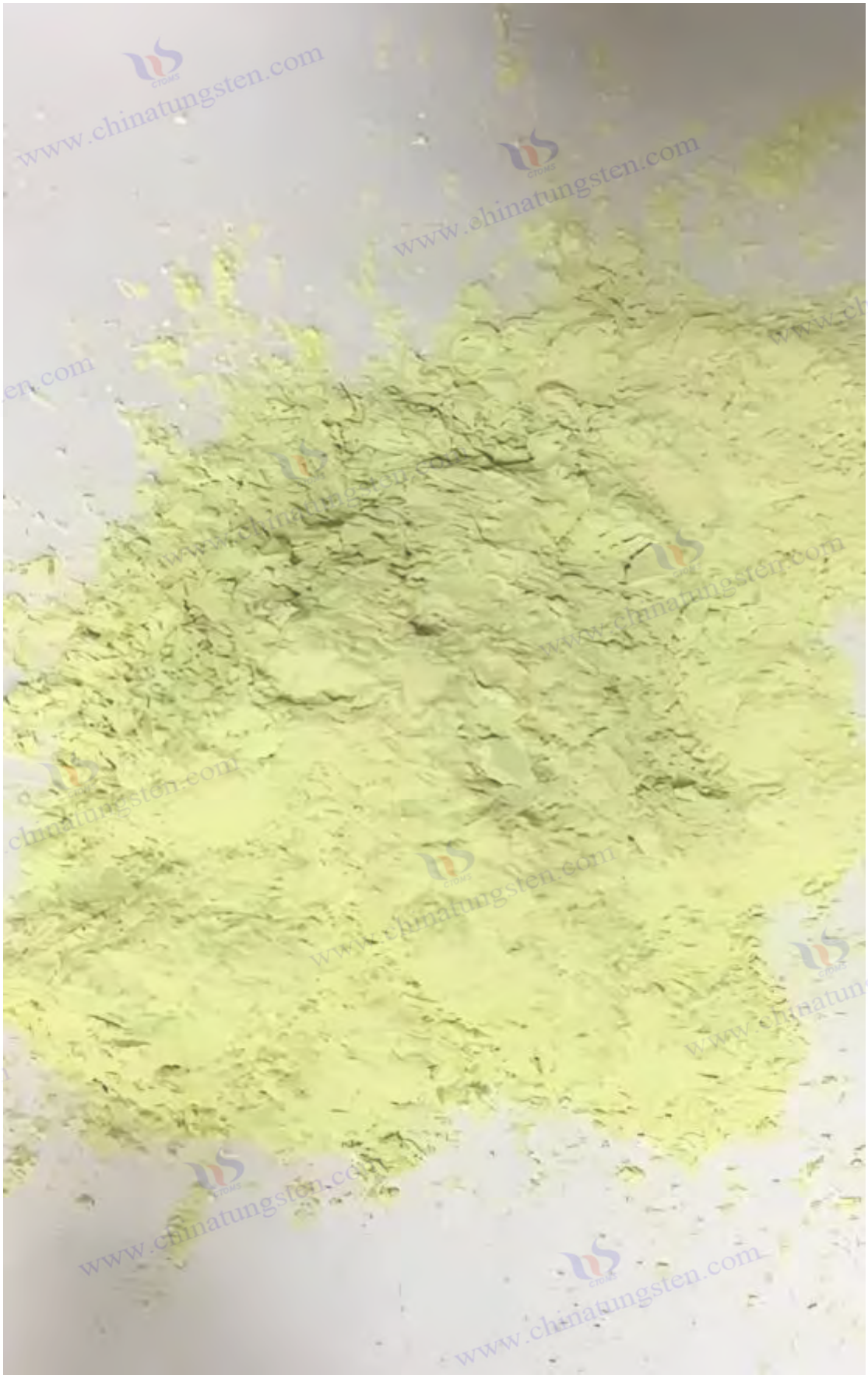
Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com
Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved