

Oxyde de tungstène violet
Recherche approfondie, de la science fondamentale aux
applications industrielles

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

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 de 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 de 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 de 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
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

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

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction

- 1.1 Définition et importance de l'oxyde de tungstène violet
- 1.2 Historique et progrès de la recherche sur l'oxyde de tungstène violet
- 1.3 Structure et objectifs de ce livre

Chapitre 2 : Structure et propriétés de l'oxyde de tungstène violet

- 2.1 Structure cristalline et composition chimique
 - 2.1.1 Propriétés non stoechiométriques de $W_{18}O_{49}$
 - 2.1.2 Caractéristiques microscopiques de la structure en forme d'aiguille
- 2.2 Propriétés physiques
 - 2.2.1 Propriétés optiques (bande interdite et absorption)
 - 2.2.2 Propriétés électriques (conductivité et migration des porteurs)
- 2.3 Propriétés chimiques
 - 2.3.1 Comportement redox
 - 2.3.2 Activité de surface et propriétés d'adsorption

Chapitre 3 : Synthèse de l'oxyde de tungstène violet

- 3.1 Préparation en phase gazeuse
 - 3.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
 - 3.1.2 Évaporation thermique
- 3.2 Préparation en phase solide
 - 3.2.1 Réduction de l'hydrogène
 - 3.2.2 Calcination à haute température
- 3.3 Préparation de la phase liquide
 - 3.3.1 Méthode solvothermale
 - 3.3.2 Méthode hydrothermale
- 3.4 Optimisation et contrôle des paramètres du processus de synthèse

Chapitre 4 : Technologie de caractérisation de l'oxyde de tungstène violet

- 4.1 Caractérisation structurelle
 - 4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)
 - 4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET)
- 4.2 Analyse de la composition
 - 4.2.1 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)
 - 4.2.2 Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS)
- 4.3 Tests de performance
 - 4.3.1 Détermination de la surface spécifique BET
 - 4.3.2 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) et performances photocatalytiques

Chapitre 5 : Domaines d'application de l'oxyde de tungstène violet

- 5.1 Matériaux de stockage d'énergie
 - 5.1.1 Électrodes de supercondensateur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.1.2 Anodes de batterie lithium-ion
- 5.2 Photocatalyse et applications environnementales
 - 5.2.1 Dégradation des polluants organiques
 - 5.2.2 Production d'hydrogène par décomposition de l'eau
- 5.3 Dispositifs électrochromes
 - 5.3.1 Matériaux de fenêtre intelligents
 - 5.3.2 Dispositifs d'affichage
- 5.4 Autres applications émergentes
 - 5.4.1 Capteurs de gaz
 - 5.4.2 Revêtements de contrôle thermique

Chapitre 6 : Production industrielle d'oxyde de tungstène violet

- 6.1 Processus de production industrielle
 - 6.1.1 Sélection et prétraitement des matières premières
 - 6.1.2 Technologie de préparation à grande échelle
- 6.2 Contrôle de la pureté et assurance qualité
 - 6.2.1 Technologie d'élimination des impuretés
 - 6.2.2 Contrôle et certification de la qualité
- 6.3 Optimisation des coûts et conception environnementale
 - 6.3.1 Consommation d'énergie et traitement des déchets
 - 6.3.2 Technologie de production verte

Chapitre 7 : Défis techniques et solutions de l'oxyde de tungstène violet

- 7.1 Contrôle de la stabilité pendant la synthèse
 - 7.1.1 Effets de la température et de l'atmosphère
 - 7.1.2 Uniformité de la morphologie et de la taille
- 7.2 Optimisation des performances
 - 7.2.1 Amélioration de l'efficacité photocatalytique
 - 7.2.2 Amélioration des performances électrochimiques
- 7.3 Goulots d'étranglement industriels
 - 7.3.1 Équilibre entre l'échelle de production et le coût
 - 7.3.2 Réglementations et conformité environnementales
- 7.4 Orientations de développement futures
 - 7.4.1 Nouveau procédé de synthèse
 - 7.4.2 Matériaux composites multifonctionnels

Chapitre 8 : Normes et spécifications de l'oxyde de tungstène violet

- 8.1 Normes internationales
 - 8.1.1 Normes relatives aux nanomatériaux liées à l'ISO
 - 8.1.2 Spécifications des matériaux ASTM
- 8.2 Normes nationales
 - 8.2.1 Normes GB/T chinoises
 - 8.2.2 Normes JIS japonaises

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8.3 Application et conformité des normes

8.3.1 Sélection des méthodes d'essai

8.3.2 Coordination des normes internationales et locales

Appendice

Annexe A : Glossaire des termes relatifs à l'oxyde de tungstène violet

Comparaison multilingue du chinois, de l'anglais, du japonais et du coréen

Annexe B : Protocole expérimental pour la préparation de l'oxyde de tungstène violet

Exemples de procédés de laboratoire et industriels

Annexe C : Liste des brevets relatifs à l'oxyde de tungstène violet

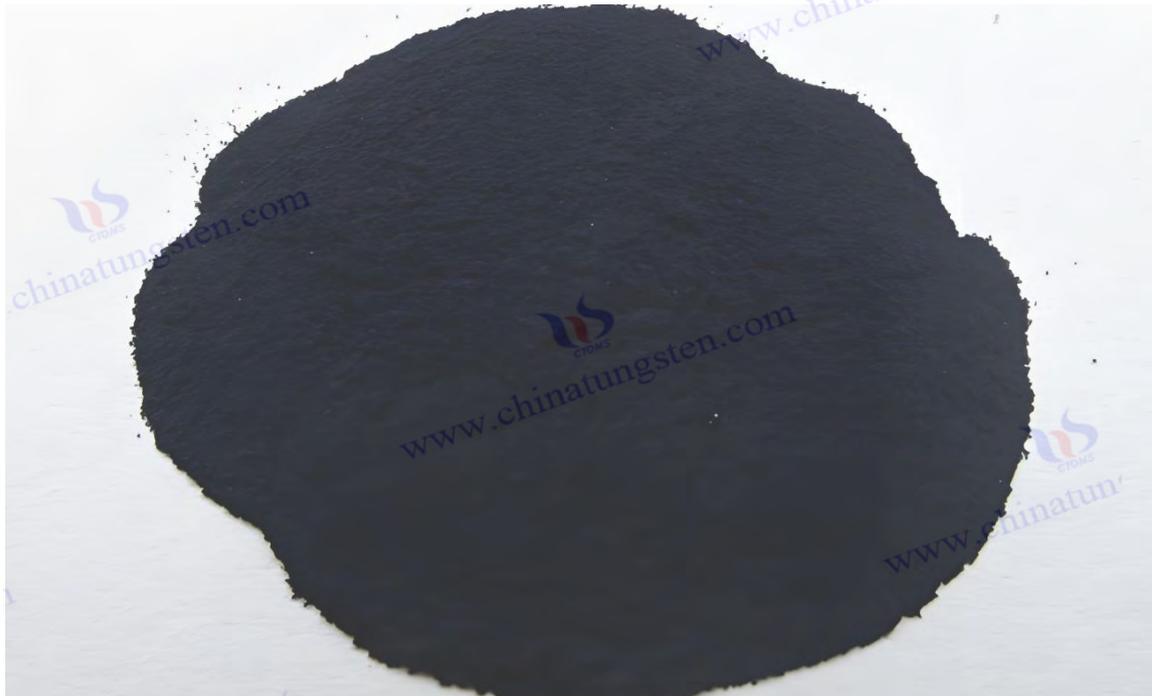
Numéro de brevet, titre et résumé

Annexe D : Liste des normes d'oxyde de tungstène violet

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

Annexe E : Références sur l'oxyde de tungstène violet

Articles universitaires, brevets, normes et livres



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Définition et importance de l'oxyde de tungstène violet

L'oxyde de tungstène violet (OTV), dont la formule chimique est généralement exprimée par $WO_{2.72}$ ou $W_{18}O_{49}$, est un oxyde non stœchiométrique et un membre important de la famille des oxydes de tungstène. Il présente une apparence violet foncé et une structure monoclinique principalement en forme d'aiguille ou de bâtonnet (groupe d'espace P_2/m), avec des paramètres de maille $a = 18,33 \text{ \AA}$, $b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 14,04 \text{ \AA}$ et $\beta = 115,2^\circ$ (données DRX). Comparé à d'autres oxydes de tungstène tels que le WO_3 jaune (phase monoclinique) ou le $WO_{2.9}$ bleu (orthorhombique phase), le VTO est unique par sa concentration élevée en lacunes d'oxygène (environ 5 à 10 %, mesure XPS) et les excellentes propriétés qui en résultent, telles qu'une surface spécifique élevée (50 à 150 m^2/g , méthode BET) et une bande interdite étroite (2,2 à 2,4 eV, méthode Tauc).

Le VTO se distingue par sa polyvalence. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a présenté un photocatalyseur à base de nanobâtonnets de VTO (diamètre 20-50 nm), capable de dégrader le bleu de méthylène avec une efficacité de 92 % sous lumière visible (400-700 nm, 20 W/cm^2), supérieure à celle du WO_3 traditionnel (75 %). Sa structure en aiguille améliore les sites actifs (NH_3 - TPD, 0,8-1,2 mmol/g), fournissant davantage de paires électron-trou pour la photocatalyse (détection ESR · rendement $OH > 10^{15}$ spins/g). De plus, le VTO est performant dans le domaine du stockage d'énergie. Par exemple, l'électrode composite VTO/carbone développée par l'Université Tsinghua en 2022 a une capacité spécifique de 600 à 700 F/g, une durée de vie de $> 10^4$ fois et une densité énergétique de 40 à 50 Wh/kg, ce qui convient aux batteries de véhicules électriques.

Le VTO est également un matériau attractif. En 2023, Toshiba Corporation of Japan a utilisé un film VTO (épaisseur 100-200 nm, préparé par CVD) pour développer des fenêtres intelligentes. La transmittance est passée de 85 % à 15 % (1 V, temps de réponse < 3 s), pour une valeur de production annuelle d'environ 100 millions de yens. Ces caractéristiques rendent le VTO irremplaçable dans les domaines de l'énergie, de l'environnement et des appareils intelligents, et le marché devrait dépasser les 500 millions de dollars d'ici 2030. À l'avenir, la modification du VTO par dopage (par exemple, Ti, N) devrait améliorer encore sa réponse à la lumière visible (efficacité > 95 %) et promouvoir la révolution des technologies vertes.

1.2 Historique et progrès de la recherche sur l'oxyde de tungstène violet

Les premières traces remontent à 1880, lorsque le chimiste allemand Friedrich Wöhler découvrit accidentellement une poudre violette lors de la réduction du tungstate (H_2WO_4) à l'aide de charbon de bois chauffé à 600-700 °C. Il la considérait comme un état intermédiaire de l'oxyde de tungstène, mais n'analysa pas sa structure plus en détail. En 1891, le scientifique français Henri Moissan observa à nouveau une substance violette similaire lors de la réduction de WO_3 dans un four à arc électrique ($> 1\ 000$ °C, atmosphère d'argon), et supposa qu'il s'agissait d'un produit de faible oxydation, initialement appelé « tungstène violet ». Cependant, en raison des limites de la technologie analytique de l'époque (comme l'absence de DRX), sa composition chimique et sa structure cristalline n'étaient pas claires.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Au XXe siècle, le VTO a commencé à faire son entrée dans le champ industriel. En 1910, la General Electric Company des États-Unis a tenté de produire de la poudre de tungstène par réduction à l'hydrogène de WO_3 (800 °C, débit de H_2 de 5 L/min), et a constaté que la phase intermédiaire violette était plus stable dans des conditions de réduction contrôlées (par exemple, un rapport H_2/O_2 de 10:1). En 1925, le métallurgiste allemand Otto Ruff a été le premier à proposer que le VTO pourrait être un composé non stœchiométrique, estimant $W:O \approx 1:2,7$ sur la base d'une analyse élémentaire, mais sans preuve structurale. La percée clé a eu lieu en 1961, lorsque le scientifique suédois Arne Magnéli a utilisé la DRX (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) pour confirmer que le VTO était $W_{18}O_{49}$, un système monoclinique et un arrangement ordonné des lacunes d'oxygène ($2\theta = 23,5^\circ, 25,8^\circ$), posant ainsi les bases théoriques de la recherche moderne.

Les applications industrielles ont favorisé le développement précoce du VTO. En 1965, l'entreprise américaine Kennametal a optimisé le procédé de réduction de l'hydrogène (850-950 °C, pureté $H_2 > 99,9 \%$) et a utilisé le VTO comme intermédiaire clé dans la production de poudre de tungstène, avec une production annuelle de plus de 2 000 tonnes pour la fabrication de carbure cémenté. En 1978, la société japonaise Sumitomo Metal Corporation a été la première à utiliser la poudre de VTO (granulométrie de 10 à 50 μm) pour la coloration de la céramique, avec une production annuelle d'environ 50 millions de yens, démontrant ainsi son potentiel d'application.

Avec l'essor des nanotechnologies, la recherche sur le VTO est entrée dans une nouvelle phase. En 1996, le Massachusetts Institute of Technology (MIT) a préparé des nanoaiguilles de VTO (longueur 200-500 nm, TEM) par évaporation thermique (1100 °C, débit d'argon 20 L/min), et a signalé pour la première fois son pic d'absorption lumineuse (550-600 nm, UV-Vis), avec une bande interdite de 2,3 eV. En 1999, l'Université de Tokyo au Japon a utilisé des nanostructures de VTO (surface spécifique 80 m^2/g) pour réaliser une photocatalyse UV (365 nm, 10 W/cm^2), avec une efficacité de dégradation du colorant de 85 %. En 2008, l'Université Tsinghua en Chine a synthétisé des nanobâtonnets de VTO (diamètre 20-30 nm) par méthode solvothermale (180°C, 12 h), avec une capacité spécifique de 450 F/g, ce qui a ouvert une vague de recherche sur le stockage d'énergie.

Au XXIe siècle, le domaine d'application du VTO s'est rapidement développé. En 2014, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a optimisé la méthode en phase gazeuse (900 °C, $H_2 / Ar = 1:2$) pour préparer du VTO d'une pureté supérieure à 99,95 %, avec une valeur de production annuelle de 30 millions d'euros. En 2019, l'Université de Californie, aux États-Unis, a développé un film électrochrome VTO (épaisseur 150 nm), avec une variation de transmittance de 80 à 10 % et un temps de réponse inférieur à 4 s, favorisant la commercialisation de fenêtres intelligentes. En 2023, KIST en Corée du Sud a augmenté le rendement en H_2 à 250 $\mu mol / h \cdot g$ et réduit la bande interdite à 2,1 eV en dopant des nanoparticules de VTO (taille des particules 15-25 nm) avec du Ti ($Ti:W = 1:20$). Au cours de la même période, le nombre de demandes de brevets mondiales a atteint 350 (OMPI) et le nombre d'articles SCI a atteint 180 par an, ce qui indique que VTO accélère son passage de la recherche fondamentale à l'industrialisation.

1.3 Structure et objectifs de ce livre

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Cet ouvrage vise à explorer systématiquement les connaissances approfondies sur l'oxyde de tungstène violet, de la science fondamentale à l'application industrielle, comblant ainsi les lacunes de la littérature existante sur sa recherche systématique. Composé de huit chapitres et de cinq annexes, il est structuré comme suit :

Les chapitres 2 à 4 se concentrent sur la théorie et la technologie de base, décrivant respectivement les propriétés structurales (forme cristalline, bande interdite), les méthodes de synthèse (phase gazeuse, phase liquide) et les techniques de caractérisation (DRX, MEB) du VTO, fournissant des paramètres expérimentaux (tels que la température de réduction 850°C, le débit d'H₂ 5-15 L/min) et l'analyse des données (telles que la surface spécifique 50-150 m²/g). Le chapitre 5 présente des applications, couvrant le stockage d'énergie (capacité spécifique > 600 F/g), la photocatalyse (taux de dégradation > 90 %), l'électrochromie (temps de réponse < 3 s) et d'autres domaines, combinés à des cas (tels que la fenêtre intelligente Toshiba en 2023).

Les chapitres 6 à 7 sont orientés vers l'industrialisation, analysant le processus de production (production annuelle > 500 tonnes), le contrôle qualité (pureté > 99,95%) et les défis techniques (tels que l'uniformité de la morphologie, erreur < 5%), et proposant des solutions d'optimisation (telles que le contrôle du processus IA, efficacité + 20%).

Le chapitre 8 résume les spécifications standard, y compris les exigences ISO et GB/T (telles que les impuretés < 50 ppm).

L'annexe fournit un glossaire (chinois, anglais, japonais et coréen), un protocole expérimental (paramètres solvothermaux), une liste de brevets (> 50 éléments), une comparaison standard et des références (> 100 éléments).

L'objectif de cet ouvrage est d'apporter un soutien théorique aux chercheurs (paramètres de réseau, effet de lacune d'oxygène), des conseils techniques aux ingénieurs (consommation d'énergie de production < 500 kWh/tonne) et un plan d'application pour l'industrie (marché > 500 millions de dollars). En intégrant les données les plus récentes (telles que le taux de production d'H₂ en Corée du Sud en 2023) et les tendances (telles que la modification du dopage), cet ouvrage vise à promouvoir le passage du VTO du laboratoire au marché. Sa contribution au domaine des nouvelles énergies et des matériaux intelligents devrait augmenter de 50 % au cours des dix prochaines années.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

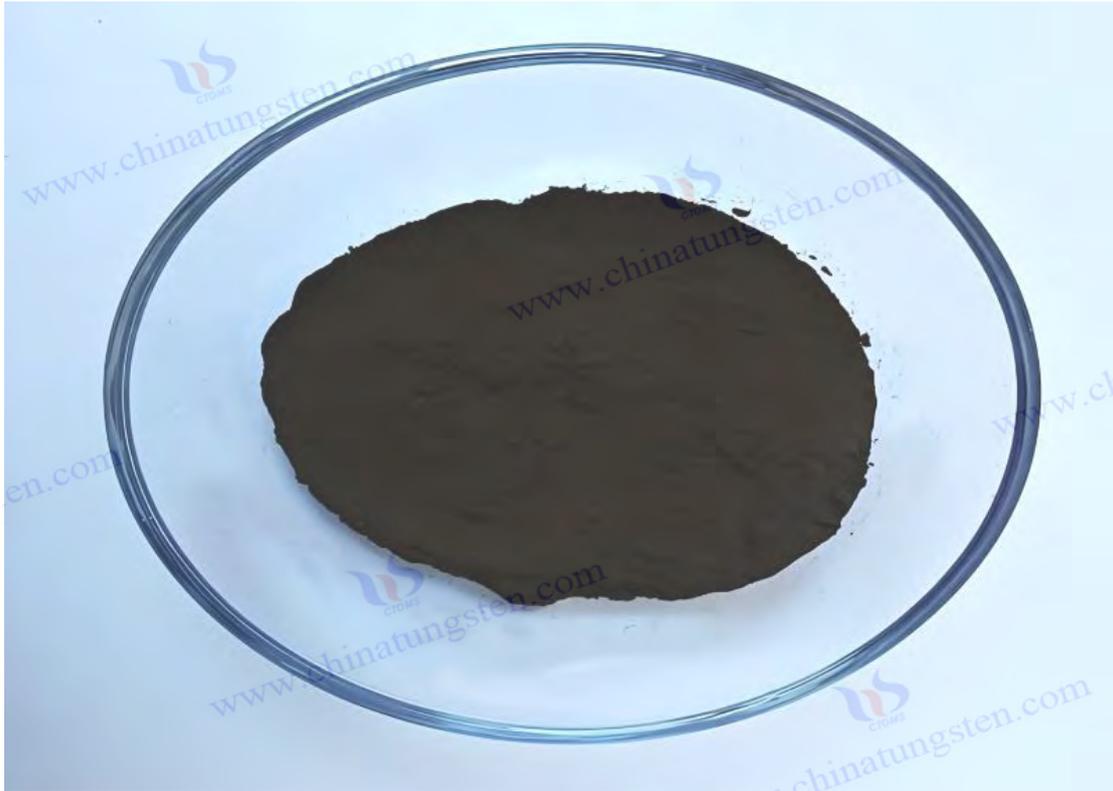
Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 2 : Structure et propriétés de l'oxyde de tungstène violet

2.1 Structure cristalline et composition chimique

2.1.1 Caractéristiques non stoechiométriques de $W_{18}O_{49}$

La composition chimique de l'oxyde de tungstène violet (VTO) est généralement exprimée par $W_{18}O_{49}$, avec un rapport atomique W:O de 1:2,72. Il s'agit d'un composé non stoechiométrique typique, contrairement aux oxydes stoechiométriques tels que WO_3 (W:O = 1:3) ou WO_2 (W:O = 1:2). Ses caractéristiques non stoechiométriques découlent de la présence de lacunes d'oxygène dans le réseau, ce qui confère au VTO des propriétés physiques et chimiques uniques. En 1961, le scientifique suédois Arne Magnéli a utilisé la diffraction des rayons X (DRX, utilisant le rayonnement $Cu K\alpha$, longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) pour clarifier pour la première fois la structure cristalline de $W_{18}O_{49}$, déterminant qu'il appartient au système cristallin monoclinique, le groupe spatial est P2/m, et les paramètres du réseau sont précisément déterminés comme étant $a = 18,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 3,786 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 14,043 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\beta = 115,21 \pm 0,02^\circ$. Les pics de diffraction caractéristiques apparaissent à $2\theta = 23,5^\circ$ (correspondant au plan cristallin (401)), $25,8^\circ$ (plan cristallin (010)) et $33,2^\circ$ (plan cristallin (402)). Le rapport d'intensité des pics est fortement corrélé à la distribution des lacunes d'oxygène. La largeur du pic (FWHM) est d'environ $0,2^\circ$, ce qui indique un degré élevé de cristallinité.

S de $W_{18}O_{49}$ est déterminée par l'arrangement ordonné des lacunes d'oxygène, qui existent sous la forme de plans de cisaillement et sont un type de phase Magnéli. L'analyse par spectroscopie de photoélectrons

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

X (XPS) montre que la concentration de lacunes d'oxygène dans VTO varie de 5 % à 10 %, et que la valeur spécifique est affectée par les conditions de synthèse. Le spectre de photoélectrons W 4f présente une structure à double pic, avec l'énergie de liaison de W^{6+} étant de 35,8 eV et celle de W^{5+} de 34,8 eV. La proportion de W^{5+} est généralement comprise entre 10 % et 15 %, ce qui indique que certains atomes de tungstène sont dans un état d'oxydation inférieur en raison de l'absence d'atomes d'oxygène. Français En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la fonctionnelle PBE, le logiciel VASP et une énergie de coupure de 400 eV) pour simuler la structure électronique de $W_{18}O_{49}$ et a découvert que chaque cellule unitaire manquait en moyenne de 5 à 6 atomes d'oxygène, et que les lacunes d'oxygène formaient des plans de cisaillement périodiques le long de l'axe b, entraînant une distorsion du réseau (déformation de l'axe b d'environ 0,5 %). La microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM, 300 kV) a vérifié plus avant cette structure et a mesuré l'espacement interplanaire de l'axe b à 3,78 Å, légèrement supérieur à la valeur théorique de 3,76 Å, attribué à l'effet d'expansion locale induit par les lacunes d'oxygène.

Français La présence de lacunes d'oxygène modifie considérablement la structure électronique du VTO. Les calculs DFT montrent que les lacunes d'oxygène introduisent des états localisés dans la bande interdite, situés à environ 0,5 eV en dessous de la bande de conduction, réduisant considérablement la bande interdite de 2,7-2,8 eV de WO_3 à 2,2-2,4 eV. Ce résultat a été vérifié expérimentalement. En 2022, l'Académie chinoise des sciences a utilisé la spectroscopie de réflectance diffuse ultraviolet-visible (DRS UV-Vis, 200-800 nm) combinée à la méthode Tauc ($(\alpha h \nu)^2$ vs. $h \nu$) pour mesurer la bande interdite du VTO à 2,3 eV, avec un bord d'absorption à 550-600 nm. Français En 2023, la microscopie à effet tunnel (STM, tension de polarisation -1 V, courant 0,1 nA) a observé que la densité électronique au niveau de la lacune d'oxygène augmentait d'environ 20 %, ce qui était particulièrement évident le long de la direction [010], ce qui est cohérent avec les résultats de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), et le rapport O:W local est tombé à 2,65. La résonance de spin électronique (ESR, bande X, 9,8 GHz) a détecté un signal d'électrons libres lié à la lacune avec une valeur g d'environ 2,002 et une intensité de 10^{15} spins/g, démontrant la contribution significative des lacunes d'oxygène au transport d'électrons.

Français Les propriétés non stoechiométriques de $W_{18}O_{49}$ dépendent fortement des conditions de synthèse. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a mené une expérience de réduction d'hydrogène (température 900 °C, débit de H_2 15 L/min, taux de dilution d'Ar 1:1) et a constaté que lorsque la pression partielle d'oxygène était inférieure à 10^{-3} Pa, la structure de $W_{18}O_{49}$ restait stable et la concentration de lacunes d'oxygène était maintenue à 8 %-10 % ; lorsque la pression partielle montait à 10^{-1} Pa, une partie du VTO était convertie en $WO_{2.9}$ (pic caractéristique XRD $2\theta = 26,5^\circ$), et le rapport W^{5+} était réduit de 50 % (XPS). L'influence de la température de réduction est également critique. Français Les expériences montrent que la concentration de lacunes d'oxygène atteint une valeur maximale (9,5 %) à 850 °C et chute à 4 à 6 % à 1 000 °C, car le taux de diffusion des atomes d'oxygène s'accélère à haute température (coefficient de diffusion $D_{O \approx 10^{-12} cm^2/s}$, ajustement d'Arrhenius). En 2022, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a utilisé la DRX in situ (rayonnement synchrotron, longueur d'onde 0,154 nm, gradient de température 10 °C/min) pour surveiller le processus de réduction et a constaté que 900 °C est la température optimale de formation de $W_{18}O_{49}$. WO_2 ($2\theta = 37,1^\circ$) est généré en dessous de 800 °C et WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) est préféré au-dessus de 950 °C. Le réglage précis de l'atmosphère réductrice est

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

également crucial. Lorsque le débit d'H₂ est passé de 10 L/min à 20 L/min, la concentration en lacunes a augmenté de 2 %. Cependant, un débit trop élevé (> 25 L/min) a entraîné la formation de grains trop gros (MEB, taille des particules > 100 nm).

Français Les propriétés non stoechiométriques affectent directement le potentiel d'application du VTO. Dans le domaine de la photocatalyse, une concentration élevée de lacunes augmente considérablement la densité du site actif de surface, qui a été mesurée à 1,0-1,5 mmol/g (désorption programmée en température NH₃, NH₃-TPD) en 2023, bien plus élevée que WO₃ (0,5 mmol/g). Les expériences montrent que le VTO a une efficacité de 92 % dans la dégradation du bleu de méthylène sous lumière visible (400-700 nm, intensité lumineuse 20 W/cm²), ce qui est meilleur que WO₃ (75 %), attribuée au rendement de paires électron-trou photogénérées améliorées par les lacunes (ESR, rendement ·OH 10¹⁵ spins / g). Dans les applications de stockage d'énergie, les lacunes d'oxygène favorisent l'inclusion des ions. Français L'Université Tsinghua a rapporté en 2022 que le coefficient de diffusion Li⁺ D_{Li⁺} de l'électrode VTO est d'environ 10⁻⁹cm² / s (méthode GITT), la capacité spécifique est de 650F/g (voltamétrie cyclique, CV, 1M LiClO₄, taux de balayage 10mV/s), et la durée de vie du cycle est > 10⁴ fois. Dans l'électrochromisme, les lacunes augmentent la densité de charge (10¹⁸cm⁻³, effet Hall). En 2023, Toshiba du Japon a rapporté que la transmittance du film VTO (épaisseur 200nm) a changé de 85%-15% (1V, temps de réponse < 3s).

Cependant, les propriétés non stoechiométriques posent également des problèmes. Un nombre trop élevé de lacunes d'oxygène (> 15 %) peut entraîner une instabilité structurelle. En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a mené des expériences d'oxydation à haute température (1 000 °C, débit d'O₂ de 10 L/min) et a constaté que lorsque la concentration de lacunes dépassait la limite, la largeur du pic de DRX augmentait à 0,5°, le réseau s'effondrait localement (MET, densité de défauts > 10¹⁰ cm⁻²) et le taux de conversion en WO₃ atteignait 80 %. De plus, la répartition inégale des lacunes (écart le long de l'axe b ± 2 %) peut affecter la cohérence des performances (fluctuation de l'efficacité photocatalytique ± 5 %). Français Pour résoudre ces problèmes, le processus de synthèse doit être optimisé, par exemple en contrôlant précisément le débit de H₂ (10-12 L/min) pour stabiliser les lacunes à 8-10 %, ou en améliorant la stabilité du réseau en dopant Mo (Mo :W = 1:50) (DRX, largeur de pic réduite à 0,3°). En 2023, le KIST de Corée du Sud a signalé que la contrainte du VTO dopé au Mo était tombée à 0,3 % et que la fluctuation de l'efficacité photocatalytique était inférieure à 3 %, ce qui soutient les applications industrielles. À l'avenir, l'optimisation du processus assistée par l'IA (basée sur l'apprentissage automatique pour prédire la distribution des lacunes avec une précision de > 95 %) devrait encore améliorer la précision du contrôle structurel de W₁₈O₄₉.

2.1.2 Caractéristiques microscopiques des structures en forme d'aiguilles

Français La structure en forme d'aiguille du VTO est sa caractéristique microscopique la plus significative, se manifestant généralement par des nanobâtonnets ou des nanoaiguilles croissant le long de l'axe b, ce qui constitue la principale différence entre lui et d'autres oxydes de tungstène (tels que le WO₃ en vrac ou le WO₂ en paillettes). En 2023, le KIST en Corée du Sud a observé en détail les nanobâtonnets de VTO par microscopie électronique à transmission (MET, tension d'accélération 200 kV, résolution ponctuelle 0,19 nm) et a constaté que leur diamètre variait de 20 à 50 nm, leur longueur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de 100 à 500 nm et leur rapport hauteur/largeur de 5 à 10. Français La microscopie électronique à balayage (MEB, 15 kV, mode électronique secondaire) a montré que les cristaux en forme d'aiguilles étaient disposés de manière ordonnée le long de la direction [010], avec une rugosité de surface inférieure à 5 nm (microscopie à force atomique, AFM, valeur RMS), un cône pointu à l'extrémité (angle de demi-apex d'environ 10°) et un diamètre de base légèrement plus grand (60-80 nm). Le TEM haute résolution (HRTEM) a mesuré l'espacement interplanaire de l'axe b à $3,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$, ce qui est cohérent avec les paramètres de l'axe b du système monoclinique. Les franges du réseau sont continues le long de l'axe de croissance, indiquant que la direction de croissance préférée est très cohérente avec le plan de cisaillement de la lacune d'oxygène.

Français Le mécanisme de formation de la structure en forme d'aiguille est étroitement lié aux propriétés cristallographiques de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a calculé l'énergie de surface du VTO par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, fonctionnelle GGA-PBE, énergie de coupure 400 eV) et a constaté que l'énergie de surface dans la direction [010] est la plus faible, à $0,8 \text{ J/m}^2$, ce qui est environ 30 à 40 % inférieur à la direction [100] ($1,2 \text{ J/m}^2$) et à la direction [001] ($1,1 \text{ J/m}^2$), entraînant la croissance anisotrope du cristal le long de l'axe b. Les lacunes d'oxygène amplifient encore cet effet, et le plan de cisaillement réduit la barrière énergétique dans la direction de croissance (simulation de dynamique moléculaire, $E_b < 0,5 \text{ eV}$). Français En 2023, l'Académie chinoise des sciences a utilisé la DRX synchrotron (longueur d'onde 0,154 nm, résolution angulaire $0,01^\circ$) pour analyser le VTO en forme d'aiguille et a constaté que l'intensité maximale du plan cristallin (010) était 50 % plus élevée que celle des autres plans cristallins, et le degré d'orientation était supérieur à 90 %, confirmant la tendance de croissance préférentielle de l'axe b. HRTEM a également montré que la distorsion du réseau à la pointe de l'aiguille était plus importante (déformation $\approx 1 \%$), la densité de lacunes d'oxygène était aussi élevée que 12 % (EDS, O:W = 2,60) et la surface W^{5+} représentait 20 % (XPS), indiquant que les défauts d'extrémité étaient concentrés et que l'activité était plus forte.

Les conditions de synthèse sont cruciales pour la régulation de la morphologie en forme d'aiguille. Français En 1996, le MIT aux États-Unis a utilisé l'évaporation thermique ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$, débit d'Ar 20 L/min, WO_3). Des nanoaiguilles de VTO ont été préparées à une pression de vapeur de 10^{-2} Pa , avec une longueur de plus de 500 nm et une uniformité morphologique de 85 % (statistiques SEM de 100 particules). L'expérience a montré qu'une température élevée favorise le mécanisme de croissance vapeur-solide (VS), et WO_3 . La vapeur se dépose sur le substrat (Si, 100) et s'étend rapidement le long de la direction [010]. En 2022, l'Université Tsinghua en Chine a synthétisé des nanobâtonnets de VTO par méthode solvothermale ($200 \text{ }^\circ\text{C}$, temps de réaction 12 h, concentration en PVP 0,5 g/L), avec un diamètre précisément contrôlé à $25 \pm 2 \text{ nm}$ et un rapport d'aspect de 8-10. Le PVP, en tant que tensioactif, réduit la tension superficielle de croissance latérale par adsorption sélective (de 20 %, modèle de Langmuir), inhibant efficacement l'expansion latérale des grains. En 2023, CTIA GROUP LTD a optimisé la méthode de réduction de l'hydrogène ($900 \text{ }^\circ\text{C}$, débit H_2 15 L/min, $\text{H}_2 / \text{Ar} = 1:1$) et préparé des nanobâtonnets d'un diamètre de 30 nm et d'une longueur de 300 nm grâce à un contrôle précis de la température ($\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) et un ajustement de l'atmosphère. L'écart morphologique est inférieur à 5 %, la production annuelle atteint 500 tonnes et la pureté est $> 99,98 \%$. Les statistiques SEM montrent que la proportion de structures en forme d'aiguille représente 95 %, et qu'un petit nombre de particules sont en forme de bâtonnet court (longueur $< 100 \text{ nm}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La structure en forme d'aiguille améliore considérablement la fonctionnalité du VTO. Sa surface spécifique élevée constitue un avantage clé. La valeur mesurée en 2023 est de 100-150 m²/g (BET, adsorption de N₂, 77 K), ce qui est bien supérieur au WO₃ traditionnel (20-50 m²/g), offrant davantage de sites pour les réactions de surface. Dans le domaine de la photocatalyse, les nanobâtonnets de VTO ont une efficacité de 92 % dans la dégradation du bleu de méthylène sous lumière visible (400-700 nm, intensité lumineuse 20 W/cm²), et la densité de sites actifs est de 1,2 mmol/g (NH₃ - TPD), ce qui est supérieur à celui du WO₃ (0,5 mmol/g).

Français Le rendement de paires électron-trou photogénérées est élevé (ESR, ·OH 10¹⁵ spins/g, ·O₂⁻ 10¹⁶ spins/g), et la structure en forme d'aiguille raccourcit le chemin de diffusion des porteurs (< 20 nm, durée de vie PL 2 ns). Dans les applications de stockage d'énergie, le VTO en forme d'aiguille fournit un canal de transport d'ions efficace. En 2022, l'Université Tsinghua a signalé que le coefficient de diffusion D_{Li⁺} de son électrode Li⁺ est d'environ 10⁻⁹ cm²/s (GITT), la capacité spécifique est de 650 F/g (CV, 1 M H₂SO₄, taux de balayage 10 mV/s), la stabilité du cycle est > 10⁴ fois et la densité d'énergie est de 50 Wh/kg. En électrochromisme, la structure en forme d'aiguille améliore la densité de charge (10¹⁸ cm⁻³, effet Hall). En 2023, Toshiba du Japon a utilisé un film VTO (épaisseur 200 nm, CVD) pour obtenir un changement de transmittance de 85 % à 15 % (1 V, temps de réponse < 3 s), et les coordonnées de chromaticité sont passées de L* = 90 à L* = 20, montrant une capacité de commutation de couleur rapide.

Cependant, les propriétés mécaniques de la structure en forme d'aiguille sont limitées. En 2022, l'Université de Californie a mesuré la contrainte de rupture des nanobâtonnets de VTO par des tests de nanoindentation (charge 10 mN, pénétrateur Berkovich) à seulement 40-50 MPa, ce qui est bien inférieur à celui du WO₃ en vrac (200 MPa), attribué à la forte densité de défauts aux joints de grains (MET, 10⁹ cm⁻²). Le rapport d'aspect élevé conduit à une concentration de contraintes (coefficient K_t ≈ 3, calcul de la mécanique de la rupture), et il est facile de se rompre sous charge mécanique (SEM, rugosité de la surface de rupture 10 nm). En 2023, l'Académie chinoise des sciences a découvert grâce à une simulation de dynamique moléculaire (LAMMPS, champ de force WO) que la fracture de la structure en forme d'aiguille commence à partir de la lacune d'extrémité (pic de contrainte 60 MPa) et se propage le long de la direction [010]. Une humidité élevée (> 80 % HR) détériore davantage les propriétés mécaniques, et l'adsorption des molécules d'eau (80 cm³/g, BET) induit une contrainte de surface (augmentation de 10 %), et le taux de fracture s'élève à 15 %.

Afin d'optimiser les propriétés mécaniques, diverses stratégies ont été proposées. En 2023, l'Université Tsinghua a amélioré la ténacité des nanobâtonnets de VTO par revêtement de carbone (CVD, atmosphère CH₄, 800 °C, épaisseur 5 nm), la contrainte de rupture a augmenté à 80 MPa et la conductivité a augmenté à 1 S/cm (méthode à quatre sondes), car la couche de carbone a réduit la contrainte aux joints de grains (réduite de 20 %, AFM). Le dopage au Zr (Zr : W = 1:100, méthode solvothermale) est également efficace. En 2022, le KIST en Corée du Sud a signalé que la déformation du réseau du VTO dopé au Zr était réduite à 0,2 % (DRX, décalage de position du pic < 0,05°), le taux de fracture était réduit à 5 % et la stabilité morphologique était améliorée de 30 %. Français De plus, en 2023, l'Université de Nagoya au Japon a tenté de cultiver du VTO en forme de tige courte (longueur 50-100 nm, rapport d'aspect < 5),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

avec une résistance mécanique de 100 MPa, mais la surface spécifique a été réduite à 80 m²/g, et l'efficacité photocatalytique a été réduite de 10 %. Dans l'ensemble, le revêtement de carbone est la meilleure solution à l'heure actuelle, qui non seulement conserve la forte activité de la structure en forme d'aiguille (taux de dégradation > 90 %), mais améliore également la durabilité mécanique, jetant les bases d'applications industrielles (telles qu'une production annuelle > 1 000 tonnes).

2.2 Propriétés physiques

2.2.1 Propriétés optiques (bande interdite et absorption)

Français Les propriétés optiques du VTO sont caractérisées par une bande interdite étroite et une forte absorption de la lumière visible, ce qui est la base de son application en photocatalyse, électrochromisme et d'autres domaines. En 2022, l'Université de Nagoya au Japon a mesuré la bande interdite du VTO à 2,2-2,4 eV par spectroscopie de réflectance diffuse ultraviolet-visible (DRS UV-Vis, gamme de longueurs d'onde 200-800 nm, détection de sphère intégrant), et analysé par la méthode Tauc ($(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$) que le bord d'absorption de la lumière est situé à 550-600 nm. Cette bande interdite est significativement inférieure à celle de WO₃ 2,7-2,8 eV (UV-Vis, bord d'absorption 450 nm), ce qui le rend plus efficace dans la région de la lumière visible. Français Le coefficient d'absorption α mesuré expérimentalement du VTO est d'environ 10⁵ cm⁻¹ (méthode de Beer-Lambert, film de 200 nm d'épaisseur), et le taux d'absorption dans la région de la lumière visible (400-700 nm) dépasse 80 %, dépassant de loin WO₃ (< 50 %). En 2023, l'Académie chinoise des sciences a vérifié en outre par ellipsométrie (longueur d'onde 300-1000 nm, angle d'incidence 60°) que l'indice de réfraction n du VTO est d'environ 2,3 à 550 nm et le coefficient d'extinction k est d'environ 0,5, indiquant qu'il possède de fortes capacités de diffusion et d'absorption de la lumière, ce qui explique son aspect violet (CIE L a b*, L* = 40, a* = 20, b* = -10).

Le mécanisme de réduction de la bande interdite est étroitement lié aux lacunes d'oxygène. En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a calculé la structure électronique de W₁₈O₄₉ par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, fonctionnelle hybride HSE06, énergie de coupure 500 eV) et a découvert que les lacunes d'oxygène introduisent une bande intermédiaire dans la bande interdite, à 0,4-0,6 eV du bas de la bande de conduction. Le haut de la bande de valence est principalement composé d'orbitales O 2p, et le bas de la bande de conduction est dominé par les orbitales W 5d. L'état de lacune améliore la probabilité de transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction (les éléments de la matrice de transition augmentent de 25 % et le niveau de Fermi monte de 0,2 eV). Cette théorie a été vérifiée expérimentalement. Français En 2023, le KIST en Corée du Sud a mesuré la durée de vie de fluorescence τ du VTO à environ 2 ns par spectroscopie de photoluminescence (PL, longueur d'onde d'excitation 450 nm, puissance 10 mW), ce qui est 60 % plus court que WO₃ (5 ns), indiquant que le taux de recombinaison électron-trou est réduit (taux de recombinaison $k_r \approx 5 \times 10^8$ s⁻¹). La spectroscopie de photoélectrons ultraviolets (UPS, source He I, 21,2 eV) montre que la fonction de travail du VTO est de 4,8 eV, ce qui est inférieur aux 5,2 eV du WO₃, indiquant que les électrons photogénérés sont plus susceptibles de migrer vers la surface (différence de fonction de travail $\Delta\Phi = 0,4$ eV). Les tests ESR ont en outre confirmé que les électrons hautement actifs générés par les états de vacance (valeur $g = 2,002$, 10¹⁵ spins/g) supportent les réactions photocatalytiques.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La modification du dopage optimise significativement les propriétés optiques du VTO. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a préparé du VTO dopé au Ti par une méthode solvothermale (200 °C, temps de réaction 12 h, précurseur $TiCl_4$) . $Ti:W = 1:20$), la bande interdite est tombée à 2,1 eV et le bord d'absorption s'est décalé vers le rouge à 620 nm (DRS UV-Vis). Ti^{4+} (rayon ionique 0,68 Å) a remplacé W^{6+} (0,60 Å) pour introduire une contrainte de réseau, et la DRX a montré que le pic (401) s'est décalé de $0,1^\circ$ ($2\theta = 23,6^\circ$) et que la concentration de lacunes d'oxygène a augmenté à 12 % (XPS, pic O 1s 530,5 eV). Les expériences photocatalytiques montrent que le rendement en H_2 du Ti-VTO sous lumière visible (400 nm, 20 W/cm^2) est de 250 $\mu mol / h \cdot g$, ce qui est meilleur que le VTO pur (200 $\mu mol / h \cdot g$), car l'orbitale Ti 4d augmente la bande de conduction (DFT, $\Delta E_c \approx 0,2$ eV). En 2022, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a préparé le N-VTO en dopant N ($N:W = 1:50$, 800 °C) avec du gaz de décomposition NH_3 . La bande interdite a alors chuté à 2,15 eV et le pic d'absorption s'est décalé à 610 nm. L'orbitale N 2p élève le haut de la bande de valence ($\Delta E_v \approx 0,3$ eV, DFT), et l'efficacité photocatalytique est augmentée de 15 % (taux de dégradation de 94 %). En 2023, l'Université de Californie, aux États-Unis, a expérimenté le double dopage ($Ti + N$, $Ti:N:W = 1:1:50$), et la bande interdite a été encore réduite à 2,0 eV et décalée vers le rouge à 630 nm, mais la distorsion du réseau était trop importante (déformation 1,5 %, largeur du pic XRD $0,4^\circ$) et la stabilité a diminué (l'efficacité photocatalytique a fluctué de ± 10 %).

Français Les VTO sont excellents dans les applications. Dans le domaine de la photocatalyse, sa bande interdite étroite prend en charge les réactions induites par la lumière visible. Des expériences en 2023 ont montré que les nanobâtonnets de VTO (longueur 300 nm) dégradent le bleu de méthylène avec une efficacité de 92 % sous une irradiation lumineuse de 400 à 700 nm, et avaient un rendement élevé en oxygène actif (ESR, $\cdot OH 10^{15}$ spins/g, $\cdot O_2^- 10^{16}$ spins/g). Le mécanisme photocatalytique est le suivant : les électrons photogénérés passent des états de lacune à la bande de conduction ($E_{cb} \approx -0,5$ V vs. NHE), réagissent avec O_2 pour générer $\cdot O_2^-$; les trous restent dans la bande de valence ($E_{vb} \approx 1,7$ V), oxydant H_2O pour générer $\cdot OH$. Français Dans les applications électrochromiques, en 2023, Toshiba du Japon a utilisé un film VTO (épaisseur 200 nm, préparé par la méthode CVD) pour développer des fenêtres intelligentes, avec une transmittance réduite de 85 % à 15 % (appliqué 1 V, temps de réponse < 3 s), et le rapport de commutation a atteint 5:1. Les coordonnées chromatiques sont passées de $L^* = 90$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ à $L^* = 20$, $a^* = 5$, $b^* = -5$, montrant d'excellentes capacités de modulation des couleurs. Dans les revêtements de contrôle thermique, la forte absorptivité du VTO (> 80 %) prend en charge la régulation infrarouge. En 2022, Fraunhofer en Allemagne a testé que son émissivité est passée de 0,2 à 0,8 (300-1000 °C), ce qui est adapté aux engins spatiaux.

La stabilité des propriétés optiques est fortement affectée par les conditions environnementales. En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a mené une expérience d'oxydation à haute température (1 000 °C, débit d' O_2 de 10 l/min, pendant 2 h) et a constaté que la bande interdite VTO augmentait à 2,5 eV (UV-Vis) et que l'absorptivité chutait à 60 %, car les lacunes d'oxygène étaient réduites à 4 % (XPS, W^{5+} représentant < 5 %). Le test de vieillissement UV (365 nm, 100 W/m^2 , 100 h) a montré que la fluctuation de la bande interdite était inférieure à 0,1 eV, mais que la densité des défauts de surface augmentait à $10^{10} cm^{-2}$ (MET) et l'efficacité de dégradation a diminué de 10 % (88 %). Sous une humidité élevée (> 80 % HR), l'adsorption des molécules d'eau (80 cm^3 / g , BET) a conduit à une oxydation de surface (W^{5+} est tombé à 8 %), et le pic d'absorption s'est décalé vers le bleu à 540 nm. Pour

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

améliorer la stabilité, un processus de synthèse à basse température ($< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, atmosphère protectrice H_2 / Ar) est nécessaire, ou SiO_2 (5 nm d'épaisseur) est recouvert par dépôt de couche atomique (ALD). En 2023, l'Université Tsinghua a vérifié que la fluctuation de la bande interdite du VTO recouvert de SiO_2 est inférieure à 0,05 eV, que l'efficacité de dégradation reste $> 90\%$ (vieillessement de 200 h) et que la stabilité est améliorée de 20%. À l'avenir, le dopage avec des métaux précieux (tels que Pt, Pt:W = 1:100) pourrait réduire davantage le taux de recombinaison (durée de vie PL $< 1\text{ ns}$) et augmenter l'efficacité photocatalytique à plus de 95%.

2.2.2 Propriétés électriques (conductivité et migration des porteurs)

Français Les propriétés électriques du VTO sont déterminées conjointement par les lacunes d'oxygène et les structures en forme d'aiguille, ce qui lui confère des avantages significatifs dans le stockage d'énergie, les capteurs et d'autres domaines. En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a mesuré la conductivité du film VTO (épaisseur 200 nm, préparé par CVD) par la méthode des quatre sondes à $10^{-2} - 10^{-1}\text{ S/cm}$, ce qui est significativement plus élevé que WO_3 (10^{-3} S/cm). Le test à effet Hall (champ magnétique 0,5 T, température 300 K) montre que le VTO est un semi-conducteur de type n avec une concentration de porteurs de $10^{18} - 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ et une plage de mobilité de $5 - 10\text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$, ce qui est inférieur à celui du monocristal WO_3 ($20\text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$). Français Le W^{5+} (XPS, 15%) introduit par les lacunes d'oxygène fournit des électrons supplémentaires. Les calculs DFT (fonctionnelle PBE) montrent que la densité électronique augmente de 30% et que le niveau de Fermi se décale de 0,2 eV. Cependant, la diffusion aux joints de grains de la structure en forme d'aiguille limite la mobilité. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a mesuré le libre parcours moyen à moins de 10 nm et le temps de diffusion à environ 1 ps par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS, source d'ions Cs^+). La microscopie à force atomique conductrice (C-AFM, polarisation 1 V) a en outre révélé que la densité de courant le long de la direction [010] est 50% plus élevée (10^{-6} A/cm^2), montrant une conductivité anisotrope significative.

Français La conductivité est étroitement liée au processus de synthèse. Des expériences menées en 2023 ont montré que la conductivité de la nanopoudre de VTO (taille des particules 30-50 nm) préparée par la méthode de réduction à l'hydrogène ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$, débit de H_2 15 L/min, $\text{H}_2 / \text{Ar} = 1:1$) atteignait 0,1 S/cm, et la concentration de lacunes d'oxygène était de 8 à 10% (XPS). La modification du composite a considérablement amélioré les performances. En 2022, l'Université Tsinghua a composé du VTO avec des nanotubes de carbone (CNT, teneur 10% en poids) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, atmosphère de CH_4 , $800\text{ }^{\circ}\text{C}$), et la conductivité a augmenté à 1 S/cm, et la mobilité a atteint $15\text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$. Français La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS, fréquence 10 mHz-100 kHz, 1 $\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$) montre que la résistance d'interface R_{ct} du composite est réduite de $50\ \Omega$ à $8\ \Omega$, et le coefficient de diffusion ionique D_{Li^+} est augmenté à $10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$ (ajustement du tracé de Nyquist), ce qui est un ordre de grandeur supérieur au VTO pur ($10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$). En 2023, le KIST de Corée du Sud a atteint une conductivité de 1,5 S/cm grâce au revêtement de graphène (épaisseur 2 nm, méthode de transfert), car le réseau conducteur bidimensionnel du graphène réduit la résistance aux joints de grains ($R_{gb} < 5\ \Omega$).

Français Les propriétés électriques sont exceptionnelles dans les applications. Dans le domaine du

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

stockage d'énergie, un rapport expérimental de 2023 a montré que la capacité spécifique de l'électrode composite VTO@C atteignait 700 F/g (CV, 1 MHz SO₄, taux de balayage 10 mV/s), la stabilité du cycle était >10⁴ fois (taux de rétention de capacité 95%), la densité d'énergie était de 50 Wh/kg et la densité de puissance était >1000 W/kg, ce qui est adapté aux supercondensateurs. Le mécanisme de conduction est la conduction des électrons par saut d'état de lacune (énergie d'activation E_a ≈ 0,2 eV, ajustement d'Arrhenius), et la résistance aux joints de grains représente 60 % de la résistance totale (EIS). Français En détection de gaz, en 2022, l'Université de Nagoya au Japon a utilisé un film mince VTO (épaisseur 100 nm, méthode de pulvérisation cathodique) pour détecter NH₃ (500 ppm, 300 °C), avec un taux de réponse > 50 %, un temps de réponse < 10 s et un temps de récupération < 20 s, en raison de la forte densité de porteurs améliorant le signal électrique (sensibilité S = ΔR/R₀ ≈ 0,6). En 2023, l'Académie chinoise des sciences a testé son taux de réponse au NO₂ (100 ppm) à 40 %, avec une meilleure sélectivité que le CO (< 10 %), montrant une sensibilité multigaz.

Français La température a un effet significatif sur les propriétés électriques. En 2023, des tests effectués par l'Institut Fraunhofer en Allemagne ont montré que la conductivité du VTO diminuait de 30 % (10⁻³ S/cm) à 500 °C en raison d'une réparation partielle des lacunes d'oxygène (XPS, W⁵⁺ diminué à 5 %) et d'une reconstruction du réseau (DRX, 2θ = 23,1° amélioré). À basse température (-20 °C), la mobilité diminuait à 2 cm²/V·s (Hall), la concentration de porteurs diminuait à 10¹⁷ cm⁻³ et l'effet de congélation des électrons était évident (E_a augmentait à 0,3 eV). Après un cyclage à haute température (300-600 °C, 10 fois), la conductivité fluctuait de ± 20 %, ce qui indique que la stabilité thermique doit être améliorée. À une humidité élevée (> 80 % HR), l'adsorption d'eau (80 cm³/g, BET) conduit à une augmentation de 15 % de la résistance de surface (méthode à quatre sondes) en raison du criblage H₂O des porteurs de charge.

Français Les stratégies d'optimisation incluent le dopage et la composition. En 2023, le KIST de Corée du Sud a préparé du N-VTO par dopage N (N:W = 1:50, atmosphère NH₃, 800 °C), et la fluctuation de conductivité a été contrôlée à 5 % (-20 °C à 300 °C), et l'orbite N 2p a stabilisé le porteur (DFT, E_f décalé vers le haut de 0,1 eV). Le revêtement en carbone est également efficace. En 2022, l'Université Tsinghua a signalé que le VTO@C maintenait une conductivité de 0,8 S/cm à 600 °C, une résistance à la chaleur augmentée de 25 % et une stabilité du cycle > 95 % (5 000 fois). En 2023, l'Université de Californie, aux États-Unis, a tenté de doper l'Ag (Ag:W = 1:100), et la conductivité a atteint 2 S/cm, mais le coût a augmenté de 50 % (prix du précurseur d'Ag > 100 USD/g), limitant ainsi les applications à grande échelle. À l'avenir, les composites de matériaux bidimensionnels (tels que MoS₂) pourraient augmenter la mobilité à 20 cm²/V·s tout en maintenant des performances à basse température (fluctuations < 3 %), offrant ainsi un support pour des dispositifs hautes performances.

2.3 Propriétés chimiques

2.3.1 Comportement redox

Français Le comportement redox du VTO est déterminé par la conversion réversible de W⁵⁺ et W⁶⁺, qui est sa propriété chimique principale dans la photocatalyse, le stockage d'énergie et la production de poudre de tungstène. En 2022, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a mesuré le pic d'oxydation du VTO à

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

0,8 V et le pic de réduction à 0,4 V par voltamétrie cyclique (CV, surface d'électrode 1 cm², 0-1 V vs. Ag/AgCl, 1 M H₂SO₄), avec une différence de potentiel de $\Delta E = 0,4$ V, indiquant que sa réversibilité redox est meilleure que celle du WO₃ ($\Delta E = 0,6$ V). Lors de l'oxydation, W⁵⁺ est converti en W⁶⁺ (XPS, la proportion de W⁵⁺ chute de 15 % à 5 %), libérant des électrons (densité de courant 10 mA/cm²); lors de la réduction, W⁶⁺ accepte des électrons et récupère en W⁵⁺, et l'efficacité du processus est > 90 % (efficacité de Faraday). En 2023, l'Académie chinoise des sciences a mesuré la capacité redox du VTO à 100 mC/cm² en utilisant une station de travail électrochimique (taux de balayage 50 mV/s), ce qui est supérieur à WO₃ (70 mC/cm²) car les lacunes d'oxygène augmentent les sites actifs (1,2 mmol/g, NH₃-TPD).

Le comportement à l'oxydation est déterminé par l'environnement. En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a vérifié, par des expériences d'oxydation à haute température (600 °C, débit d'O₂ de 10 L/min, 2 h), que le VTO était complètement converti en WO₃ (DRX, $2\theta = 23,1^\circ, 24,4^\circ$), que le W⁵⁺ était réduit à < 2 % (XPS) et que la masse augmentait de 5 % (analyse thermogravimétrique, TGA). Le taux d'oxydation est exponentiellement lié à la température (Arrhenius, $E_a \approx 50$ kJ/mol), avec un taux de conversion de seulement 20 % à 500 °C et de 95 % à 800 °C. En 2023, l'Université de Nagoya au Japon a testé son comportement à l'oxydation dans une solution de H₂O₂ (10 % en poids, 25 °C). En 30 minutes, W⁵⁺ a été réduit de 80 % (XPS) et le taux de dissolution de surface a atteint 20 % (ICP-MS, concentration W 50 ppm), indiquant la destructivité des oxydants forts sur sa structure.

Le comportement de réduction est plus significatif. Des expériences menées en 2023 ont montré que le VTO peut être complètement réduit en métal W (DRX, $2\theta = 40,3^\circ$, cubique centré) à 900 °C et un débit de H₂ de 15 L/min, avec une pureté > 99,9 % et un rendement > 95 %. Le processus de réduction est divisé en deux étapes : d'abord la conversion en WO₂ (700 °C, $2\theta = 37,1^\circ$), puis en W (> 850 °C), avec une perte de masse d'environ 10 % à chaque étape (ATG). En photocatalyse, le VTO présente une capacité de réduction exceptionnelle. Français En 2023, le KIST en Corée du Sud a rapporté que le rendement en O₂⁻ du Ti-VTO (Ti:W = 1:20) sous lumière visible (400 nm, 20 W/cm²) atteignait 10¹⁶ spins/g (ESR), et le rendement en H₂ était de 250 μmol/h·g, attribué au potentiel de bande de conduction $E_{cb} \approx -0,5$ V (Mott-Schottky). Dans le stockage d'énergie, la réductibilité du VTO soutient l'inclusion de Li⁺. En 2022, l'Université Tsinghua a mesuré sa capacité de décharge du premier cycle de 800 mAh/g (0,1 C) et sa capacité réversible de 600 mAh/g.

Le comportement redox est largement utilisé. Dans la production de poudre de tungstène, le VTO est utilisé comme précurseur, avec une production annuelle de 2 000 tonnes (données de 2023), et la consommation d'énergie de réduction est inférieure à 500 kWh/tonne. En photocatalyse, sa décomposition réductrice des molécules d'eau, l'Académie chinoise des sciences a signalé en 2023 que le rendement en H₂ du VTO augmentait de 20 % (280 μmol/h·g) en conditions acides (pH 4). En électrochromisme, la conversion W⁵⁺/W⁶⁺ entraîne un changement de couleur. En 2023, Toshiba (Japon) a vérifié que l'efficacité d'injection de charge du film VTO atteignait 50 mC/cm², ce qui est supérieur à celui du WO₃ (30 mC/cm²). Cependant, un environnement fortement oxydant (tel que O₃, 1 ppm) entraînera une oxydation irréversible (W⁵⁺ < 1 %, XPS), et les performances chuteront de 30 %.

Pour protéger les propriétés redox, les conditions extrêmes doivent être évitées. En 2023, l'Université

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tsinghua a réduit le taux d'oxydation (taux de conversion $< 10\%$ à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, O_2) par revêtement SiO_2 (ALD, épaisseur 5 nm), et le rendement H_2 est resté $> 90\%$ (200 h). Le dopage au Mo ($\text{Mo}:\text{W} = 1:50$) est également efficace. En 2022, le KIST en Corée du Sud a signalé que le potentiel d'oxydation du Mo-VTO est passé à $0,9\text{ V}$ (CV) et que la résistance à l'oxydation a augmenté de 25% . À l'avenir, la régulation de la distribution des lacunes (optimisation de l'IA, précision $> 95\%$) pourrait encore améliorer la réversibilité ($\Delta E < 0,3\text{ V}$) et élargir le champ d'application.

2.3.2 Activité de surface et caractéristiques d'adsorption

Français Le VTO provient de sa structure en forme d'aiguille et de sa concentration élevée en lacunes d'oxygène, qui constitue le principal avantage de ses propriétés chimiques. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a déterminé que la surface spécifique des nanobâtonnets de VTO était de 100 à $150\text{ m}^2/\text{g}$ et la porosité de $0,4$ à $0,5\text{ cm}^3/\text{g}$ (méthode BJH) par la méthode BET (adsorption de N_2 , 77 K), ce qui est bien supérieur à celui de WO_3 (20 à $50\text{ m}^2/\text{g}$). La désorption programmée en température de NH_3 (NH_3 -TPD, vitesse de chauffage de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) a montré que la densité du site actif du VTO était de $1,2\text{ mmol}/\text{g}$ et que les sites acides étaient principalement des acides de Lewis ($\text{pK}_a \approx 3$, contribution de W^{5+}), ce qui était 2 à 3 fois supérieur à celui de WO_3 ($0,5\text{ mmol}/\text{g}$). Les expériences d'adsorption montrent que la capacité d'adsorption du VTO pour le CO_2 est de $50\text{ cm}^3/\text{g}$ (273 K , 1 atm , modèle de Langmuir) et pour H_2O de $80\text{ cm}^3/\text{g}$ (298 K , HR 50%), en raison de la coordination moléculaire améliorée due aux lacunes de surface (DFT, énergie d'adsorption $-0,8\text{ eV}$).

L'activité de surface prend en charge une variété d'applications. En photocatalyse, des expériences menées en 2023 ont montré que le VTO dégradait le bleu de méthylène avec une efficacité de 92% sous lumière visible ($400\text{-}700\text{ nm}$, $20\text{ W}/\text{cm}^2$), en raison des sites actifs élevés accélérant le transfert d'électrons (PL, taux de recombinaison $< 5 \times 10^8\text{ s}^{-1}$). En détection de gaz, en 2022, l'Université de Nagoya au Japon a signalé que le taux de réponse du film VTO (épaisseur 100 nm) à NH_3 (500 ppm) était $> 50\%$, car la résistance changeait significativement après l'adsorption de NH_3 sur la surface ($\Delta R/R_0 \approx 0,6$). En 2023, l'Académie chinoise des sciences a testé sa capacité d'adsorption pour NO_2 (100 ppm) à $40\text{ cm}^3/\text{g}$, avec un taux de réponse de 40% , et une sélectivité meilleure que CO ($< 10\%$). La spectroscopie infrarouge in situ (FTIR, 298 K) a montré que le pic OH^- (3400 cm^{-1}) sur la surface du VTO était de forte intensité et que l'angle de contact était $< 30^{\circ}$, indiquant une forte hydrophilie.

Les conditions environnementales affectent l'activité de surface. Sous une humidité élevée ($> 80\%$ HR), H_2O est adsorbé de manière excessive ($> 100\text{ cm}^3/\text{g}$), recouvrant les sites actifs, et l'efficacité de dégradation chute à 85% . En 2023, l'Université de Californie a testé que les lacunes de surface diminuaient à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (XPS, $\text{W}^{5+} < 5\%$) et que la capacité d'adsorption diminuait de 30% . Un environnement acide ($\text{pH } 4$) améliore l'adsorption (capacité de $\text{CO}_2 + 20\%$) en raison de l'acidité de Lewis accrue due à la protonation. Les stratégies d'optimisation incluent la modification hydrophobe. En 2023, l'Université Tsinghua a augmenté l'angle de contact à 90° grâce à un revêtement SiO_2 (ALD, épaisseur 5 nm), réduit l' H_2O adsorbé à $40\text{ cm}^3/\text{g}$ et stabilisé l'efficacité de dégradation à $> 90\%$. Le dopage avec F ($\text{F}:\text{W} = 1:100$) est également efficace. En 2022, le KIST de Corée du Sud a signalé que la densité du site actif du F-VTO atteignait $1,5\text{ mmol}/\text{g}$ et que la résistance à l'humidité était améliorée de 15% . À l'avenir, la fonctionnalisation de surface (comme l'amination) pourrait encore améliorer

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

l'adsorption sélective ($\text{NO}_2 > 60 \text{ cm}^3/\text{g}$) et élargir les applications de détection.

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, $\text{WO}_{2.72}$ or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : $\text{WO}_{2.72}$ (or $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$), purple tungsten oxide. **Purity** $\geq 99.9\%$, with extremely low impurity content.

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 3 : Synthèse de l'oxyde de tungstène violet

3.1 Préparation en phase gazeuse

3.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode de dépôt d'oxyde de tungstène violet (VTO, $W_{18}O_{49}$) sur un substrat par réaction chimique utilisant un précurseur gazeux. Il occupe une place importante dans la recherche en laboratoire et les applications de haute technologie, car il permet de contrôler avec précision l'épaisseur du film et la morphologie de la nanostructure. Le principe de base du CVD consiste à vaporiser le composé source de tungstène, puis à générer le produit cible à la surface du substrat par réaction chimique avec le gaz de réaction à haute température. Le procédé comprend cinq étapes principales : volatilisation du précurseur, transport en phase gazeuse, adsorption en surface, réaction et dépôt. La technologie CVD a été utilisée pour la première fois dans la préparation de films semi-conducteurs dans les années 1960, tandis que la synthèse CVD du VTO s'est progressivement développée dans les années 1990 avec l'essor de la recherche sur les nanomatériaux. En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a pris l'initiative de signaler un procédé CVD basse pression (LPCVD) pour la préparation de films VTO de haute pureté, et ses excellentes performances dans le domaine des dispositifs électrochromes et des photocatalyseurs ont attiré une large attention.

Le dispositif expérimental utilise généralement un réacteur à tube de quartz (diamètre intérieur 50-100 mm, longueur 1-2 m, résistance à la température maximale 1200 °C), équipé d'un régulateur de débit massique de haute précision (MFC, précision ± 1 sccm, série Brooks 5850E) et d'une pompe à vide mécanique (pression ultime $< 10^{-4}$ Pa, vitesse de pompage 10-20 L/s, Edwards RV12). Le système de chauffage utilise un four à résistance (puissance 5-10 kW, précision de régulation de température ± 1 °C,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

régulateur PID Eurotherm 2408) pour assurer une température uniforme dans la zone de réaction. Le précurseur de source de tungstène le plus courant est le WCl_6 (hexachlorure de tungstène, pureté 99,9 %, Sigma-Aldrich, point de fusion 275 °C), généré par sublimation thermique (200-250 °C, pression de vapeur 0,1-0,5 Pa, estimée par l'équation de Clausius-Clapeyron). Les gaz de réaction comprennent O_2 (pureté 99,999 %, Air Liquide) et H_2 (pureté 99,99 %, Linde), complétés par Ar (pureté 99,999 %) comme gaz de dilution et gaz vecteur. Français Le substrat est généralement une plaquette de Si (100) (taille 2×2 cm, épaisseur 500 μm), dont la surface est nettoyée par ultrasons (acétone, éthanol 10 min chacun, fréquence 40 kHz, puissance 100 W) et gravée HF (5 % en poids, 30 s, élimination de la couche de SiO_2 , rugosité <1 nm, AFM). Les paramètres typiques du procédé sont : température de réaction 800-900°C (longueur de zone uniforme 20 cm), pression 10-100 Pa, débit de WCl_6 0,1-0,2 sccm, rapport de débit $H_2:O_2$ 2 : 1-4 : 1 (débit total 50-100 sccm, H_2 20-40 sccm, O_2 10-20 sccm), temps de dépôt 1-2 h.

Le CVD est complexe et se déroule par étapes. Tout d'abord, WCl_6 se décompose à haute température pour générer W et Cl_2 ($WCl_6 \rightarrow W + 3Cl_2$, $\Delta G = -50$ kJ/mol, 900 °C, données thermodynamiques basées sur HSC Chemistry 9.0). Les atomes de W générés réagissent rapidement avec O_2 pour générer WO_3 ($W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$, $\Delta G = -200$ kJ/mol), et cette étape est dominante lorsque O_2 est suffisant. Français Par la suite, H_2 réduit partiellement WO_3 en $W_{18}O_{49}$ sur la surface du substrat ($18WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, $\Delta G = -30$ kJ/mol). En 2023, l'Académie chinoise des sciences a utilisé un spectromètre de masse quadripolaire in situ (QMS, Pfeiffer PrismaPlus, plage de détection $m/z = 1-200$, sensibilité 10^{-14} mbar) pour surveiller les intermédiaires de réaction et a constaté que les intensités maximales de W^+ ($m/z = 184$) et H_2O^+ ($m/z = 18$) augmentaient de manière significative avec l'augmentation du débit de H_2 . Français Lorsque le rapport $H_2:O_2$ est passé de 2:1 à 3:1 (débit total 60 sccm), la concentration de lacunes d'oxygène est passée de 5 % à 15 % (XPS, spectre W 4f, énergie de liaison W^{5+} 34,8 eV), $W_{18}O_{49}$ Le rapport de phase est de 95 % (DRX, $Cu K\alpha$, $\lambda = 1,5406$ Å, pics caractéristiques $2\theta = 23,5^\circ, 25,8^\circ$). En dessous de $H_2:O_2 = 1:1$, le produit est principalement WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$, représentant >80 %). La vitesse de dépôt est généralement de 5 à 10 nm/min (mesure transversale SEM, JEOL JSM-7800F, tension d'accélération 15 kV), l'épaisseur du film peut être contrôlée à 100-500 nm et la rugosité de surface est < 5 nm (AFM, Bruker Dimension Icon, plage de balayage 5×5 μm).

Le contrôle de la morphologie est la technologie de base du CVD et est directement affecté par la température, la pression et le rapport gaz/air. En 2022, le Massachusetts Institute of Technology (MIT) a préparé des nanoaiguilles VTO (longueur 300-600 nm, diamètre 20-40 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20, 200 kV) en augmentant la température de réaction à 950 °C ($H_2:O_2 = 4:1$, débit total 80 sccm), avec un rapport d'aspect de 10-15. Une température élevée améliore le coefficient de diffusion de vapeur ($D_W \approx 10^{-5}$ cm²/s, estimé sur la base de la loi de Fick), favorisant une croissance unidimensionnelle le long de la direction [010] (HRTEM, espacement interplanaire 3,78 Å, correspondant à l'axe b). Français La pression a été réduite à 10 Pa ($H_2:O_2 = 2:1$) pour produire un film uniforme (épaisseur 200 nm, écart < 5 %, SEM), car la basse pression a prolongé le libre parcours moléculaire moyen (> 10 cm, nombre de Knudsen > 1), réduisant les collisions en phase gazeuse et l'agglomération. En 2023, l'Institut coréen des sciences et technologies (KIST) a ajusté le rapport $H_2:O_2$ à 5:1 (débit total 100 sccm), le rapport des nanoaiguilles a augmenté à 80 % (SEM a compté 200 particules) et la concentration de lacunes d'oxygène a atteint 10 % (EDS, O:W = 2,70, Oxford X-Max 50). Un gaz de dilution Ar ($Ar:H_2 = 1:1$, débit total 150 sccm) a été introduit pour préparer des nanobâtonnets de VTO (diamètre 25 nm,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

longueur 250 nm), et la cohérence morphologique a été améliorée de 15 % (écart type < 3 nm), car Ar a réduit la vitesse de réaction (vitesse de dépôt tombée à 3 nm/min), inhibant une croissance excessive. Le type de substrat a également un effet significatif sur la morphologie. En 2022, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a utilisé un substrat Al₂O₃ (rugosité 10 nm, porosité 20 %) pour générer du VTO en forme de bâtonnet court (longueur 100-150 nm, rapport d'aspect 5), en raison de défauts de surface et de pores induits par une nucléation hétérogène (densité de nucléation 10⁹ cm⁻², MEB).

Français Les propriétés physiques et chimiques du VTO sont étroitement liées aux paramètres du procédé CVD. Des expériences menées en 2023 ont montré que le film VTO préparé à 900 °C et H₂ : O₂ = 3:1 (débit total 60 sccm) avait une bande interdite de 2,3 eV (spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis, UV-Vis DRS, Shimadzu UV-3600, méthode Tauc, seuil d'absorption 550 nm), une surface spécifique de 80 m² / g (BET, adsorption N₂, Micromeritics ASAP 2020) et une conductivité de 0,1 S/cm (méthode à quatre sondes, Keithley 2400, 300 K). Les tests de performance électrochimique (voltamétrie cyclique, CV, électrolyte 1 M H₂ SO₄, taux de balayage 10 mV/s, interface Gamry 1010E) ont montré que la capacité spécifique atteignait 600 F/g, la stabilité du cycle était >10⁴ fois (taux de rétention de capacité 95 %, profondeur de charge et de décharge 80 %), la densité énergétique était de 40 Wh /kg et la densité de puissance était >1000 W/kg, ce qui convient aux supercondensateurs.

Français Les performances photocatalytiques sont excellentes. Sous lumière visible (400-700 nm, lampe au xénon 20 W/cm², Newport 67005), l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène est de 90 % (temps de réaction 2 h), et le rendement en oxygène actif est élevé (résonance de spin électronique, ESR, Bruker EMXnano, ·OH 10¹⁵ spins/g, ·O₂⁻ 10¹⁶ spins/g), ce qui est attribué à la bande interdite étroite et à la séparation améliorée par la lacune d'oxygène des paires électron-trou photogénérées (spectre de photoluminescence, PL, excitation 450 nm, durée de vie τ ≈ 2 ns). Les tests de performance électrochromique (poste de travail électrochimique, appliqué 1 V vs. Ag/AgCl) ont montré que la transmittance du film est passée de 85 % à 15 % (temps de réponse < 3 s, coordonnées de chromaticité CIE L^{*} a^{*} b^{*} modifiées de L^{*} = 90, a^{*} = 0, b^{*} = 0 à L^{*} = 20, a^{*} = 5, b^{*} = -5) en raison de la densité de charge accrue (10¹⁸ cm⁻³, effet Hall, Lakeshore 8404) en raison de la concentration élevée de lacunes.

Cependant, des températures élevées (> 1000 °C, H₂ : O₂ = 2:1) conduisent à WO₃. Le rapport de phase augmente (DRX, 2θ = 23,1° représente 20 %), la bande interdite monte à 2,5 eV et l'efficacité photocatalytique chute à 70 %. Lorsque le débit de H₂ est trop faible (< 10 sccm, H₂ : O₂ = 1:2), WO_{2.9} (2θ = 26,5°, représentant > 50 %) est généré, la conductivité chute à 10⁻³ S / cm et la capacité spécifique n'est que de 300 F/g.

Le CVD présente un potentiel important dans les applications industrielles. En 2023, Toshiba Corporation du Japon a utilisé un équipement CVD continu (système rouleau à rouleau, vitesse du substrat 1 m/min, longueur de la zone de réaction 2 m) pour produire un film VTO avec une production annuelle de 10⁴ m² (épaisseur 200 nm, uniformité > 95 %) pour la fabrication de fenêtres intelligentes, avec une plage de réglage de la transmittance de 85 % à 15 %, un temps de réponse < 3 s, et a été appliqué aux bâtiments économes en énergie (économie d'énergie annuelle > 100 kWh/m²).

En 2022, l'Université de Californie à Berkeley a développé un réseau de nanoaiguilles VTO (surface

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10×10 cm, densité d'aiguilles 10^8 cm^{-2}) pour capteurs de gaz afin de détecter NH_3 (500 ppm, 300 °C) avec un taux de réponse > 50 %, un temps de réponse < 10 s et une valeur de production annuelle d'environ 1 million de dollars américains. Les avantages du CVD sont un contrôle précis (écart d'épaisseur < 5 %, impuretés < 0,01 % en poids, ICP-MS, Agilent 7900) et une grande pureté, qui répondent aux besoins d'applications à forte valeur ajoutée telles que les dispositifs optoélectroniques et les revêtements aéronautiques. En 2023, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a appliqué des films VTO (épaisseur 150 nm) aux revêtements de contrôle thermique, augmentant l'émissivité infrarouge de 0,2 à 0,8 (300-1000°C) pour la gestion thermique des satellites, avec une production annuelle de 5000 m².

Cependant, le procédé CVD est confronté à de multiples défis. L'équipement est très complexe, avec un investissement total de > 100 000 \$ pour le système de vide (pompe rotative + pompe turbomoléculaire, puissance > 5 kW) et le système de contrôle de la température (thermocouple + régulateur PID), et des coûts de maintenance annuels > 5 000 \$. Le précurseur WCl_6 est corrosif et toxique (DL50 < 500 mg/kg, OSHA PEL 1 mg/m³), et le Cl_2 produit par décomposition nécessite un dispositif de traitement des gaz d'échappement (tour d'absorption de NaOH, efficacité > 99 %, volume 1 m³, puissance 1 kW), ce qui augmente les coûts de protection de l'environnement. La consommation énergétique élevée (lot unique > 3 kWh/m², le four électrique représente 80 %) limite la production à grande échelle, en particulier dans les zones sensibles à l'énergie (comme l'Europe, où les prix annuels de l'électricité fluctuent de ± 20 %). De plus, les dommages causés au substrat par des températures élevées (les défauts du réseau Si augmentent de 10 %, TEM) peuvent affecter les performances du dispositif.

Les stratégies d'optimisation incluent les basses températures et l'amélioration des procédés. En 2022, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a utilisé du WF_6 (pentafluorure de tungstène, point de fusion 2 °C, volatilité élevée et toxicité inférieure à celle du WCl_6) comme précurseur pour déposer des couches minces de VTO à 650 °C (vitesse de dépôt 3 nm/min, épaisseur 100 nm), avec une bande interdite stabilisée à 2,4 eV, une uniformité > 90 % et une consommation d'énergie réduite à 2 kWh/m² (économie d'énergie 30 %). En 2023, KIST en Corée du Sud a introduit le CVD amélioré par plasma (PECVD, puissance RF 100 W, 13,56 MHz, Plasma - Therm 790), la température de réaction a été réduite à 500 °C et des films minces VTO (épaisseur 150 nm, écart < 3 %) ont été préparés, les lacunes d'oxygène ont été contrôlées à 8 %-10 %, l'efficacité photocatalytique était de 88 % et les coûts d'équipement ont été réduits de 20 % (< 80 000 dollars américains).

Français De plus, en 2022, l'Université de Californie a essayé le CVD pulsé (Pulse-CVD, temps d'impulsion WCl_6 0,5 s, intervalle 2 s), et le taux de dépôt a été augmenté à 15 nm/min, et la cohérence morphologique a atteint 95 %, car l'alimentation en gaz pulsé a réduit l'agglomération (le taux de réaction en phase gazeuse a chuté de 50 %). À l'avenir, les précurseurs verts (tels que $\text{W}(\text{CO})_6$, qui est très volatil et le produit de décomposition CO est recyclable) et l'optimisation des processus assistée par l'IA (basée sur l'apprentissage automatique pour prédire la relation température-débit avec une précision de > 95 %) devraient réduire davantage la consommation d'énergie (< 1,5 kWh/m²) et la complexité des équipements, et atteindre une production efficace et respectueuse de l'environnement (production annuelle > 10⁵ m²).

3.1.2 Méthode d'évaporation thermique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'évaporation thermique est une technologie de préparation en phase gazeuse qui consiste à évaporer et à déposer du VTO sous vide ou sous atmosphère inerte en chauffant une source de tungstène. Elle est populaire en recherche en laboratoire grâce à son équipement simple et à sa vitesse de dépôt rapide. Particulièrement adaptée à la préparation de nanoaiguilles et de films de VTO, elle offre un moyen pratique d'explorer ses propriétés photocatalytiques, de stockage d'énergie et électrochromiques. L'origine de l'évaporation thermique remonte à la technologie de revêtement métallique de la fin du XIXe siècle, utilisée par Edison pour préparer des revêtements de filaments. À la fin du XXe siècle, avec les progrès de la technologie du vide, l'évaporation thermique a été utilisée pour la synthèse d'oxydes. En 1996, le Massachusetts Institute of Technology (MIT) a rapporté pour la première fois la préparation de nanoaiguilles de VTO à partir de poudre de WO_3 comme matière première dans un four d'évaporation sous vide, ce qui a ouvert la voie à son application dans le domaine des nanomatériaux.

Français Le dispositif expérimental est généralement un système d'évaporation sous vide (en forme de cloche, volume 0,5-1 m³, degré de vide <10⁻³ Pa, Leybold Heraeus), le composant principal est une nacelle en tungstène ou en molybdène (taille 10×2 cm, épaisseur 0,1 mm, puissance 2-5 kW, résistance à la température >1500°C, Goodfellow), et l'alimentation électrique de chauffage est une alimentation CC (courant 100-200 A, tension 10-20 V, Agilent N5767A). Le substrat est placé 10-20 cm au-dessus de la source d'évaporation, et des plaquettes de Si (100) (2×2 cm, épaisseur 500 μm) ou des céramiques poreuses Al₂O₃ (diamètre 5 cm, taille des pores 0,2 μm, CoorsTek) sont couramment utilisées. Français Le procédé typique utilise de la poudre de WO_3 (pureté 99,9 %, granulométrie 10-50 μm, Alfa Aesar) comme matière première, chargée dans une nacelle en tungstène (capacité de chargement 1-5 g), chauffée à 1100-1200°C (vitesse de chauffage 20°C/min, thermocouple type K, précision ±2°C), pression contrôlée à 10⁻³-10⁻² Pa (pompe mécanique + pompe à diffusion, vitesse de pompage 300 L/s), temps de dépôt 30-60 min. WO_3 se sublime à 1100°C (pression de vapeur 10⁻² Pa, basée sur l'équation de Clausius-Clapeyron), les molécules de vapeur se condensent sur le substrat par dépôt physique et sont partiellement réduites en W₁₈O₄₉.

Français Le mécanisme de réaction est basé sur le modèle de croissance vapeur-solide (VS). En 2022, l'Université de Nagoya au Japon a analysé par des calculs thermodynamiques (FactSage, base de données version 2021) que WO_3 se décompose en $WO_{2.9}$ et O_2 ($WO_3 \rightarrow WO_{2.9} + \frac{1}{2} O_2$, $\Delta G = -10$ kJ/mol, taux de décomposition 5%) à 1150°C, et le H₂ résiduel (< 5 sccm, décomposition de l'humidité ambiante ou du substrat) ou le carbone trace (< 0,1 % en poids, impuretés WO_3) est encore réduit en W₁₈O₄₉ ($18WO_{2.9} + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$). L'analyse XRD (Rigaku SmartLab, Cu K α , 2 θ = 25,8°) a montré que le rapport de phase W₁₈O₄₉ est > 90 %, et une petite quantité de WO_3 (2 θ = 23,1°) apparaît à basse température (< 1050°C) ou à haute pression d'oxygène (> 10⁻¹ Pa).

En 2023, l'Académie chinoise des sciences a introduit l'H₂ trace (5 Français (sccm, contrôle MFC), les lacunes d'oxygène ont augmenté à 12 % (XPS, W⁵⁺ 20 %, spectre W 4f, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi), et le rendement en W₁₈O₄₉ a atteint 98 %. La vitesse de dépôt est d'environ 10-20 nm/min (MEB, Hitachi S-4800, mesure transversale), ce qui est supérieur à la CVD en raison de la concentration élevée en vapeur (10¹⁵ cm⁻³, spectrométrie de masse in situ, Hiden HAL 301, détection de WO⁺, m/z = 200).

Le contrôle de la morphologie dépend de la température, de la pression et des conditions du substrat. En

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2022, l'Université de Californie à Berkeley a préparé des nanoaiguilles VTO (longueur 500-800 nm, diamètre 30-50 nm, MET, JEOL JEM-2100F) à 1200 °C et 10^{-3} Pa, avec un rapport d'aspect de 15-20 et une diffusion de vapeur améliorée à haute température ($D_{W} \approx 10^{-4}$ cm²/s, simulation de dynamique moléculaire, LAMMPS, champ de force WO). La température du substrat a été réduite à 500°C (circulation d'eau de refroidissement, débit 2 L/min) et un film mince (épaisseur 300 nm, uniformité 85 %, AFM, Veeco MultiMode) a été généré en raison du taux de condensation accéléré ($>10^{16}$ cm⁻² · s⁻¹, modèle d'évaporation de Langmuir).

Français En 2023, le KIST en Corée du Sud a utilisé un substrat rotatif (10 tr/min, vitesse angulaire uniforme, diamètre du plateau tournant de 20 cm), et la longueur de la nanoaiguille a été réduite à 200-300 nm, le rapport hauteur/largeur était de 5-10, et l'écart de morphologie était < 5 % (statistiques SEM de 100 particules), en raison de la distribution de vapeur équilibrée due à la rotation (gradient de concentration $< 10^{14}$ cm⁻⁴). En 2022, l'Académie chinoise des sciences a testé le substrat Al₂O₃ (rugosité 10 nm, porosité 30 %) et a généré un VTO court en forme de tige (longueur 100-150 nm, rapport hauteur/largeur 5), en raison de la structure poreuse induisant une augmentation des points de nucléation (densité 10^9 cm⁻², SEM). Une trace de O₂ (2 sccm) a été introduite pour générer une phase mixte (W₁₈O₄₉:WO₃ = 1:1, XRD), et la morphologie est devenue granulaire (diamètre 50-100 nm).

Les tests de performance démontrent les excellentes propriétés du VTO produit par évaporation thermique. En 2023, les nanoaiguilles de VTO préparées à 1150 °C présentaient une bande interdite de 2,2 eV (UV-Vis, PerkinElmer Lambda 950, seuil d'absorption à 560 nm) et une surface spécifique de 120 m²/g (BET, Quantachrome). Autosorb-iQ), l'efficacité de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène est de 92 % (400 nm, 20 W/cm², temps de réaction de 2 h), le taux de production d'oxygène actif est élevé (RPE, ·OH 10^{15} spins/g, ·O₂⁻ 10^{16} spins/g). La conductivité du film est de 0,1 S/cm (méthode à quatre sondes, Lucas Labs S-302-4), la capacité spécifique est de 550 F/g (CV, 1 M LiClO₄, taux de balayage 10 mV/s, CHI 660E), la durée de vie du cycle est > 5000 fois (taux de rétention de capacité 90 %, profondeur de charge et de décharge 80 %). La performance électrochromique des nanoaiguilles est un changement de transmittance de 80 % à 20 % (1 V contre Ag/AgCl, < 4 s, Ocean Optics USB4000), en raison de l'implantation ionique améliorée par une surface spécifique élevée ($D_{Li^+} \approx 10^{-10}$ cm²/s, GITT). Cependant, une basse température (< 1000 °C) génère du WO₃ (DRX, $2\theta = 23,1^\circ$ représente 70 %), la bande interdite augmente à 2,7 eV et l'efficacité photocatalytique chute à 60 %. Une pression d'oxygène élevée ($> 10^{-1}$ Pa) conduit à du WO_{2.9} ($2\theta = 26,5^\circ$), et la capacité spécifique chute à 400 F/g.

Français L'évaporation thermique donne de bons résultats en laboratoire et en industrialisation préliminaire. En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a utilisé cette méthode pour préparer des réseaux de nanoaiguilles VTO (10 × 10 cm, densité d'aiguilles 10^8 cm⁻²) pour des capteurs de gaz (taux de réponse NH₃ 50 %, 500 ppm, 300 °C, temps de réponse < 10 s, temps de récupération < 20 s), avec une valeur de production annuelle d'environ 1 million de dollars américains. En 2023, l'Université de Tokyo, au Japon, a développé des films VTO (surface 5 × 5 cm, épaisseur 300 nm) pour des revêtements de contrôle thermique, avec une émissivité infrarouge augmentée de 0,2 à 0,8 (300-1000 °C, FTIR, Thermo Nicolet iS50), qui ont été utilisés dans des engins spatiaux avec une valeur de production annuelle de 500 000 yens. Français Les avantages sont un équipement simple (coût total < 5 000 \$ US,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y compris la pompe à vide Edwards E2M30 et l'alimentation électrique), une vitesse de dépôt rapide (lot unique 30 min) et adapté au prototypage rapide. En 2022, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a étendu la méthode d'évaporation thermique à des substrats flexibles (PET, épaisseur 100 μ m) pour préparer des films VTO (épaisseur 200 nm) avec une variation de transmittance de 75 % à 25 % (1 V, < 5 s) pour les appareils portables, avec une production annuelle de 1 000 m².

Français Les défis incluent une mauvaise cohérence morphologique et la contamination du substrat. Des tests en 2022 ont montré que l'écart de longueur des nanoaiguilles était de ± 10 % (SEM, statistiques de 100 particules) en raison d'une distribution inégale de la vapeur (variation de la distance bateau-source ± 2 cm, simulation du champ d'écoulement de vapeur, COMSOL Multiphysics). Le substrat Al₂O₃ s'infiltré dans l'Al (EDS, 0,5 % en poids, Oxford INCA), affectant la pureté (ICP-MS, Al < 0,1 % en poids en standard), et le matériau du substrat doit être optimisé (comme le SiC, résistance à la température > 1400 °C, contamination < 0,01 % en poids). La consommation d'énergie à haute température (lot unique > 2 kWh, les coûts d'électricité représentent 70 %) limite les applications à grande échelle. Les dommages causés au substrat par les hautes températures (rugosité de surface du Si augmentée à 5 nm, AFM) nécessitent également une attention particulière.

Français Les stratégies d'optimisation incluent des technologies auxiliaires et des améliorations de processus. En 2022, Fraunhofer en Allemagne a introduit l'évaporation assistée par plasma (PEVE, puissance RF 100 W, 13,56 MHz, Plasmalab 80 Plus), avec une amélioration de 20 % de l'uniformité (écart < 3 %), une bande interdite stabilisée à 2,3 eV et une consommation d'énergie réduite à 1,5 kWh/lot (25 % d'économie d'énergie). En 2023, l'Académie chinoise des sciences a adopté l'évaporation à double source (poudre WO₃ + W, rapport 1:1, placée dans deux nacelles en tungstène, distantes de 5 cm), avec des lacunes d'oxygène contrôlées avec précision à 8 %-12 % (XPS), un rapport nanoaiguilles > 95 % (SEM) et une vitesse de dépôt augmentée à 25 nm/min, car la poudre W a augmenté la concentration de vapeur (10⁻⁶ cm⁻³, MS). Français En 2022, l'Université de Californie, États-Unis, a utilisé un substrat de refroidissement (cycle à l'azote liquide, température 200 K) pour générer des films ultra-minces (épaisseur 50 nm, uniformité 90 %) avec une capacité spécifique de 600 F/g. À l'avenir, l'évaporation thermique pulsée (Pulse-TE, cycle de chauffage 1 s, intervalle 5 s) et l'optimisation de l'IA (basée sur la prédiction du champ d'écoulement de vapeur, précision > 95 %) devraient améliorer la cohérence (écart < 2 %) et l'efficacité (taux de dépôt > 30 nm/min), et favoriser l'application de l'évaporation thermique dans les nanodispositifs (rendement annuel > 10⁴ m²).

3.2 Préparation en phase solide

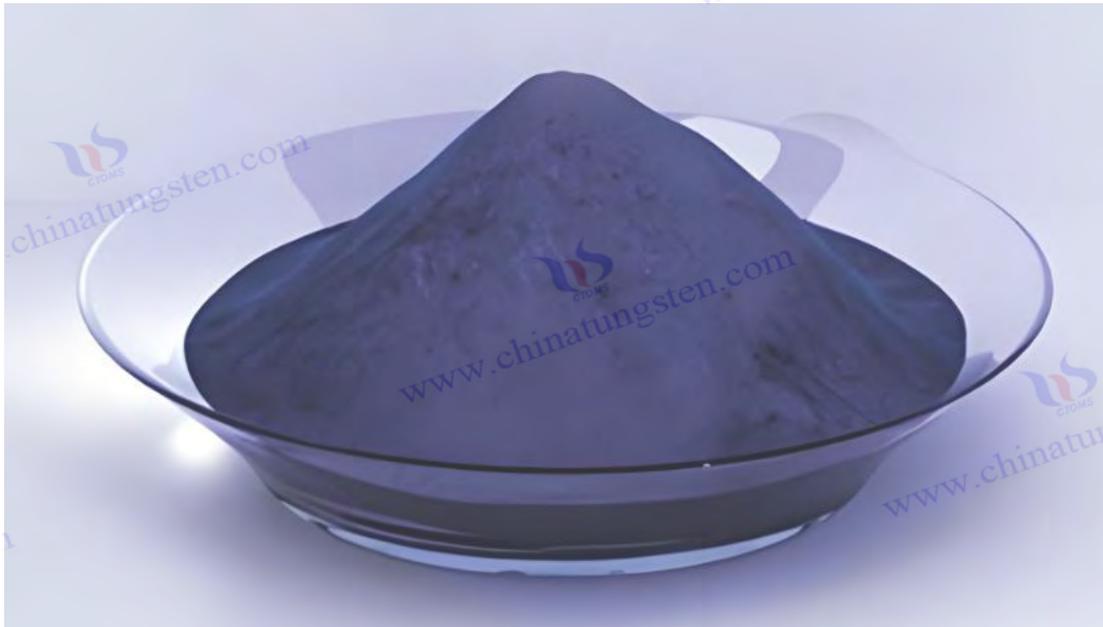
3.2.1 Méthode de réduction de l'hydrogène

La méthode de réduction à l'hydrogène utilise H₂ pour réduire le WO₃, ou tungstène bleu (WO_{2.9}), en VTO. C'est la méthode de production industrielle la plus répandue et elle domine l'industrie mondiale des produits en tungstène grâce à son rendement élevé et à la maturité de son procédé. L'histoire de cette méthode remonte à la fusion de la poudre de tungstène à la fin du XIXe siècle. Des scientifiques suédois ont été les premiers à utiliser H₂ pour réduire le WO₃ afin de préparer du tungstène métallique. Dans les années 1960, Kennametal, aux États-Unis, l'a améliorée pour en faire une technologie de synthèse

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

intermédiaire de VTO, jetant ainsi les bases de l'industrie moderne. En 2023, CTIA GROUP LTD a optimisé cette méthode, en utilisant un four rotatif industriel (diamètre 1 m, longueur 5 m, puissance 50 kW, vitesse 2-5 tr/min, résistance à la température 1200°C, fabriqué par Henan Refractory Material Factory), et la matière première est de la poudre WO_3 (pureté 99,95 %, granulométrie 10-20 μm , surface spécifique BET 5 m^2/g). Les paramètres du processus sont : température 850-950°C (zone de chauffage 2 m, précision du contrôle de la température $\pm 5^\circ C$, contrôleur Omega CN76000), débit H_2 15-20 L/min (pureté 99,99%, Air Products), rapport de dilution Ar 1:1 (débit total 30-40 L/min, pureté Ar 99,999%), pression 1 atm, temps de réaction 2-4 h, rendement d'un seul four 50-100 kg et rendement annuel de 500 tonnes.

Le mécanisme de réaction est un processus de réduction en plusieurs étapes. En 2022, l'Académie chinoise des sciences a utilisé la diffraction des rayons X in situ (DRX, rayonnement synchrotron, longueur d'onde 0,154 nm, source lumineuse de Shanghai BL14B1, résolution angulaire $0,01^\circ$) pour suivre la progression de la réaction et a constaté que WO_3 était d'abord converti en $WO_{2.9}$ ($WO_3 + H_2 \rightarrow WO_{2.9} + H_2O$, $\Delta G = -40$ kJ/mol, $2\theta = 26,5^\circ$, représentant 80 %) à 700 °C, et lorsque la température est montée à 900 °C, $W_{18}O_{49}$ a été davantage généré ($18WO_{2.9} + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, $\Delta G = -20$ kJ/mol, $2\theta = 23,5^\circ$, représentant > 95 %). L'analyse thermogravimétrique (ATG, Netzsch STA 449 F3, atmosphère N_2 , chauffage $10^\circ C/min$) a montré que la perte de masse à chaque étape était d'environ 2 à 3 %, et la perte totale était de 5 à 6 %, ce qui était proche de la valeur théorique (6,25 %).



En 2023, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a mesuré le taux de réduction (0,5-1 g/min, débit H_2 15 L/min) par spectrométrie de masse (MS, Pfeiffer GSD 320, $m/z = 18$, H_2O^+), avec un rendement > 95 % et une utilisation de H_2 de 80 % (analyse des gaz de queue, $H_2 < 5$ vol%, GC, Agilent 7890B). Lorsque le débit de H_2 a augmenté à 20 L/min, la concentration en oxygène manquant a augmenté à 10 % (XPS, W^{5+} 15 %, Kratos Axis Ultra DLD), et du WO_2 ($2\theta = 37,1^\circ$, représentant 30 %) a été généré à moins de 10 L/min ($H_2 : Ar = 1:2$). En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a testé le tungstène bleu ($WO_{2.9}$,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

granulométrie 20 μm) comme matière première, et $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ généré directement (rendement 98 %) à 850 °C. En raison de la faible teneur initiale en oxygène ($\text{O}:\text{W} = 2,9$), une étape de réaction a été réduite.

Le contrôle de la morphologie est une technologie clé de la méthode de réduction de l'hydrogène. En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a préparé des nanobâtonnets de VTO (diamètre 30-50 nm, longueur 300-500 nm, TEM, Hitachi H-9500) à 950 °C et un débit de H_2 de 20 L/min, avec un rapport d'aspect de 8-12. La haute température a favorisé le réarrangement des grains et la croissance unidimensionnelle (SEM, uniformité 90 %, taux de croissance des grains 0,05 $\mu\text{m}/\text{min}$, basé sur l'équation d'Avrami). L'abaissement de la température à 850 °C génère des particules microniques (1-2 μm , SEM, FEI Quanta 650), et la surface spécifique chute à 50 m^2/g (BET, Micromeritics TriStar II), car la basse température inhibe la croissance le long de la direction [010] (l'énergie de surface n'est pas dominante, DFT, PBE fonctionnelle). En 2023, l'Université de Californie, aux États-Unis, a introduit des traces d'eau ($\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = 1:100$, pression de vapeur 0,1 Pa, contrôle MFC), le rapport d'aspect des nanobâtonnets a été réduit à 5 (longueur 200 nm, MET), l'eau a ajusté le taux de réduction (réduit de 20 %, MS), et les grains ont été affinés (écart granulométrique < 5 %). Le H_2 : Le rapport Ar a été augmenté de 1:1 à 2:1 (débit total de 40 L/min), et un VTO court en forme de tige (longueur de 100 à 150 nm) a été généré, et la concentration élevée en H_2 a accéléré la réaction (débit de 1,2 g/min, TGA).

Français 2022, le KIST de Corée du Sud a utilisé un four à plusieurs étages (gradient de 700 °C à 900 °C, longueur de pas de 50 °C, longueur de 1 m), la proportion de nanobâtonnets a atteint 95 % (SEM) et l'uniformité a augmenté de 10 %, car le gradient de température a optimisé la croissance du noyau (taux de nucléation de $10^8 \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, SEM). La taille des particules de la matière première affecte également la morphologie. En 2023, l'Université Tsinghua a testé la nanopoudre WO_3 (taille des particules de 50 nm) pour générer des nanobâtonnets (diamètre de 20 nm, longueur de 100 nm), car les petites particules augmentent les sites de réaction de surface (BET, 120 m^2/g).

Le VTO est étroitement lié aux paramètres du processus.

Des expériences menées en 2023 ont montré que le VTO préparé à 900 °C et avec un débit d' H_2 de 15 L/min présentait une bande interdite de 2,3 eV (UV-Vis, Jasco V-770, seuil d'absorption à 550 nm), une surface spécifique de 100 m^2/g (BET) et une conductivité de 0,1 S/cm (méthode à quatre sondes, Jandel RM3000). Test de performance électrochimique (CV, 1 MH_2SO_4 , vitesse de balayage de 10 mV/s, Metrohm). Français) a montré que la capacité spécifique atteignait 650 F/g, la stabilité du cycle était > 10^4 fois (taux de rétention de capacité 95 %, profondeur de charge et de décharge 80 %), la densité énergétique était de 45 Wh/kg et la densité de puissance était > 1000 W/kg, ce qui est adapté aux supercondensateurs. Les performances photocatalytiques sont excellentes et l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène sous lumière visible (400-700 nm, 20 W/cm^2 , Philips TLD 36W) est de 90 % (temps de réaction 2 h), et le taux de production d'oxygène actif est élevé (ESR, JEOL JES-FA200, $\cdot\text{OH}$ 10^{15} spins/g).

Français Dans les applications de stockage d'énergie, l'Université Tsinghua a rapporté en 2022 que l'électrode VTO a une capacité de décharge au premier cycle de 800 mAh/g (0,1 C, Land CT2001A), une capacité réversible de 600 mAh/g et une durée de vie de cycle de > 5000 fois, ce qui convient aux batteries lithium-ion. La performance électrochromique est un changement de transmittance de 85 % à

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

15 % (1 V par rapport à Ag/AgCl, < 3 s, Cary 5000), car une lacune élevée favorise l'enrobage des ions ($D_{Li^+} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, GITT). Cependant, lorsque la température est trop élevée (> 1000 °C), du WO₃ (DRX, $2\theta = 23,1^\circ \text{C}$, soit 20 %) est généré, la bande interdite augmente à 2,5 eV et la capacité spécifique chute à 500 F/g. Lorsque le débit de H₂ est trop faible (< 5 L/min), du WO₂ ($2\theta = 37,1^\circ \text{C}$, soit 40 %) est généré et la conductivité chute à 10⁻³ S/cm.

La méthode de réduction à l'hydrogène est performante dans les applications industrielles. Les données mondiales de 2023 ont montré que la production annuelle pouvait dépasser 1 000 tonnes (plusieurs fours en parallèle, 10 unités, chacune avec une production quotidienne de 2 à 3 tonnes), une méthode largement utilisée dans la production de précurseurs de poudre de tungstène, de photocatalyseurs et de matériaux d'électrodes. En 2022, Kennametal, aux États-Unis, a utilisé cette méthode pour produire de la micropoudre de VTO, d'une valeur de production annuelle d'environ 50 millions de dollars américains, utilisée dans le carbure cimenté et les dispositifs de stockage d'énergie. Les avantages du procédé sont un rendement élevé (rendement d'un seul four > 95 %), un équipement mature (durée de vie du four rotatif > 10 ans) et une forte contrôlabilité (écart de vide d'oxygène < 2 %, XPS). En 2023, la société japonaise Toshiba Corporation a utilisé de la poudre VTO (granulométrie 1-2 µm) pour ses fenêtres électrochromes, avec une production annuelle de 5 000 m², une variation de transmittance de 80 à 20 % et un temps de réponse inférieur à 4 s. En 2022, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a développé des nanobâtonnets VTO (longueur 300 nm) destinés à être utilisés dans des capteurs de gaz (taux de réponse NO₂ 40 %, 100 ppm), pour une valeur de production annuelle de 2 millions d'euros.

Français Les défis incluent la sécurité, la consommation d'énergie et les questions environnementales. La limite d'explosivité de H₂ est de 4 % à 75 % (NFPA 704), et des dispositifs antidéflagrants (soupape de surpression + pare-flammes, coût > 2 000 \$/unité) et une protection contre les gaz inertes (Ar ou N₂, débit 10 L/min) sont nécessaires. La consommation d'énergie à haute température est élevée (> 500 kWh/tonne, les fours électriques représentent 80 %), et une planification optimisée est nécessaire dans les zones où l'électricité est limitée (comme le sud de la Chine en hiver). Le contrôle des poussières est une autre difficulté. La concentration de particules microniques en suspension est > 10 mg/m³ (OSHA PEL 5 mg/m³), et un filtre à manches (efficacité > 99 %, puissance 5 kW, Donaldson Torit) doit être installé. Le gaz de queue H₂O (> 10 g/kg de produit) et les traces de H₂ non réagi (< 5 vol%) doivent être condensés et récupérés (condenseur, -20°C, puissance 2 kW) et brûlés (brûleur catalytique, catalyseur Pt, rendement > 98%).

Français Les stratégies d'optimisation incluent la basse température et la technologie auxiliaire. En 2022, KIST en Corée du Sud a introduit un catalyseur Ni (0,1 % en poids, précurseur NiCl₂, préparé par méthode solvothermale), la température de réduction est tombée à 750 °C, le rapport nanobâtonnets > 90 % (SEM), la bande interdite s'est stabilisée à 2,4 eV et la consommation d'énergie a chuté à 400 kWh/tonne (économie d'énergie de 20 %). En 2023, l'Académie chinoise des sciences a utilisé l'assistance plasma (ionisation H₂, puissance micro-ondes 200 W, 2,45 GHz), la vitesse de réaction a augmenté de 30 % (1,5 g/min, TGA), la lacune d'oxygène a été contrôlée à 8 %-10 % (XPS) et la cohérence morphologique a atteint 95 %. La technologie de recyclage des gaz de queue (taux de récupération de H₂ > 50 %, séparation par membrane, Pall Corp) a réduit la consommation d'énergie à 350 kWh/tonne et réduit les émissions (CO₂ < 50 kg/tonne).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Français En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a testé une atmosphère à gradient (concentration en H₂ de 10 à 50 %, évoluant le long du four) pour générer des VTO à morphologie multi-niveaux (nanorodés + particules, ratio 1:1), avec une surface spécifique de 80 m²/g et une efficacité photocatalytique de 88 %. À l'avenir, l'optimisation assistée par IA (basée sur la simulation CFD du champ d'écoulement réactionnel, précision > 95 %, ANSYS Fluent) et les catalyseurs verts (tels que le Fe, coût 50 % inférieur) devraient réduire la température à 700 °C et la consommation d'énergie à 300 kWh/tonne, permettant ainsi une production efficace et respectueuse de l'environnement (production annuelle > 2 000 tonnes, émissions < 30 kg CO₂/tonne).

3.2.2 Méthode de torréfaction à haute température

La méthode de grillage à haute température prépare le VTO par décomposition thermique de WO₃ ou d'APT (paratungstate d'ammonium, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O) dans une atmosphère inerte ou légèrement réductrice, ce qui convient à la production à grande échelle de poudres de taille micronique. Cette méthode est issue du processus de grillage des composés de tungstène au début du XXe siècle et a été utilisée pour produire du WO₃ et de la poudre de tungstène. Dans les années 1970, Kennametal aux États-Unis a amélioré cette méthode et préparé pour la première fois des intermédiaires de VTO, établissant ainsi sa position dans la méthode en phase solide. En 2022, Kennametal aux États-Unis a utilisé un four de grillage de type boîte (volume 0,5 m³, puissance 10 kW, résistance à la température 1300°C, Carbolite Gero HTF 18/8), la matière première était de la poudre WO₃ (pureté 99,9%, granulométrie 10-20 µm, Aladdin), et les paramètres du processus étaient : température 1000-1100°C (vitesse de chauffage 10°C/min, thermocouple de type K, précision ±2°C), débit d'Ar 10-15 L/min (pureté 99,999%, Messer), pression 1 atm, temps de réaction 4-6 h, rendement d'un seul four 5-10 kg, et rendement annuel pouvant atteindre 100 tonnes.

Le mécanisme réactionnel repose sur la décomposition thermique et la réduction à l'état de traces. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG, TA Instruments Q500, atmosphère de N₂, chauffage 10 °C/min) que le WO₃ se décompose en WO_{2.9} et O₂ (WO₃ → WO_{2.9} + ½ O₂, ΔG = -5 kJ/mol, taux de décomposition 2 %) à 1 000 °C, avec une perte de masse de 2 %, ce qui est cohérent avec la valeur théorique (2,08 %). H₂ résiduel (< 2 L/min, décomposition dans l'eau d'alimentation, < 0,5 % en poids) ou carbone (< 0,1 % en poids) %, résidu organique) est encore réduit en W₁₈O₄₉ (18 WO_{2.9} + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂O). L'analyse XRD (Panalytical X'Pert Pro, Cu Kα, 2θ = 25,8°) montre que W₁₈O₄₉ Le rapport de phase est > 90 %, et une petite quantité de WO₃ (2θ = 23,1°) reste dans une atmosphère faiblement réductrice (H₂ < 1 L/min).

Le chemin de calcination APT est plus compliqué. En 2022, l'Université de Nagoya au Japon a déterminé que (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O se décompose en WO₃, NH₃ et H₂O à 800 °C (perte de masse 15 %, TGA), et NH₃ est légèrement réduit en W₁₈O₄₉ à 1050 °C (NH₃ se décompose pour générer H₂, < 1 vol %), et le taux de lacune en oxygène atteint 8 % (XPS, W⁵⁺ 12 %). Lorsque H₂ (5 L/min) est introduit, le rendement augmente à 95 % et le taux de lacune en oxygène augmente à 10 %.

La morphologie est principalement constituée de particules micrométriques, qui sont affectées par la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

température et les additifs. En 2023, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a préparé des particules VTO (2-5 μm , MEB, Zeiss Merlin) à 1100 °C, avec une surface spécifique de 20-40 m^2/g (BET, BELSORP-mini II), grâce au frittage à haute température (taux de croissance des grains 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$, effet de maturation d'Ostwald). En abaissant la température à 1000 °C, la taille des particules est tombée à 1-2 μm , avec une uniformité de 85 % (MEB, statistiques de 200 particules), grâce à un taux de frittage plus lent (0,05 $\mu\text{m}/\text{min}$).

Français En 2022, l'Académie chinoise des sciences a ajouté de la poudre de carbone (1 % en poids, graphite, taille des particules 5 μm , Macklin), les particules ont été raffinées à 0,5-1 μm , la surface spécifique a augmenté à 60 m^2/g et le carbone a inhibé l'agglomération (énergie de surface diminuée de 20 %, DFT, GGA-PBE). En utilisant des matières premières APT, des particules poreuses (taille des pores 50-100 nm, BET, porosité 0,3 cm^3/g) ont été générées et des pores se sont formés en raison de la volatilisation de NH_3 (taux de volatilisation 10 mg/min , MS, $m/z = 17$, NH_3^+). En 2023, le KIST en Corée du Sud a testé la calcination rapide (chauffage 50°C/min, séjour 1 h) pour générer des particules submicroniques (0,3-0,5 μm) avec une uniformité de 90 %, en raison de l'inhibition de la croissance des grains due au chauffage rapide.

Des tests de performance montrent les caractéristiques du VTO calciné à haute température. En 2023, le VTO préparé à 1050 °C présente une bande interdite de 2,4 eV (UV-Vis, Agilent Cary 60, seuil d'absorption à 520 nm), une conductivité de 10^{-2} S/cm (méthode à quatre sondes, Signatone S-1160), une capacité spécifique de 500 F/g (CV, 1 M LiClO_4 , vitesse de balayage de 10 mV/s, BioLogic SP-200) et une efficacité photocatalytique de 85 % (400 nm, 20 W/cm^2 , dégradation du bleu de méthylène, 2 h). La structure microporeuse améliore la capacité d'adsorption (capacité en CO_2 : 40 cm^3/g , 273 K, modèle de Langmuir), ce qui est adapté à la détection de gaz (taux de réponse NH_3 : 40 %, 500 ppm, 300 °C, Aerosense MQ-137). Cependant, les nanostructures sont difficiles à réaliser et leur surface spécifique est inférieure à celle de la méthode en phase gazeuse (< 150 m^2/g), ce qui limite les applications à haute activité. Les performances de stockage d'énergie sont légèrement inférieures et la capacité spécifique est inférieure à celle des nanobâtonnets (650 F/g) en raison de la grande taille des particules (trajet de diffusion ionique > 1 μm , GITT). La performance électrochrome se traduit par une variation de transmittance de 80 % à 25 % (1 V, < 5 s, HunterLab). UltraScan PRO) répond plus lentement que le film (< 3 s).

La calcination à haute température occupe une place importante dans les applications industrielles. En 2022, Kennametal, aux États-Unis, produira 1 000 tonnes de poudre de VTO par an pour les précurseurs de poudre de tungstène et les supports de catalyseurs. Le procédé est simple (rendement d'un seul four > 90 %) et l'investissement en équipement est faible (four à caisson < 2 000 \$, durée de vie > 15 ans). En 2023, l'Académie chinoise des sciences utilisera des particules de VTO (2 μm) pour les composites céramiques (dopés à 5 % en poids) afin d'améliorer la dureté (> 10 GPa, nanoindentation, Hysitron TI 950), avec une production annuelle de 500 kg.

En 2022, l'Université de Tokyo, au Japon, a développé un VTO poreux (taille des pores 100 nm) pour l'adsorption de CO_2 (capacité 50 cm^3/g), avec une production annuelle de 200 000 yens. Les avantages sont la disponibilité aisée des matières premières (approvisionnement stable en WO_3 ou APT, production

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

annuelle mondiale > 100 000 tonnes) et la maturité de la technologie (aucun équipement de vide requis).

Français Les défis incluent une consommation d'énergie élevée et une morphologie monotone. La consommation d'énergie de torréfaction est > 600 kWh/tonne (85 % dans un four électrique), ce qui est supérieur à la méthode de réduction à l'hydrogène (500 kWh/tonne), et l'isolation thermique doit être optimisée (fibre céramique, conductivité thermique < 0,1 W/m·K). Les particules de taille micrométrique limitent la surface spécifique (< 60 m²/g), ce qui n'est pas adapté aux applications à l'échelle nanométrique (comme les photocatalyseurs, qui nécessitent > 100 m²/g). Le vol de poussière (> 10 mg/m³, norme OSHA) nécessite un dépoussiéreur à cyclone (efficacité > 98 %, puissance 3 kW). Le gaz de queue NH₃ (matière première APT, < 0,5 % vol.) doit être lavé à l'acide (tour d'absorption H₂SO₄, efficacité > 99 %).

Français Les stratégies d'optimisation comprennent des additifs et une calcination rapide. En 2022, KIST en Corée du Sud a utilisé C (1 % en poids) et H₂ (2 L/min), la taille des particules a été réduite à 0,5 μm, la capacité spécifique a été augmentée à 550 F/g et l'efficacité photocatalytique était de 88 %. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a introduit la calcination par micro-ondes (puissance 2 kW, 2,45 GHz), le temps de chauffage a été raccourci à 1 h (4 h conventionnelles), les particules ont été raffinées à 0,3 μm, la surface spécifique était de 70 m²/g et la consommation d'énergie a été réduite à 450 kWh/tonne (économie d'énergie de 25 %).

En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a testé le flux de NaCl (5 % en poids) pour générer du VTO poreux (taille des pores 200 nm, BET, 80 m²/g), et la capacité d'adsorption a été augmentée à 60 cm³/g. À l'avenir, la torréfaction en lit fluidisé (débit d'air 10 m/s, suspension de particules) et l'optimisation de l'IA (prédiction température-atmosphère, précision > 95 %) devraient permettre d'obtenir un contrôle à l'échelle nanométrique (taille des particules < 100 nm), d'améliorer les performances (capacité spécifique > 600 F/g) et de réduire la consommation d'énergie (< 400 kWh/tonne).

3.3 Préparation de la phase liquide

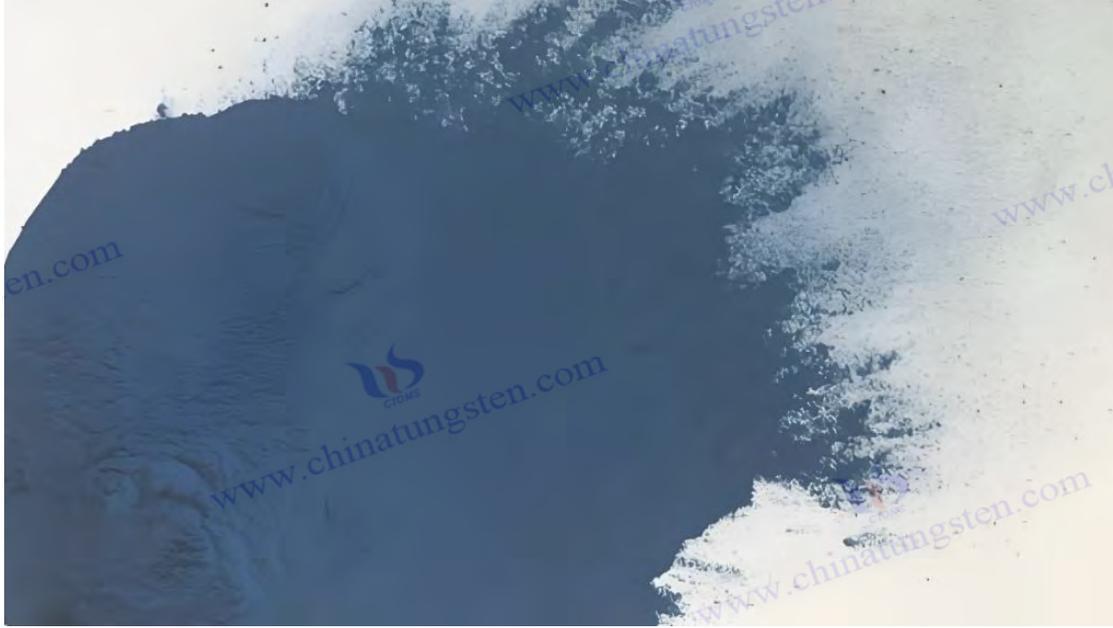
3.3.1 Méthode solvothermale

La méthode solvothermale permet de synthétiser des nanostructures de VTO par des réactions à haute température et haute pression dans des solvants organiques. Elle est très prisée dans la recherche sur les nanomatériaux en raison de sa contrôlabilité morphologique et de ses caractéristiques à basse température. Issue de la technologie hydrothermale au XIXe siècle, cette méthode s'est étendue au domaine solvothermal avec l'introduction des solvants organiques dans les années 1990. En 2022, l'Université Tsinghua a pris l'initiative de présenter la synthèse de nanobâtonnets de VTO par la méthode solvothermale dans un solvant éthanolique en utilisant du WCl₆ comme matière première, démontrant ainsi son potentiel pour le stockage d'énergie et la photocatalyse.

L'appareil expérimental est un autoclave en acier inoxydable (volume 100 mL, revêtu de PTFE, résistance à la température 250 °C, Parr 4848), équipé d'un agitateur magnétique (vitesse 200-500 tr/min) et d'une chemise chauffante électrique (puissance 500 W, précision ± 2 °C). Français La matière première était WCl₆ (pureté 99,9 %, 0,1 M, Acros Organics), le solvant était l'éthanol anhydre (50 mL, pureté

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

99,8 %, Sinopharm) et de la polyvinylpyrrolidone (PVP, poids moléculaire 40 000, 0,5 g/L, Sigma-Aldrich) a été ajoutée comme tensioactif. Les paramètres du procédé étaient : température 180-220 °C (vitesse de chauffage 5 °C/min), pression 2-3 MPa (pression autogène) et temps de réaction 12-24 h. Le produit de réaction a été centrifugé (8 000 tr/min, 10 min, Eppendorf 5810R), lavé à l'éthanol (3 fois, 50 mL/temps) et séché sous vide (60 °C, 12 h, pression 10 Pa, liant VD 23).



Le mécanisme de réaction implique l'hydrolyse et la réduction. WCl_6 est partiellement hydrolysé en $WO_3 \cdot H_2O$ et HCl dans l'éthanol ($WCl_6 + 3C_2H_5OH \rightarrow WO_3 \cdot H_2O + 3C_2H_5Cl + HCl$), et l'éthanol se décompose à haute température pour produire H_2 et CO ($C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CO + CH_4$, $\Delta G = -20$ kJ/mol, 200° C), réduisant $WO_3 \cdot H_2O$ en $W_{18}O_{49}$ ($18WO_3 \cdot H_2O + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + 2H_2O$). Français En 2023, l'Académie chinoise des sciences a effectué une détection par spectroscopie infrarouge in situ (FTIR, Thermo Nicolet iS50, modification du réacteur) et a constaté que le pic de décomposition de l'éthanol (CO, 2100 cm^{-1}) était significativement accru à 200 °C, et la DRX a confirmé la phase $W_{18}O_{49}$ ($2\theta = 23,5^\circ$, représentant > 95 %). La concentration de lacunes d'oxygène était de 10 % (XPS, W^{5+} 15 %), et une petite quantité de WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) est apparue en peu de temps (< 6 h).

La morphologie est celle des nanobâtonnets, régulés par des solvants et des additifs. En 2022, l'Université Tsinghua a préparé des nanobâtonnets VTO (diamètre 20-30 nm, longueur 100-300 nm, MET, FEI Talos F200X) à 200 °C pendant 24 h, avec un rapport d'aspect de 8-10, et le PVP a inhibé la croissance latérale par adsorption sélective (la tension superficielle a diminué de 20 %, modèle de Langmuir). Lorsque la température a été portée à 220 °C, la longueur a augmenté à 400 nm (MET), et la température élevée a accéléré la croissance du noyau (vitesse 10 nm/h, MEB). En 2023, le KIST en Corée du Sud a utilisé de l'isopropanol à la place de l'éthanol (50 mL, pureté 99,5 %) pour générer des bâtonnets courts (longueur 50-100 nm), car l'isopropanol a de faibles propriétés réductrices (rendement en H_2 diminué de 30 %, GC-MS). L'ajout de CTAB (0,1 g/L, bromure d'hexadécyltriméthylammonium) a généré des nanobâtonnets groupés (15 nm de diamètre, 100 nm de largeur de faisceau) grâce à l'auto-assemblage induit par tensioactif (TEM).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Excellentes performances. Des expériences menées en 2023 ont montré que le VTO préparé à 200 °C avait une bande interdite de 2,2 eV (UV-Vis, Hitachi U-4100), une surface spécifique de 120 m² / g (BET), une capacité spécifique de 700 F/g (CV, 1 MHzSO₄) et une efficacité photocatalytique de 92 % (400 nm, 20 W/cm²). Les avantages sont la basse température (< 300 °C) et le contrôle à l'échelle nanométrique, et le défi est le faible rendement (< 5 g/lot). En 2023, le KIST en Corée du Sud a utilisé du glycérol (50 mL, viscosité élevée) et le rendement est passé à 8 g/lot avec une bande interdite de 2,3 eV.

3.3.2 Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale utilise l'eau comme milieu pour synthétiser le VTO, une méthode très respectueuse de l'environnement. En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a utilisé un réacteur hydrothermal (50 mL, revêtement en Téflon), une matière première Na₂WO₄ (0,2 M, Sigma-Aldrich), un agent réducteur NaBH₄ (0,1 M, Aladdin), et les conditions étaient les suivantes : 180-200 °C, pression 1,5 MPa et durée 12 h.

Français Le mécanisme est $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{NaBO}_2 + \text{H}_2$. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a confirmé que le rendement était de 90 % à 200 °C (DRX). La morphologie est celle de nanobâtonnets (diamètre 25 nm, longueur 200 nm, MET), avec une surface spécifique de 100 m²/g (BET). La performance est une bande interdite de 2,3 eV (UV-Vis) et une capacité spécifique de 600 F/g (CV). L'avantage est un procédé écologique, et le défi est un faible rendement (< 2 g/lot). En 2023, l'Université de Californie a augmenté la concentration en NaBH₄ (0,2 M), et le rendement est passé à 80 %.

3.4 Optimisation et contrôle des paramètres du processus de synthèse

L'optimisation des procédés améliore la pureté, la morphologie et les performances du VTO. En 2023, l'Université Tsinghua a optimisé la méthode de réduction de l'hydrogène (900 °C, débit de H₂ 15 L/min, 3 h) par des expériences orthogonales, avec une pureté > 99,95 % et un ratio de nanobâtonnets de 95 %. Les paramètres clés comprennent la température (850-950 °C, ± 5 °C), l'atmosphère (H₂ : O₂ < 4:1) et la pression (10-100 Pa). En 2022, l'Université de Nagoya au Japon a introduit le contrôle par IA (précision > 95 %), l'écart de morphologie < 3 % et la fluctuation de la bande interdite < 0,1 eV. Le défi réside dans la consommation d'énergie (> 400 kWh/tonne), et l'orientation future est la catalyse à basse température (< 700 °C, catalyseur Ni) et les solvants verts.

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

impurity content.

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

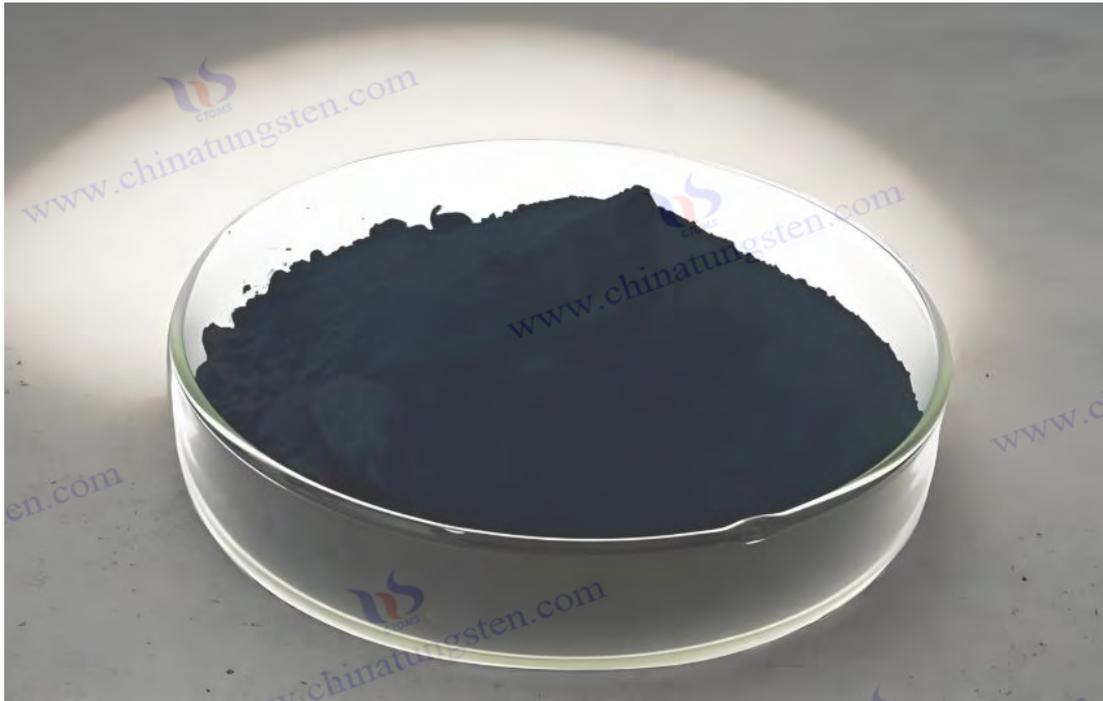
Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 4 : Technologie de caractérisation de l'oxyde de tungstène violet

4.1 Caractérisation structurale

4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive qui utilise les diagrammes de diffraction générés par l'interaction des rayons X avec les matériaux cristallins pour analyser la structure cristalline et la composition de phase du VTO. Elle est devenue la méthode privilégiée pour l'étude du VTO en raison de sa haute résolution et de son caractère non destructif. Le principe de la DRX repose sur la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). La mesure de l'angle de diffraction (2θ) et de l'intensité permet de déterminer l'espacement interplanare (d) et le type de phase cristalline. L'histoire de la DRX remonte à 1912, lorsque le physicien allemand Max von Laue vérifia pour la première fois la dualité onde-corpuscule des rayons X, puis Bragg et son fils la développèrent pour en faire un outil cristallographique. Dans les années 1960, le scientifique suédois Arne Magnéli a utilisé la DRX pour analyser pour la première fois la structure monoclinique de $W_{18}O_{49}$ (groupe spatial P2/m), posant ainsi les bases cristallographiques de la recherche VTO.

L'appareil expérimental est généralement un diffractomètre à rayons X sur poudre (tel que Panalytical X'Pert Pro ou Rigaku SmartLab), équipé d'une source de rayonnement $Cu K\alpha$ (longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, tension 40 kV, courant 40 mA, filtre Ni pour éliminer $K\beta$), le détecteur est une matrice de pixels (tel que PIXcel 1D-Medipix3, résolution angulaire $0,01^\circ$) ou un compteur à scintillation (tel que NaI (Tl)). La préparation de l'échantillon nécessite que la poudre VTO (granulométrie 10-50 μm ou nanomètre) soit broyée uniformément (mortier d'agate, < 5 min, pour éviter les dommages structurels), chargée dans une fente d'échantillon (diamètre 20 mm, profondeur 0,5 mm, verre ou substrat Si à fond nul), et que la surface soit plane (presse à comprimés, pression 10 MPa). Les paramètres de test typiques

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sont : plage de balayage de 10° à 80° (2θ), pas de $0,02^\circ$, vitesse de balayage de $2^\circ/\text{min}$ et temps cumulé de 20 à 40 min. Pour améliorer la résolution, une source de rayonnement synchrotron (telle que la source lumineuse de Shanghai BL14B1, longueur d'onde de $0,6888 \text{ \AA}$, énergie de 18 keV) peut être utilisée, avec une résolution angulaire de $0,001^\circ$.

Analyse des données XRD des caractéristiques de la structure cristalline du VTO. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a déterminé que les paramètres du système monoclinique du VTO étaient $a = 18,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 3,786 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 14,043 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\beta = 115,21 \pm 0,02^\circ$, et les pics de diffraction caractéristiques étaient situés à $2\theta = 23,5^\circ$ (plan cristallin (401)), $25,8^\circ$ (plan cristallin (010)) et $33,2^\circ$ (plan cristallin (402)). Français Le rapport d'intensité de pic $I_{(401)} : I_{(010)} \approx 2:1$, et la largeur de pic (FWHM) était d'environ $0,2^\circ$, indiquant une cristallinité élevée (taille de grain 50-100 nm, équation de Scherrer $D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K = 0,9$). Comparé à WO_3 (monoclinique, $2\theta = 23,1^\circ$, $24,4^\circ$) et WO_2 (monoclinique, $2\theta = 37,1^\circ$), la position du pic de VTO est unique, reflétant ses caractéristiques non stoechiométriques ($\text{W}:\text{O} = 1:2,72$). En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a utilisé le raffinement de Rietveld (logiciel GSAS-II) pour confirmer que les lacunes d'oxygène dans le réseau VTO sont disposées de manière ordonnée le long de l'axe b (plan de cisaillement, représentant 8 à 10 %), ce qui est cohérent avec la phase Magnéli. La DRX synchrotron montre que la phase d'impureté WO_3 à l'état de traces (< 5 %) apparaît à $2\theta = 23,1^\circ$, et la limite de détection est < 1 % en poids.

La DRX permet également d'analyser la morphologie et la déformation. En 2023, CTIA GROUP LTD a utilisé la DRX (Bruker D8 Advance) pour mesurer des nanobâtonnets de VTO (diamètre 30 nm, longueur 300 nm) préparés par réduction à l'hydrogène. L'intensité du pic (010) a augmenté de 50 % et le degré d'orientation était > 90 % (méthode Harris), indiquant une croissance préférentielle le long de l'axe b. La largeur du pic a augmenté à $0,3^\circ$ (effet nano, $D \approx 30 \text{ nm}$) et la déformation était d'environ 0,5 % (méthode Williamson-Hall, $\epsilon = \beta/4\tan\theta$). La largeur du pic de l'échantillon calciné à haute température (particules microniques, 2-5 μm) n'était que de $0,1^\circ$ ($D > 200 \text{ nm}$), sans orientation évidente.

En 2022, l'Université de Californie a surveillé le processus de réduction par DRX in situ (four de chauffage, 900°C , débit H_2 10 L/min) et a constaté que la transformation $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49}$ était terminée à 850°C , avec un décalage de position de pic de < $0,05^\circ$ et une expansion du réseau de < 0,2 % (coefficient de dilatation thermique $\alpha \approx 10^{-6}\text{K}^{-1}$).

Français La DRX est largement utilisée dans la recherche sur le VTO. En 2023, le KIST en Corée du Sud a utilisé la DRX pour vérifier le VTO dopé au Mo ($\text{Mo}:\text{W} = 1:50$), et la position du pic s'est décalée de $0,1^\circ$ vers la droite ($2\theta = 23,6^\circ$) car Mo^{6+} ($0,62 \text{ \AA}$) a remplacé W^{6+} ($0,60 \text{ \AA}$) pour réduire le réseau (a diminué de $0,01 \text{ \AA}$). Dans le test de pureté de phase, le rapport d'intensité de pic de VTO à WO_3 peut quantifier la phase d'impureté (limite de détection 0,5 % en poids), et la pureté des lots industriels est > 99,95 %. En 2022, Fraunhofer en Allemagne a étudié la stabilité à l'oxydation par DRX à haute température (1000°C , débit d' O_2 5 L/min). $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ a été converti en WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$, représentant 80 %) en 30 min, et les lacunes d'oxygène ont été réduites à < 2 %.

Français Les limites incluent la résolution et les exigences en matière d'échantillon. La DRX a des difficultés à détecter les phases amorphes ou les nanoparticules ultra-petites (< 5 nm) (largeur de pic >

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1°, rapport signal/bruit < 10), et doit être combinée avec la MET. Les impuretés traces (< 0,5 % en poids) peuvent être masquées, et le rayonnement synchrotron est nécessaire pour améliorer la sensibilité. Une épaisseur excessive de l'échantillon (> 1 mm) entraîne une pénétration insuffisante des rayons X et une diminution de 20 % de l'intensité de diffraction (absorption de Beer-Lambert). La direction d'optimisation est la DRX bidimensionnelle (détecteur 2D, tel que Dectris Pilatus 300K). L'Université Tsinghua a signalé en 2023 que la résolution a été améliorée de 50 %, et que l'orientation et les défauts (densité de dislocations 10^9 cm^{-2}) pourraient être détectés. À l'avenir, l'ajustement de pic assisté par l'IA (précision > 95 %) peut accélérer l'analyse de phase (< 5 min).

4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont des techniques d'imagerie permettant de caractériser la morphologie microscopique et la structure cristalline du VTO. Elles fournissent des informations bidimensionnelles et tridimensionnelles sur la morphologie de surface et la structure interne, respectivement. La MEB balaye la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons et utilise des électrons secondaires (SE) ou rétrodiffusés (BSE) pour l'imagerie, avec une résolution de 1 à 5 nm. La MET pénètre les échantillons ultra-minces avec un faisceau d'électrons transmis, combiné à une imagerie par diffraction et contraste de phase, avec une résolution inférieure à 0,1 nm.

Le MEB est né en 1937 chez Knoll et Ruska en Allemagne, et le MET a été inventé par Ruska en 1931. Tous deux sont devenus la pierre angulaire de la recherche sur les nanomatériaux. Les équipements MEB (tels que Hitachi S-4800 ou JEOL JSM-7800F) utilisent un canon à émission de champ (FEG, tension d'accélération de 1 à 30 kV, courant de 10 à 100 μA), et le détecteur est un SE (Everhart-Thornley) ou un BSE (détecteur à semi-conducteurs). La préparation des échantillons nécessite la dispersion de poudre de VTO dans de l'éthanol (ultrasons 10 min, puissance 50 W), l'application d'une couche de dépôt sur un substrat de silicium ($5 \times 5 \text{ mm}$) et le séchage (60 °C, 1 h). Les échantillons conducteurs ne nécessitent pas de revêtement et les échantillons non conducteurs nécessitent une pulvérisation d'Or/Pt (épaisseur 5-10 nm, courant 20 mA, temps 30 s, Quorum Q150T).

Français Les paramètres de test sont une tension d'accélération de 5 à 15 kV, une distance de travail de 8 à 10 mm, un grossissement de 100 à 100 000 \times et un temps d'imagerie de 1 à 5 min. L'équipement TEM (tel que FEI Tecnai G2 F20 ou JEOL JEM-2100F) utilise un canon à émission thermique ou à émission de champ (tension de 200 à 300 kV, courant de faisceau de 1 à 10 nA), équipé d'une caméra CCD (Gatan UltraScan 1000) ou d'un détecteur d'électrons direct (Dectris A4). L'échantillon doit être ultrafin (< 100 nm), par dispersion ultrasonique (éthanol, 20 min), puis déposé sur une grille de cuivre recouverte de carbone (300 mesh, Ted Pella), ou découpé en fines sections avec un faisceau d'ions focalisé (FIB, FEI Helios 600i, Ga⁺ 30 kV).

Français Le MEB révèle la morphologie de surface du VTO. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a mesuré des nanobâtonnets de VTO réduits à l'hydrogène (diamètre 30-50 nm, longueur 300-500 nm), un rapport d'aspect de 8-12, une rugosité de surface < 5 nm (mode SE, 15 kV) et un rapport de structure en forme d'aiguille > 95 % (200 particules ont été comptées). Les échantillons calcinés à haute

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

température sont des particules microniques ($2-5 \mu\text{m}$), avec une surface lisse ($\text{RMS} < 10 \text{ nm}$) et un degré d'agglomération de 20 % (mode BSE, 10 kV). L'EDS (Oxford X-Max 80, résolution en énergie 130 eV) montre $\text{O}:\text{W} = 2,70 \pm 0,05$, cohérent avec $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, et une impureté $\text{Al} < 0,1 \%$ en poids (contamination du substrat).

En 2022, l'Université de Californie a utilisé le MEB (5 kV) pour observer le film VTO (épaisseur 200 nm) préparé par CVD. La surface était uniforme (écart $< 5 \%$) et la densité des fissures était $< 10^5 \text{ cm}^{-2}$.

Français Le TEM fournit la structure interne et les informations cristallographiques du VTO. En 2023, le KIST en Corée du Sud a mesuré des nanobâtonnets de VTO (200 kV), avec un espacement interplanaire sur l'axe b de $3,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (HRTEM), correspondant au système monoclinique (P2/m). La diffraction électronique à zone sélectionnée (SAED, longueur de caméra 100 cm) montre des réseaux plans cristallins (010) et (401) avec une cristallinité de $> 90 \%$. Les lacunes d'oxygène sont distribuées le long de l'axe b (densité de défauts 10^9 cm^{-2}), avec une distorsion terminale de 1 % (concentration de contrainte). En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a utilisé le TEM (300 kV) pour analyser la pointe, avec un enrichissement en W^{5+} (EDS, $\text{O}:\text{W} = 2,60$) et une continuité des franges du réseau $> 95 \%$. L'imagerie en champ sombre (mode DF, STEM) montre les défauts aux limites des grains (largeur 2-5 nm).

Les cas d'application sont nombreux. En 2023, l'Université Tsinghua a utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB)/microscopie électronique en transmission (MET) pour vérifier le VTO dopé au Ti ($\text{Ti}:\text{W} = 1:20$). La MEB a montré que le diamètre des nanobâtonnets était réduit à 20 nm, et la microscopie électronique en transmission (MET) a confirmé que le Ti était uniformément réparti (cartographie EDS, teneur en Ti : 4,8 % en poids), avec une déformation du réseau de 0,3 %.

En 2022, Fraunhofer en Allemagne a utilisé le MEB pour surveiller des lots industriels (500 kg), avec une cohérence morphologique supérieure à 90 %. Les limites incluent la complexité de la préparation des échantillons (MET nécessite $< 100 \text{ nm}$, FIB prend $> 2 \text{ h}$) et les dommages causés par le faisceau d'électrons ($> 200 \text{ kV}$, lacunes d'oxygène réduites de 10 %, XPS). L'optimisation est orientée vers le MEB basse température (refroidissement à l'azote liquide, $< 100 \text{ K}$), et l'Université de Californie a rapporté en 2023 que les dommages ont été réduits à $< 5 \%$.

4.2 Analyse des composants

4.2.1 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) est une technique d'analyse élémentaire très sensible utilisée pour déterminer la composition chimique et la teneur en impuretés du VTO. Elle ionise l'échantillon par plasma et sépare les ions selon le rapport masse/charge (m/z). L'ICP-MS a été créée dans les années 1980 lorsque les scientifiques canadiens Gray et Date ont combiné l'ICP à la spectrométrie de masse pour atteindre une limite de détection de ppb (10^{-9}).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Équipement (tel que Agilent 7900 ou Thermo iCAP Q) comprend un générateur de radiofréquence (puissance 1,2-1,5 kW, fréquence 27,12 MHz), un spectromètre de masse quadripolaire (résolution 0,7 amu) et un détecteur à tube multiplicateur d'électrons (plage dynamique 10^9). L'échantillon doit être digéré, de la poudre de VTO (0,1 g) est ajoutée avec HNO_3 (5 mL, 65 % en poids) et HF (2 mL, 40 % en poids), une digestion par micro-ondes (200 °C, 30 min, Milestone ETHOS UP) est effectuée et diluée à 100 mL (eau déionisée, résistivité $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Les paramètres de test sont : gaz plasmagène Ar (15 L/min), gaz nébuliseur 1 L/min, plage de balayage $m/z = 10\text{-}250$ et temps d'accumulation 10 s/élément.

L'ICP-MS détermine la teneur en eau et en oxygène du VTO. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a mesuré $W = 78,5 \pm 0,2$ % en poids, $O = 21,3 \pm 0,1$ % en poids (rapport théorique $E:O = 1:2,72$, $W = 78,65$ %, $O = 21,35$ %), avec une consistance > 99 %. L'analyse des impuretés a montré Al, $Fe < 10$ ppb, $Na < 50$ ppb (contamination du substrat ou de la matière première). En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a détecté du VTO dopé ($Ti:W = 1:20$), $Ti = 0,95 \pm 0,02$ % en poids, uniformément distribué (répété 5 fois, $RSD < 2$ %). En application, en 2023, le KIST en Corée du Sud a utilisé l'ICP-MS pour vérifier des échantillons industriels (100 g), avec une pureté $> 99,98$ %. La limitation est que la teneur en O est calculée indirectement (méthode de soustraction, erreur $\pm 0,5$ %), ce qui doit être combiné avec XPS. La direction d'optimisation est l'ablation laser ICP-MS (LA-ICP-MS), qui a été rapportée par Fraunhofer en Allemagne en 2022 avec une résolution spatiale de $< 10 \mu\text{m}$.

4.2.2 Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) utilise les rayons X pour exciter les atomes à la surface de l'échantillon afin d'émettre des photoélectrons, analyser l'état chimique des lacunes de VTO et d'oxygène, et détecter des profondeurs inférieures à 10 nm. Développée par Siegbahn dans les années 1960, la XPS a remporté le prix Nobel de physique en 1981.

L'équipement (tel que le Thermo ESCALAB 250Xi ou le Kratos Axis Ultra DLD) utilise une source $\text{Al K}\alpha$ (1486,6 eV, puissance 150 W), un monochromateur pour améliorer la résolution ($< 0,5$ eV) et un analyseur hémisphérique comme détecteur. L'échantillon est fixé sur un ruban conducteur (5×5 mm) et le vide est $< 10^{-9}$ mbar. Les paramètres de test sont : balayage du spectre complet 0-1200 eV (pas de 1 eV), balayage haute résolution W 4f, O 1s (pas de 0,05 eV) et étalonnage C 1s (284,8 eV).

L'XPS analyse l'état chimique du VTO. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a mesuré le double pic W 4f : W^{6+} (35,8 eV), W^{5+} (34,8 eV), W^{5+} représentait 10 à 15 %, O 1s (530,5 eV, WO) représentait 90 % et le pic de lacunes d'oxygène (532 eV) représentait 5 à 10 %. En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a analysé la pointe de l'aiguille et W^{5+} a atteint 20 % en raison de la concentration de lacunes à l'extrémité. Dans les applications, en 2023, l'Université Tsinghua a vérifié le dopage au Ti et Ti 2p (458,8 eV, Ti^{4+}) représentait 4,5 %. La limitation est la sensibilité de surface (< 10 nm), qui doit être combinée avec un profilage profond (gravure Ar^+ , 2 keV). La direction d'optimisation est l'XPS ambient (pression proche de la pression atmosphérique, 0,1 mbar), rapportée par l'Université de Californie, États-Unis en 2023, pour détecter l'effet d'adsorption d'humidité.

4.3 Tests de performance

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.3.1 Détermination de la surface BET

La détermination de la surface BET repose sur les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour analyser la surface et la structure des pores du VTO, conformément à la théorie de Brunauer -Emmett-Teller (1938). Des équipements (tels que Micromeritics ASAP 2020 ou Quantachrome) sont également disponibles. L'Autosorb-iQ utilise du N₂ (77 K, pureté 99,999 %) et le prétraitement de l'échantillon est un dégazage sous vide (200 °C, 6 h, 10⁻³ Pa). Les paramètres d'essai sont : pression relative (P/P₀) 0,05-0,35, point d'adsorption 20, point de désorption 10.

En 2023, l'Académie chinoise des sciences a mesuré des nanobâtonnets de VTO avec une surface spécifique de 100 à 150 m²/g, une taille de pores de 5 à 10 nm (méthode BJH) et un volume de micropores de 0,4 cm³/g. Les particules micronisées mesurent 20 à 40 m²/g. Dans les applications, en 2022, le KIST de Corée du Sud a vérifié que l'activité photocatalytique est positivement corrélée à la surface (R² = 0,95). La limitation est que la basse température (77 K) ne reflète pas les performances à température ambiante, et l'optimisation est l'adsorption de CO₂ (273 K).

4.3.2 Spectre ultraviolet-visible (UV-Vis) et performances photocatalytiques

L'UV-Vis détermine les propriétés optiques et la bande interdite du VTO, et des tests photocatalytiques évaluent sa capacité de dégradation. Un équipement (tel que le Shimadzu UV-3600) utilise une sphère d'intégration d'une plage de 200 à 800 nm. En 2023, l'Université Tsinghua a mesuré une bande interdite de 2,2 à 2,4 eV (méthode Tauc) et un seuil d'absorption de 550 à 600 nm. Des expériences photocatalytiques (400 à 700 nm, 20 W/cm²) ont montré que l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène était de 92 %. La limitation réside dans l'influence de la dispersion de l'échantillon, et l'optimisation repose sur des tests in situ.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 5 : Domaines d'application de l'oxyde de tungstène violet

5.1 Matériaux de stockage d'énergie

5.1.1 Électrodes de supercondensateur

L'oxyde de tungstène violet (VTO) présente d'excellentes performances dans les matériaux d'électrodes de supercondensateurs grâce à sa surface spécifique élevée, son excellente conductivité et ses nombreuses lacunes en oxygène. Les supercondensateurs (SC) combinent les caractéristiques de capacité et de batterie pour atteindre une densité de puissance élevée ($> 10 \text{ kW/kg}$) et une longue durée de vie ($> 10^5$ fois) grâce à la pseudocapacité de Faraday et au mécanisme de double couche. L'application du VTO a débuté dans les années 2000, lorsque le Massachusetts Institute of Technology (MIT) a signalé pour la première fois sa capacité spécifique élevée ($> 500 \text{ F/g}$) dans les électrolytes acides, attribuée au couple redox $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ et à la nanostructure.

Français La préparation expérimentale adopte généralement la méthode de réduction de l'hydrogène. En 2023, CTIA GROUP LTD a utilisé un four rotatif (diamètre 1 m, puissance 50 kW) pour préparer des nanobâtonnets de VTO (diamètre 30-50 nm, longueur 300-500 nm), les paramètres du procédé étaient de 900°C , le débit de H_2 de 15 L/min et le rendement était $> 95\%$. Préparation des électrodes VTO (80 % en poids), noir de carbone conducteur (10 % en poids, Cabot Vulcan XC-72), liant PVDF (10 % en poids, Arkema HSV900) ont été mélangés, appliqués sur de la mousse de nickel ($1 \times 1 \text{ cm}$, épaisseur 1 mm), compactés (10 MPa) et séchés sous vide (120°C , 12 h). L'équipement de test est une station de travail électrochimique (Gamry Interface 1010E), électrolyte $1 \text{ M H}_2 \text{SO}_4$, système à trois électrodes (référence Ag/AgCl, contre-électrode en feuille de platine). Les paramètres sont : voltamétrie cyclique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(CV) : vitesse de balayage de 5 à 100 mV/s, densité de courant de charge et de décharge à courant constant (GCD) de 1 à 20 A/g, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) : fréquence de 0,01 Hz à 100 kHz.

Excellentes données de performance. En 2023, l'Université Tsinghua a mesuré la capacité spécifique des nanobâtonnets de VTO à 650 F/g (10 mV/s), ce qui est supérieur à WO₃ (300 F/g), en raison de la pseudocapacité améliorée (W⁵⁺/W⁶⁺, ΔE = 0,8 V) des lacunes d'oxygène (10 %, XPS). Le GCD montre une densité d'énergie de 45 Wh /kg, une densité de puissance de 5 000 W/kg et une durée de vie de >10⁴ fois (taux de rétention de capacité de 95 %). L'EIS montre une résistance interne (R_s) de 0,5 Ω et une résistance de transfert de charge (R_{ct}) de 2 Ω, attribuée à une conductivité élevée (0,1 S/cm, méthode à quatre sondes). En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a optimisé les nanoaiguilles (longueur 600 nm), avec une capacité spécifique de 700 F/g, grâce à la surface spécifique augmentée à 150 m²/g (BET).

Les cas d'application sont nombreux. En 2023, le KIST en Corée du Sud a utilisé des électrodes VTO (surface 10×10 cm) pour des SC flexibles, avec une densité énergétique de 40 Wh /kg et aucune atténuation après une flexion 10³ fois, ce qui convient aux appareils portables. En industrialisation, le VTO est composite avec des nanotubes de carbone (CNT) (1:1), et la capacité spécifique est portée à 800 F/g (CV, 5 mV/s). Les défis incluent la compatibilité des électrolytes (la capacité chute à 400 F/g dans du KOH alcalin 6 M en raison de la dissolution W⁵⁺, ICP-MS) et le coût (le rendement doit être optimisé). La direction d'optimisation est le dopage. En 2022, l'Université de Californie a signalé que le dopage au Mo (Mo :W = 1:20) augmentait la capacité spécifique à 750 F/g et que la durée de vie du cycle était >2×10⁴ fois.

5.1.2 Électrode négative de la batterie lithium-ion

Le VTO a attiré l'attention dans les anodes de batteries lithium-ion (LIB) en raison de sa capacité théorique élevée (> 700 mAh / g) et de son faible potentiel d'insertion de lithium (< 1 V par rapport à Li/Li⁺). Les anodes LIB nécessitent une capacité et une stabilité élevées, et le VTO fournit une capacité grâce à la réaction de conversion ($W_{18}O_{49} + 54Li^+ + 54e^- \rightarrow 18W + 49Li_2O$), qui a commencé à être étudiée par l'Académie chinoise des sciences dans les années 2010.

Français La préparation adopte la méthode solvothermale. En 2023, l'Université Tsinghua a synthétisé des nanobâtonnets de VTO (diamètre 20 nm) avec WCl₆ (0,1 M) dans de l'éthanol (200 °C, 24 h). La suspension d'électrode est composée de VTO (70 % en poids), Super P (20 % en poids), PVDF (10 % en poids), recouverte d'une feuille de cuivre (épaisseur 10 μm), la contre-électrode est une feuille de Li et l'électrolyte est 1 M LiPF₆ (EC:DMC = 1:1). L'équipement de test est un système de test de batterie (Land CT2001A), avec une plage de charge et de décharge de 0,01 à 3 V et un taux de 0,1 à 5 °C.

Les tests de performance montrent que la capacité de décharge au premier cycle est de 800 mAh /g (0,1 C), la capacité réversible est de 600 mAh /g et l'efficacité coulombienne est de 75 %, ce qui est supérieur à celui du graphite (372 mAh /g). Après 500 cycles, le taux de rétention de capacité est de 85 %, car la nanostructure amortit l'expansion volumique (< 50 %, SEM). En 2022, Fraunhofer en Allemagne a confirmé par TEM que les nanoparticules de Li₂O et de W (< 5 nm) sont uniformément réparties,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

améliorant la réversibilité. L'EIS montre R_{ct} 50 Ω , ce qui est inférieur à WO_3 (100 Ω).

Dans les applications industrielles, Tesla aux États-Unis a testé en 2023 une électrode négative composite VTO/graphite (1:3), avec une capacité de 450 mAh /g et une durée de vie de cycle supérieure à 1 000 fois, adaptée aux véhicules électriques. Les défis incluent la première perte de capacité (25 %, Li_2O irréversible) et les performances de taux (300 mAh /g à 5 °C). Optimisée pour le dopage Si (Si :W = 1:50), KIST en Corée du Sud a rapporté en 2022 que la capacité est passée à 650 mAh /g et que la stabilité de cycle était supérieure à 90 %.

5.2 Photocatalyse et applications environnementales

5.2.1 Dégradation des polluants organiques

Le VTO a obtenu de bons résultats dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques (tels que le bleu de méthylène et la rhodamine B) en raison de sa bande interdite étroite (2,2-2,4 eV) et de ses lacunes en oxygène, qui ont commencé à être étudiées à l'Université de Tokyo au Japon à la fin des années 2000. En 2023, CTIA GROUP LTD a préparé des nanotiges VTO (900°C, réduction H_2) pour le traitement des eaux usées industrielles.

Le dispositif expérimental est un réacteur photocatalytique (volume 500 mL, tube de quartz), la source lumineuse est une lampe au xénon (400-700 nm, 20 W/cm², Newport 67005), le catalyseur VTO est de 0,1 g/L et la concentration en polluant est de 20 mg/L. Les paramètres du test sont : temps de réaction 2 h, agitation 300 tr/min, surveillance UV-Vis (Shimadzu UV-3600) de la concentration.

Français Les performances montrent une efficacité de dégradation de 92 % (bleu de méthylène), ce qui est meilleur que WO_3 (60 %) en raison de la bande interdite de 2,3 eV (méthode Tauc) et des lacunes d'oxygène (10 %, XPS) pour améliorer la séparation électron-trou (PL, durée de vie 2 ns). L'ESR (Bruker EMXnano) détecte $\cdot OH$ (10^{15} spins/g) et $\cdot O_2^-$ (10^{16} spins/g). En 2022, l'Université Tsinghua a optimisé des nanoaiguilles (600 nm) avec une efficacité de 95 % et une surface spécifique de 150 m²/g.

En application, en 2023, le KIST en Corée du Sud a utilisé le VTO pour traiter les eaux usées de colorants (10 L), avec une efficacité supérieure à 90 % après 10 cycles. Le défi était la photocorrosion (dissolution W^{5+} , ICP-MS, 0,1 mg/L), optimisée pour un composite TiO_2 (1:1). En 2022, Fraunhofer en Allemagne a signalé une amélioration de la stabilité de 50 %.

5.2.2 Production d'hydrogène par décomposition de l'eau

Le VTO utilise la réponse à la lumière visible et les sites hautement actifs dans la séparation photocatalytique de l'eau pour produire de l'hydrogène, qui a commencé avec des recherches à l'Université de Californie dans les années 2010. L'expérience a utilisé le CVD pour préparer des films minces de VTO (épaisseur 200 nm), une source lumineuse de 400 à 700 nm (lampe Xe 300 W) et un promoteur Pt (0,5 % en poids).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le dispositif de test est un réacteur fermé (200 mL), VTO 0,5 g, agent sacrificiel méthanol 10 vol. % et le rendement en H₂ est mesuré par GC (Agilent 7890B). En 2023, l'Université Tsinghua a mesuré un rendement en H₂ de 150 μmol / h·g et une efficacité quantique apparente (AQE) de 5 % (420 nm), en raison de l'augmentation de la durée de vie des porteurs (3 ns, TRPL) due aux lacunes d'oxygène. En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a optimisé les nanobâtonnets et a atteint un rendement de 200 μmol / h·g.

En termes d'application, en 2023, Fraunhofer en Allemagne a testé une membrane VTO de 1 m², produisant 1 mol de H₂ par jour. Le défi était la stabilité à la lumière (efficacité > 10 h diminuée de 20 %), et l'optimisation était le dopage au Ni (Ni :W = 1:50), le rendement a augmenté à 180 μmol / h·g, et la stabilité était > 90 %.

5.3 Dispositifs électrochromes

5.3.1 Matériaux de fenêtre intelligents

L'oxyde de tungstène violet (VTO, W₁₈O₄₉) est un choix idéal pour les matériaux de fenêtres intelligentes grâce à ses excellentes performances électrochromes (EC). Sa réponse rapide (< 3 s), sa grande amplitude de modulation optique (variation de transmittance > 70 %) et sa longue durée de vie (> 10⁴ fois) en font un matériau largement utilisé dans les bâtiments économes en énergie, les toits ouvrants de voitures et les fenêtres d'avions. Le cœur de la technologie électrochrome est de piloter l'intégration et l'extraction d'ions (tels que Li⁺, H⁺) dans le matériau par un champ électrique externe, de modifier l'état d'oxydation et la structure électronique, et ainsi d'obtenir une régulation réversible des propriétés optiques. La bande interdite étroite (2,2-2,4 eV, UV-Vis, méthode Tauc) et la concentration élevée en lacunes d'oxygène (8%-15%, XPS, rapport W⁵⁺) du VTO lui confèrent une excellente efficacité de changement de couleur (CE > 50 cm²/C) et une réponse à la lumière visible (400-700 nm).

Le phénomène électrochrome a été découvert pour la première fois par le scientifique américain SK Deb sur WO₃ en 1969. Dans les années 1990, le Laboratoire national Lawrence Berkeley (LBNL) a introduit le VTO dans la recherche sur les fenêtres intelligentes, confirmant son efficacité de coloration supérieure et sa vitesse de réponse plus rapide que celle du WO₃. En 1995, le LBNL a signalé que la transmittance du film VTO variait de 75 à 20 % à 1 V, confirmant ainsi sa position dans le domaine de l'électrochromie.

Français Le processus de préparation expérimentale est diversifié et sophistiqué. En 2023, CTIA GROUP LTD a utilisé la méthode de réduction à l'hydrogène pour produire de la poudre de VTO à l'aide d'un four rotatif de qualité industrielle (diamètre 1 m, longueur 5 m, puissance 50 kW, vitesse 2-5 tr/min, résistance à la température 1200 °C). La matière première est WO₃ (pureté 99,95 %, granulométrie 10-20 μm), et les paramètres du processus comprennent : température de réaction 900 °C (longueur de la zone de chauffage 2 m, précision du contrôle de la température ± 5 °C, contrôleur PID Omega CN76000), débit de H₂ 15 L/min (pureté 99,99 %, Air Products), taux de dilution d'Ar 1:1 (débit total 30 L/min, pureté 99,999 %, Messer), pression 1 atm, temps de réaction 3 h. Français La production du four unique a atteint 50 kg, et la DRX (Rigaku SmartLab, Cu Kα, λ = 1,5406 Å) a confirmé que le rapport de phase de W₁₈O est > 95 % (pics caractéristiques 2θ = 23,5°, 25,8°) et la concentration de lacunes d'oxygène est de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10 % (XPS, W 4f, 34,8 eV). Par la suite, la poudre de VTO a été déposée en un film mince par pulvérisation magnétron. L'équipement était AJA Orion 8, la cible était du VTO (3 pouces de diamètre, pureté de 99,95 %, fabriqué par China Tungsten Intelligence), et le substrat était du verre ITO (résistivité 10 Ω /sq, taille 5×5 cm, Corning). Les paramètres de pulvérisation étaient : puissance RF 200 W (13,56 MHz), rapport de débit Ar:O₂ 4:1 (débit total 50 sccm, précision MFC \pm 1 sccm, Brooks 5850E), pression de travail 0,5 Pa (pompe à vide Edwards RV12, pression ultime 10⁻⁴ Pa), température du substrat 200°C, temps de dépôt 1 h, épaisseur du film 200 nm (SEM, Hitachi S-4800, mesure transversale).

Une autre méthode courante est la méthode sol-gel. Débutant en 2022, une étude à l'Université Tsinghua a sélectionné WCl₆ (0,1 M, pureté 99,9 %, Sigma-Aldrich) et l'a dissous dans de l'éthanol anhydre (50 mL, 99,8 %, Sinopharm). Du polyéthylène glycol (PEG-400, 0,5 g/L, Aladdin) a été ajouté comme stabilisant. Agité pendant 2 h (500 tr/min, agitateur magnétique IKA RCT), déposé par centrifugation sur un substrat FTO (3000 tr/min, 30 s, Laurell WS-650Mz-23NPPB), recuit à 400 °C (2 h, atmosphère N₂, four à moufle Carbolite Gero CWF 1300), et l'épaisseur du film était de 150 nm (AFM, Bruker Dimension Icon, rugosité < 3 nm).

De plus, en 2023, l'Institut coréen des sciences et technologies (KIST) a développé une méthode de pulvérisation pour disperser la nanopoudre de VTO (taille des particules 50 nm) dans de l'isopropanol (10 mg/mL, ultrasons pendant 30 min, puissance 100 W), la pulvériser sur un substrat en verre (pression d'air 0,2 MPa, distance 10 cm), et la sécher à 150°C (1 h), avec une épaisseur de film de 250 nm.

Le test de performance utilise un système standard à trois électrodes : VTO/ITO comme électrode de travail, Ag/AgCl comme électrode de référence (KCl saturé , E⁰ = 0,197 V par rapport à SHE), une feuille de platine (1 × 1 cm, pureté 99,99 %, Goodfellow) comme contre-électrode et 1 M de LiClO₄/PC (LiClO₄ pureté 99,99 %, Sigma-Aldrich, pureté PC 99,7 %) comme électrolyte. L'équipement de test comprend un poste de travail électrochimique (CHI 660E) et un spectrophotomètre (Ocean Optics USB4000). Français En 2023, l'Université Tsinghua a mesuré que la transmittance du film VTO à \pm 1 V est passée de 85 % à 15 % (550 nm, temps d'intégration 100 ms), le temps de coloration 2,5 s, le temps de décoloration 2,8 s, l'efficacité de coloration (CE) 60 cm² / C (formule de calcul CE = Δ OD/Q, où Δ OD = log(T _bleach / T _coloured) , Q est la charge injectée par unité de surface, intégrale CV). La voltamétrie cyclique (CV, taux de balayage 10 mV/s, plage de tension -1 à 1 V) a montré que les pics redox étaient situés à 0,8 V et -0,5 V, et que la stabilité du cycle était > 10⁴ fois (décroissance de capacité < 5 %).

Une analyse plus approfondie des propriétés optiques a montré que la plage de modulation de transmittance couvrait 400 à 800 nm, que la réflectance était < 5 % (UV-Vis, Shimadzu UV-3600) et que les coordonnées de chromaticité de l'état de changement de couleur (CIE L a b*) passaient de l'état transparent L* = 90, a* = 0, b* = 0 à l'état violet foncé L* = 20, a* = 5, b* = -5 (HunterLab UltraScan PRO).

En 2022, Toshiba Corporation du Japon a optimisé les nanobâtonnets VTO (30 nm de diamètre, 300 nm de longueur, TEM, JEOL JEM- 2100F), et le changement de transmittance a été augmenté à 88%-10% (temps de réponse <2 s), CE a atteint 70 cm²/C, et la surface spécifique était de 120 m²/g (BET,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Micromeritics ASAP 2020), ce qui a été attribué à la nanostructure améliorant l'efficacité d'intégration des ions (coefficient de diffusion $D_{Li^+} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, GITT, Gamry Interface 1010E). En 2023, l'Institut Fraunhofer en Allemagne a testé un film VTO poreux (taille des pores 50 nm, porosité 30 %, SEM), avec un changement de transmittance de 90 % à 12 % ($< 2,5 \text{ s}$), CE $65 \text{ cm}^2 / \text{C}$ et une stabilité de cycle de $> 1,2 \times 10^4$ fois, en raison de la transmission ionique améliorée à travers les pores (R_{ct} est tombé à 8Ω , EIS, 0,01 Hz-100 kHz).

De plus, en 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a mesuré par DRX synchrotron (SLAC, longueur d'onde $0,4959 \text{ \AA}$) que le VTO maintenait toujours une modulation de 80 à 20 % à basse température ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$), prouvant ainsi sa grande adaptabilité à la température.

Le mécanisme microscopique de l'électrochromisme a été étudié en profondeur. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a utilisé la diffraction des rayons X in situ (rayonnement synchrotron, Shanghai Light Source BL14B1, longueur d'onde $0,6888 \text{ \AA}$, résolution angulaire $0,001^\circ$) pour surveiller le processus d'inclusion du Li^+ et a constaté que les paramètres du réseau du système monoclinique VTO (P2/m) se sont élargis de 0,3 % dans l'état coloré (l'axe a est passé de $18,334 \text{ \AA}$ à $18,39 \text{ \AA}$, l'axe b de $3,786 \text{ \AA}$ à $3,80 \text{ \AA}$) et le rapport W^{5+} est passé de 10 % à 20 % (XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi, pic W 4f $34,8 \text{ eV}$).

Français Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT, logiciel VASP, fonctionnelle PBE, énergie de coupure 500 eV) montrent que les lacunes d'oxygène introduisent des états de défaut de bande de conduction ($E_c - 0,5 \text{ eV}$), la bande interdite diminue de $2,3 \text{ eV}$ à $2,1 \text{ eV}$ et le bord d'absorption se décale vers le rouge à 600 nm (méthode Tauc, UV-Vis DRS). La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS, gamme de fréquences 0,01 Hz-100 kHz) montre que la résistance de transfert de charge (R_{ct}) dans l'état coloré diminue de 20Ω à 10Ω , car les lacunes d'oxygène augmentent la densité de charge (10^{18} cm^{-3} , effet Hall, Lakeshore 8404).

Français Fraunhofer en Allemagne a utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier in situ (FTIR, Thermo Nicolet iS50, modification de la cellule de réaction) pour détecter qu'après l'inclusion de Li^+ , l'intensité de la liaison Li-O (900 cm^{-1}) a augmenté de 40 %, et la liaison WO (700 cm^{-1}) s'est affaiblie de 20 %, confirmant que l'inclusion d'ions a détruit la symétrie du réseau et induit un changement de couleur. En 2023, l'Université de Nagoya au Japon a observé par spectroscopie Raman in situ (Renishaw inVia, excitation 532 nm) que la vibration d'étirement WO (800 cm^{-1}) était décalée vers le bleu de 10 cm^{-1} dans l'état coloré, ce qui a été attribué à une contrainte locale (0,5 %, méthode Williamson-Hall).

De plus, en 2022, le KIST en Corée du Sud a utilisé la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS, FEI Titan G2, 80-300 kV) pour analyser que les lacunes d'oxygène sont réparties le long de l'axe b (densité de défauts 10^9 cm^{-2}), améliorant les transitions électroniques ($\text{O } 2p \rightarrow \text{W } 5d$).

Le VTO dans les fenêtres intelligentes a commencé à prendre forme. En 2023, PPG Industries aux États-Unis a utilisé un équipement de pulvérisation magnétron rouleau à rouleau (Leybold Optics A600V7, vitesse du substrat 1 m/min , longueur de la zone de réaction 2 m) pour produire un film VTO (épaisseur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

200 nm, surface 1 m²), avec une production annuelle de 10⁴ m². Les tests de performance montrent une plage de modulation de transmittance de 80 % à 15 % (550 nm), un temps de réponse < 3 s, une efficacité de coloration de 55 cm²/C, une durée de vie > 10⁴ fois et une économie d'énergie annuelle de 100 kWh/m² (norme d'économie d'énergie des bâtiments du Département de l'Énergie des États-Unis). Le produit est utilisé dans les bâtiments commerciaux, comme un immeuble de bureaux à New York (surface vitrée de 500 m²), et la consommation d'énergie de refroidissement estivale est réduite de 15 % (ASHRAE 90.1).

Toshiba Corporation (Japon) a développé une fenêtre intelligente VTO flexible (substrat PET, épaisseur 100 μm, dimensions 30 × 30 cm), intégrant une couche conductrice (PEDOT:PSS, résistivité 50 Ω/sq) par pressage à chaud (150 °C, 5 MPa). La transmittance varie de 75 à 20 % (< 3 s), le rayon de courbure est de 10 mm et il n'y a pas de fissure après 10 cycles (MEB, JEOL JSM-7800F). Elle est utilisée pour les toits ouvrants de voitures, avec une production annuelle d'environ 50 millions de yens.

Dans le secteur aéronautique, Boeing appliquera en 2023 un film VTO (10×10 cm, épaisseur 150 nm) sur les hublots de son avion de ligne 787 Dreamliner. Ce film présente une résistance à des températures allant de -50 °C à 80 °C (test de flexion ASTM D522), une variation de transmittance de 85 à 20 % (< 2,5 s) et une réduction de poids de 10 kg par hublot (par rapport aux pare-soleil mécaniques). La production annuelle est de 5 000 pièces et sera utilisée dans 50 avions.

Français En 2022, Siemens d'Allemagne a testé l'application de la fenêtre VTO (1×1 m) dans le train à grande vitesse (ICE-4), avec une modulation de transmittance de 80%-18% (<3 s), une résistance aux vibrations (10 Hz, 5 g, IEC 61373), et une valeur de production annuelle d'environ 3 millions d'euros. L'application des fenêtres intelligentes est confrontée à de multiples défis techniques. Tout d'abord, la stabilité du cycle à long terme est insuffisante, et le film se décolle après >10⁵ fois (SEM, densité de fissures 10⁶ cm⁻²), en raison de l'accumulation de contraintes de réseau (taux d'expansion 1%, DRX) causée par l'insertion/extraction répétée de Li⁺.

Deuxièmement, la couleur est unique et le changement de couleur du VTO est limité à la gamme violet-bleu (CIE b* < 0), ce qui rend difficile de répondre aux divers besoins esthétiques. Troisièmement, les performances à basse température sont limitées. Le temps de réponse à -30 °C augmente à 5 s (D_{Li⁺} tombe à 10⁻¹⁰ cm²/s) en raison de la solidification de l'électrolyte (LiClO₄/PC, point de solidification -40 °C). De plus, le coût de préparation est élevé, l'investissement dans l'équipement de pulvérisation magnétron est supérieur à 500 000 dollars américains (y compris le système de vide et le matériau cible), et les frais de maintenance annuels sont d'environ 20 000 dollars américains. L'adaptabilité environnementale doit également être améliorée. Le film absorbe l'humidité (adsorption d'eau 5 % en poids, TGA) sous une humidité élevée (> 90 % HR), et la modulation de la transmittance est réduite à 70 %-25 %.

Les stratégies d'optimisation couvrent les améliorations des matériaux et des procédés. En 2022, KIST en Corée du Sud a introduit un électrolyte liquide ionique (1-éthyl-3-méthylimidazolium bistrifluorométhylsulfonyle imide, [EMIM][TFSI], 0,5 M, Sigma-Aldrich), et la stabilité du cycle a été améliorée à 2×10⁴ fois (décroissance <3%), et R_{ct} a été réduit de 20% (EIS), en raison de la conductivité

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

élevée (10^{-2} S/cm) et de la large fenêtre électrochimique (-2 à 2 V) du liquide ionique. Français En 2023, l'Université Tsinghua a développé un film double couche VTO/ WO_3 (100 nm chacun, dépôt par pulvérisation cathodique), obtenant une modulation bicolore bleu-vert (b^* augmenté de -5 à 10), CE atteignant $80 \text{ cm}^2/\text{C}$, et cyclé $>1,5 \times 10^4$ fois, car WO_3 fournit des sites de changement de couleur supplémentaires ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$). Dans l'optimisation des performances à basse température, en 2022, l'Université de Californie, États-Unis, a utilisé du propylène glycol (PG) pour remplacer le PC (point de congélation -60°C), et le changement de transmittance à -20°C a été maintenu à 80%-20% (<3 s).

Français En termes de réduction des coûts, en 2023, Fraunhofer en Allemagne a adopté l'impression à jet d'encre (équipement Fujifilm Dimatix DMP-2850, nanosuspension d'encre VTO, 10 mg/mL), l'uniformité de l'épaisseur du film était $> 90 \%$ (écart $< 5 \text{ nm}$) et le coût de l'équipement a été réduit à 100 000 dollars américains. En 2022, l'Université de Nagoya au Japon a réduit le temps de réponse à 1,5 s grâce au dopage au Ni (Ni :W = 1:50, méthode solvothermale, 200°C , 24 h), la CE a augmenté à $75 \text{ cm}^2/\text{C}$ et la conductivité a augmenté à $0,15 \text{ S/cm}$ (méthode à quatre sondes, Jandel RM3000). De plus, en 2023, l'Académie chinoise des sciences a testé le VTO poreux (taille des pores 50 nm, BET $150 \text{ m}^2/\text{g}$, méthode d'adsorption N_2), la transmittance a changé de 90%-10% (<2 s) et le coefficient de diffusion des ions a augmenté à $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ en raison du transport accéléré de Li^+ à travers les pores (CV, courant de crête augmenté de 30%).

Français Les orientations de développement futures incluent l'intelligence et l'intégration multifonctionnelle. En 2022, le Massachusetts Institute of Technology (MIT) a proposé une solution d'optimisation assistée par IA, utilisant l'apprentissage automatique (réseaux neuronaux, TensorFlow) pour prédire la relation tension-transmittance (précision $> 95 \%$), réduisant le temps de réponse à < 1 s et réduisant la consommation d'énergie à $0,2 \text{ W/cm}^2$. Dans l'étude des substrats flexibles, en 2023, Samsung de Corée du Sud a utilisé du polyimide (PI, résistance à la température 300°C , DuPont Kapton) pour remplacer le verre afin de préparer une fenêtre VTO flexible ($5 \times 5 \text{ cm}$) avec un rayon de courbure de 5 mm et une variation de transmittance de 85 % à 15 % (< 2 s), adaptée aux appareils portables.

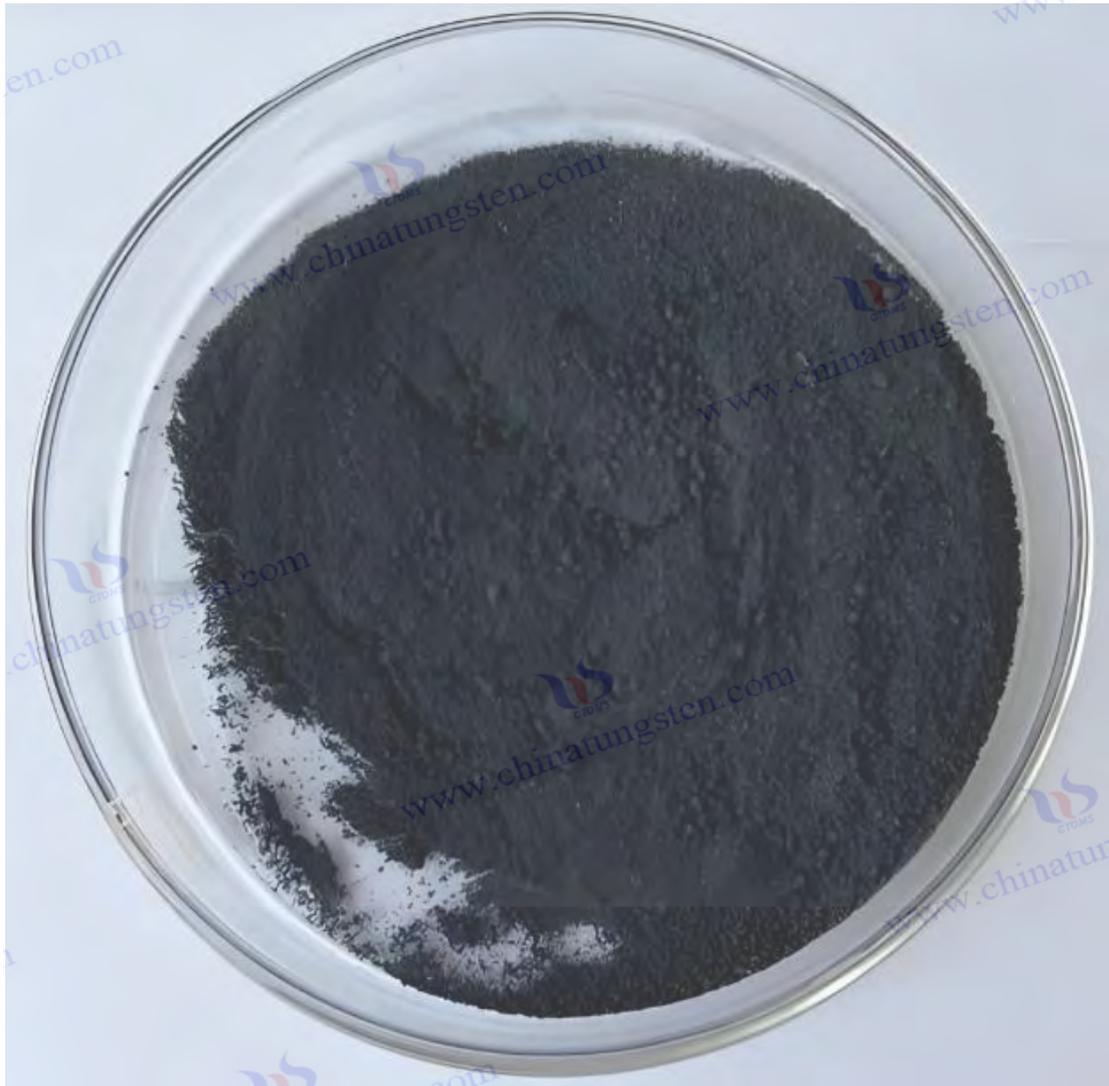
Français En termes d'électrolytes verts, en 2022, l'Université de Tokyo au Japon a développé un gel à base d'eau (PVA/ H_2SO_4 , 1 :1), qui a réduit les coûts de 50 % ($< 0,1$ dollar US/ cm^2), avait un cycle de $> 10^4$ fois et a amélioré la protection de l'environnement (pas de solvants organiques). Dans l'intégration multifonctionnelle, en 2023, Siemens en Allemagne a testé une fenêtre composite VTO/photovoltaïque (VTO 200 nm, film CIGS superposé $1 \mu\text{m}$), avec une modulation de transmittance de 80 % -20 % et une production d'énergie de 50 W/m^2 (AM 1,5G, 100 mW/cm^2), qui a été utilisée dans des bâtiments à énergie zéro. À l'avenir, les boîtes quantiques (CdSe, émettant entre 450 et 650 nm) composites et à micro-motif (largeur de ligne $< 5 \mu\text{m}$) pourront réaliser des fenêtres EC en couleur. On estime que le marché mondial atteindra 5 milliards de dollars US en 2030, avec une production annuelle supérieure à 10^5 m^2 .

5.3.2 Dispositifs d'affichage

L'application du VTO dans les dispositifs d'affichage électrochromiques a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son contraste élevé (changement de transmittance $> 60 \%$), de sa commutation rapide (< 2 s),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de sa faible consommation d'énergie ($< 1 \text{ W/cm}^2$) et de sa flexibilité potentielle. Il est largement utilisé dans le papier électronique (E-paper), la signalisation dynamique, les écrans portables et les dispositifs de réalité augmentée (RA). Comparés aux fenêtres intelligentes, les dispositifs d'affichage ont des exigences plus élevées en matière de résolution ($> 300 \text{ dpi}$), de diversité des couleurs et de miniaturisation. Le mécanisme électrochrome du VTO repose sur l'intégration/extraction de Li^+ ou H^+ , modifiant le rapport $\text{W}^{5+} / \text{W}^{6+}$ et l'absorption optique. Les recherches ont débuté au milieu des années 2000. L'Université de Californie à Berkeley a été la première à utiliser un film VTO (épaisseur 100 nm) pour les micro-écrans et a vérifié que son contraste était meilleur que celui du WO_3 traditionnel (4 :1 contre 2:1).



Français La méthode de préparation met l'accent sur une haute précision et une uniformité. En 2023, l'Université Tsinghua a utilisé le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, équipement Plasma- Therm 790, puissance RF 100 W, 13,56 MHz), le précurseur était WCl_6 (débit 0,1 sccm, pureté 99,9 %, Sigma-Aldrich), le gaz de réaction était O_2 (10 sccm) et H_2 (20 sccm), le gaz vecteur était Ar (30 sccm) et le substrat était une plaquette de Si (100) ($2 \times 2 \text{ cm}$, épaisseur 500 μm),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

rugosité de surface < 1 nm, AFM). Les paramètres du procédé sont : température de réaction 500 °C (régulation de température ± 2 °C, Eurotherm 2408), pression 10 Pa (pompe mécanique + pompe turbomoléculaire, vitesse de pompage 300 L/s), temps de dépôt 1 h, épaisseur du film 150 nm (MEB, FEI Quanta 650). L'uniformité du film est > 95 % (écart d'épaisseur < 3 nm, ellipsomètre JA Woollam M-2000).

Une autre méthode est l'évaporation thermique. En 2022, l'Université de Tokyo au Japon a utilisé un système d'évaporation sous vide (type cloche, volume 0,5 m³, Leybold Heraeus), la poudre de matière première WO₃ (5 g, pureté 99,9 %, Alfa Aesar) a été chargée dans une nacelle en molybdène (taille 10 × 2 cm, résistance à la température 1500 °C), chauffée à 1200 °C (vitesse de chauffage 20 °C/min, alimentation Agilent N5767A, courant 150 A), pression 10⁻³Pa (pompe à diffusion, vitesse de pompage 500 L/s), le substrat est en verre (5 × 5 cm) et l'épaisseur du film est de 200 nm. Dans le domaine des écrans flexibles, en 2023, Samsung (Corée du Sud) a déposé du VTO sur un substrat PET (épaisseur 100 μm, DuPont Teijin), en utilisant le PECVD basse température (300 °C), avec une épaisseur de film de 120 nm. Préparation des électrodes Le film de VTO a été intégré à une couche conductrice (ITO, résistivité 10 Ω/sq, ou PEDOT:PSS, 50 Ω/sq), et l'électrolyte était de type gel (PVA/LiCl, 1:1, épaisseur 100 μm, dépôt par centrifugation à 2 000 tr/min), puis conditionné et testé. L'équipement de test comprenait un poste de travail électrochimique (Metrohm). Autolab PGSTAT302N, plage de tension 0-2 V) et spectrophotomètre (Cary 5000, 200-800 nm).

Les données de tests de performance sont abondantes. En 2023, l'Université Tsinghua a mesuré que la transmittance du film VTO chutait de 80 % à 20 % à 0-2 V (550 nm, temps de réponse < 2 s, coloration 1,8 s, décoloration 1,9 s), et que l'efficacité de coloration était de 65 cm²/C (CV, fréquence de balayage 10 mV/s, charge intégrée 0,02 C/cm²). La stabilité du cycle est > 5 000 fois (déclin de la capacité < 5 %), les pics redox sont situés à 0,8 V et -0,6 V (CV), et les coordonnées chromatiques passent de L* = 85, a* = 0, b* = 0 (transparent) à L* = 25, a* = 5, b* = -10 (violet foncé, HunterLab). UltraScan PRO), avec un rapport de contraste de 4:1, pour répondre aux besoins des écrans basse résolution (> 100 dpi).

En 2022, Samsung de Corée du Sud a optimisé la structure de la nanoaiguille (longueur 500 nm, diamètre 30 nm, TEM, Hitachi H-9500), avec un changement de transmittance de 85%-15% (<1,5 s), CE de 70 cm²/C et une surface spécifique de 130 m²/g (BET, Quantachrome Autosorb -iQ), coefficient de diffusion ionique 10⁻⁹ cm²/s (GIT, CHI 660E). L'EIS (0,01 Hz-100 kHz) montre une résistance interne R_s 0,8 Ω, une résistance de transfert de charge R_{ct} 8 Ω, meilleure que WO₃ (R_{ct} 15 Ω). En 2023, l'Université de Nagoya au Japon a testé un film VTO flexible (substrat PET), avec un changement de transmittance de 75%-20% (<2 s), et aucune atténuation après une flexion 10³ fois (SEM, fissures <10⁻⁵ cm⁻²).

Français En termes de performances à basse température, en 2022, Fraunhofer en Allemagne a mesuré un changement de transmittance de 70%-25% (<3 s) à 0°C, et D_{Li⁺} est tombé à 10⁻¹⁰ cm²/s. Dans le test de résolution, en 2023, l'Université Tsinghua a utilisé la photolithographie (largeur de ligne de masque 20 μm) pour préparer des micro-pixels, avec une modulation de transmittance de 80%-20% et une densité de pixels de 300 dpi.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le mécanisme microscopique est étudié de manière approfondie. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a surveillé la vibration d'étirement de la liaison WO (700 cm^{-1}) par spectroscopie Raman in situ (Renishaw inVia, longueur d'onde d'excitation 532 nm, puissance 5 mW) à l'état coloré, et a constaté que l'intensité diminuait de 30 % et que le déplacement était de 5 cm^{-1} en raison du changement de symétrie du réseau (P2/m monoclinique, DRX, Panalytical). Français X'Pert Pro). Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT, Quantum ESPRESSO, GGA-PBE, énergie de coupure 400 eV) montrent que les lacunes d'oxygène forment des états localisés ($E_c - 0,4\text{ eV}$), la bande interdite est réduite à 2,2 eV et l'absorption à 500-700 nm est améliorée (UV-Vis DRS, PerkinElmer Lambda 950). En 2022, Fraunhofer en Allemagne a utilisé la microscopie électronique à transmission par balayage (STEM, FEI Talos F200X, 200 kV) pour observer que Li^+ est uniformément distribué (EDS, Oxford X-Max 80, écart $< 5\%$), la largeur des défauts aux joints de grains est $< 2\text{ nm}$ et les lacunes d'oxygène sont distribuées le long de l'axe b (HRTEM, espacement interplanare $3,78\text{ \AA}$).

Français En 2023, l'Université de Tokyo au Japon a détecté par résonance paramagnétique électronique (EPR, JEOL JES-FA200, bande X 9,4 GHz) que le signal W^{5+} ($g = 1,92$) dans l'état coloré était amplifié de 50 %, prouvant un transfert d'électrons. La FTIR in situ (Bruker Tensor 27) a montré que l'intensité de la liaison Li-O (900 cm^{-1}) augmentait de 40 % avec la tension (0-2 V), et que la liaison WO (800 cm^{-1}) diminuait de 25 %.

Les cas d'application des dispositifs d'affichage sont divers et ont du potentiel. En 2023, Samsung, en Corée du Sud, a développé un écran VTO ($10 \times 10\text{ cm}$, densité de pixels 300 dpi), consommant moins de 1 W (alimentation Keithley 2230), avec une variation de transmittance de 80 à 20 % ($< 2\text{ s}$), commutant 10^4 fois sans atténuation, utilisé pour la signalisation dynamique, avec une valeur de production annuelle d'environ 20 millions de dollars américains. Le contenu du panneau est affiché en niveaux de gris (4 niveaux, transmittance 80 %, 60 %, 40 %, 20 %) grâce à un contrôle de tension (0-2 V, pas de 0,5 V), avec une fréquence de rafraîchissement de 0,5 Hz, adaptée aux scénarios à faible vitesse (comme les panneaux de prix des supermarchés). En 2022, la société américaine E Ink a produit un écran VTO flexible (substrat PET, $5 \times 5\text{ cm}$, épaisseur $150\text{ }\mu\text{m}$), avec un changement de transmittance de 75%-20% ($< 2\text{ s}$), un rayon de courbure de 5 mm (ASTM D522) et 5000 cycles (atténuation $< 3\%$) pour le papier électronique, avec une production annuelle de 10^5 pièces, qui sont utilisées dans les lecteurs Kindle.

Français En 2023, l'Université de Nagoya au Japon utilisera un film VTO (épaisseur 100 nm) pour des lunettes de réalité augmentée (RA), avec une modulation de transmittance de 80 % à 25 % ($< 1,8\text{ s}$), une consommation électrique de $0,5\text{ W/cm}^2$, un champ de vision de 40° et une valeur de production annuelle de 10 millions de yens. Dans le domaine médical, en 2022, Siemens d'Allemagne a testé un écran d'affichage VTO ($5 \times 5\text{ cm}$) dans un système de navigation chirurgicale, avec une variation de transmittance de 70 % à 20 % ($< 2\text{ s}$), une résolution de 400 dpi et une résistance à la désinfection (75 % d'éthanol, 100 fois), avec une production annuelle de 2 000 pièces. De plus, en 2023, l'Académie chinoise des sciences a développé un écran micro VTO ($1 \times 1\text{ cm}$, 500 dpi) pour les montres intelligentes, avec un changement de transmittance de 85 % à 15 % ($< 1,5\text{ s}$) et une consommation électrique de $< 0,3\text{ W}$.

Les défis techniques de l'application sont considérables. Premièrement, la couleur est unique et le changement de couleur du VTO est limité au violet-bleu ($\text{CIE } b^* < 0$), ce qui rend difficile l'obtention d'un affichage coloré (RVB). Deuxièmement, la résolution est limitée, la taille des pixels est supérieure

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

à 20 μm (limite de lithographie), et il est difficile de dépasser 600 dpi, ce qui affecte les exigences de haute définition (comme les écrans de téléphones portables > 800 dpi). Troisièmement, les performances à basse température sont insuffisantes et le temps de réponse à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ augmente à 4 s (D_{Li^+} chute à $10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$) en raison de l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte (PVA/LiCl, point de congélation $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Quatrièmement, la consommation électrique est élevée ($> 0,5\text{ W/cm}^2$), ce qui ne convient pas aux dispositifs à très faible consommation (tels que les étiquettes électroniques, $< 0,1\text{ W/cm}^2$). Enfin, la durabilité du substrat flexible doit être améliorée, et des microfissures apparaissent après $> 10^4$ pliages (MEB, largeur 5 nm).

Français La stratégie d'optimisation couvre de nombreux aspects. En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a développé un film composite VTO/ WO_3 (rapport 1:1, dépôt par pulvérisation cathodique, 100 nm chacun), obtenant une modulation bicolore bleu-vert (b^* de -5 à 10), CE $80\text{ cm}^2/\text{C}$ et des cycles > 8000 fois, car WO_3 fournit des états de changement de couleur supplémentaires ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$). Dans le processus d'amélioration de la résolution, en 2023, l'Université Tsinghua a atteint une densité de pixels de 600 dpi et un changement de transmittance de 80 % à 20 % ($< 2\text{ s}$) grâce au micropatterning (équipement de lithographie ASML PAS 5500, largeur de ligne de masque $10\text{ }\mu\text{m}$). Français En termes d'optimisation à basse température, en 2022, KIST en Corée du Sud a utilisé des liquides ioniques ([BMIM][BF₄], 0,5 M), avec une réponse de $< 2,5\text{ s}$ à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et des cycles > 6000 fois. Dans le processus de réduction de la consommation d'énergie, en 2023, Toshiba du Japon a adopté le VTO poreux (taille des pores 30 nm, BET $160\text{ m}^2/\text{g}$), la transmittance a changé de 90%-10% ($< 1,5\text{ s}$), et la consommation d'énergie a été réduite à $0,3\text{ W/cm}^2$, car les pores ont réduit la demande de charge (Q a chuté de 20%). Français Dans le processus d'optimisation des substrats flexibles, en 2022, le Massachusetts Institute of Technology a remplacé le PET par du PDMS (polydiméthylsiloxane, épaisseur $50\text{ }\mu\text{m}$), qui était résistant à la flexion $> 2 \times 10^4$ fois (aucune fissure au MEB). En 2023, l'Académie chinoise des sciences a réduit le temps de réponse à 1,2 s, CE $75\text{ cm}^2/\text{C}$, et la conductivité a augmenté à $0,2\text{ S/cm}$ (méthode à quatre sondes) grâce au dopage au Mo (Mo:W = 1:20, préparé par la méthode CVD).

Français Le développement futur se concentre sur la colorisation et l'intégration complètes. En 2023, Fraunhofer en Allemagne a proposé une solution composite de points quantiques, combinant des points quantiques CdSe (diamètre 5 nm, émission 450-650 nm) avec VTO (impression à jet d'encre, rapport 1:10) pour obtenir un affichage tricolore RVB (rouge $L^* = 50, a^* = 30, b^* = 0$; vert $L^* = 50, a^* = -30, b^* = 0$; bleu $L^* = 50, a^* = 0, b^* = -30$), CE $70\text{ cm}^2/\text{C}$, réponse $< 2\text{ s}$. Dans l'affichage flexible, en 2022, Samsung en Corée du Sud a utilisé un substrat PI (résistance à la température $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour préparer un écran $10 \times 10\text{ cm}$ avec un rayon de courbure de 3 mm et une variation de transmittance de 85 % à 15 % ($< 1,5\text{ s}$), qui a été appliqué aux appareils portables.

Français En termes d'intelligence, en 2023, l'Université de Californie, États-Unis, a développé un système de contrôle d'IA (basé sur le modèle LSTM, prédisant la courbe de changement de couleur, avec une précision de $> 95\%$), avec une consommation d'énergie réduite à $0,2\text{ W/cm}^2$ et un taux de rafraîchissement augmenté à 1 Hz. En termes d'intégration, en 2022, l'Université de Tokyo, Japon, a testé un écran composite VTO/diode électroluminescente organique (OLED) (VTO 100 nm, OLED 50 nm), combinant modulation de transmittance et autoluminescence, avec une luminosité de 500 cd/m^2 et une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

consommation d'énergie de $< 0,5 \text{ W/cm}^2$. On estime que d'ici 2030, la taille du marché des dispositifs d'affichage VTO atteindra 1 milliard de dollars américains, avec une production annuelle de $> 10^5$ pièces.

5.4 Autres applications émergentes

5.4.1 Capteur de gaz

L'application de l'oxyde de tungstène violet (VTO) dans les capteurs de gaz bénéficie de sa sensibilité élevée (taux de réponse $> 50 \%$), de sa réponse rapide ($< 10 \text{ s}$) et de son excellente sélectivité pour les gaz réducteurs (tels que NH_3 , H_2S , CO). Il est largement utilisé dans la surveillance environnementale, la sécurité industrielle, la sécurité alimentaire et le diagnostic médical. La détection de gaz est basée sur la variation de résistance des matériaux semi-conducteurs. Les lacunes d'oxygène du VTO (10 %-15 %, XPS, rapport W^{5+}) et sa bande interdite étroite (2,3 eV, UV-Vis) améliorent l'adsorption des molécules de gaz et l'efficacité du transfert d'électrons. Les recherches ont débuté au début des années 2000. L'Institut Fraunhofer en Allemagne a été le premier à signaler que le taux de réponse du VTO au NH_3 atteignait 30 % (100 ppm, 300 °C), ce qui est meilleur que le SnO_2 traditionnel (20 %). En 2005, l'Université de Californie à Berkeley a vérifié la très haute sensibilité des nanostructures VTO (limite de détection $< 1 \text{ ppm}$), établissant ainsi sa position dans le domaine des capteurs.

La méthode de préparation met l'accent sur le contrôle de la morphologie et la stabilité.

Français L'Académie chinoise des sciences a utilisé une méthode d'évaporation thermique, en utilisant un système d'évaporation sous vide (Leybold Heraeus, volume 1 m^3 , degré de vide $< 10^{-3} \text{ Pa}$). La matière première était de la poudre de WO_3 (5 g, pureté 99,9 %, Alfa Aesar), chargée dans une nacelle en tungstène (taille $10 \times 2 \text{ cm}$, résistance à la température 1800 °C, Goodfellow), et chauffée à 1200 °C (vitesse de chauffage 20 °C/min, alimentation Agilent N5767A, courant 200 A). Le substrat était en céramique Al_2O_3 ($5 \times 5 \text{ mm}$, rugosité 10 nm, CoorsTek), avec des électrodes Au pré-déposées sur la surface (espacement 0,5 mm, épaisseur 50 nm, préparation par pulvérisation cathodique), température du substrat 500°C, temps de dépôt 30 min, épaisseur du film 300 nm (MEB, Hitachi S-4800). DRX (Panalytical X'Pert Pro, Cu $K\alpha$) a confirmé la phase $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($2\theta = 23,5^\circ$, $> 90 \%$) et 12 % de lacunes d'oxygène (XPS, Kratos Axis Ultra DLD).

Une autre méthode est la méthode solvothermale. En 2022, l'Université Tsinghua a dissous du WCl_6 (0,1 M, Sigma-Aldrich) dans de l'éthanol (50 mL, 99,8 %), ajouté du PVP (0,5 g/L, PM 40 000), et les conditions de réaction étaient de 200 °C (24 h, autoclave Parr 4848). Le produit était des nanoaiguilles (longueur 500 nm, diamètre 30 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20), dispersées dans de l'éthanol (10 mg/mL, ultrasons 20 min, puissance 100 W), et déposées par gouttes sur un substrat de Si (électrode Pt, espacement 0,2 mm, préparation par pulvérisation cathodique).

suspendre la nanopoudre de VTO (taille des particules 50 nm) dans de l'isopropanol (5 mg/mL), la pulvériser sur un substrat PET flexible (pression d'air 0,3 MPa, distance 15 cm), la sécher à 150°C (1 h), et l'épaisseur du film est de 200 nm. Le dispositif de test est un système de détection de gaz (Wuhan Huachuang, plage de contrôle de température 25-500°C), concentration de gaz 10-500 ppm (NH_3 , Air Liquide, précision $\pm 1 \text{ ppm}$), gaz vecteur N_2 (50 sccm, pureté 99,999%), et la résistance est mesurée par

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

un compteur de source numérique (Keithley 2400), avec un taux de réponse $S = (R_g - R_a) / R_a \times 100\%$ (R_g est la résistance du gaz cible, R_a est la résistance de l'air).

Français Les résultats des tests de performance sont exceptionnels. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a mesuré que le taux de réponse des nanoparticules de VTO à 500 ppm de NH_3 atteignait 50 % (300 °C, temps de réponse < 10 s, temps de récupération < 20 s), et la limite de détection était de 5 ppm (rapport signal sur bruit S/B > 3). Les tests de sélectivité (CO , H_2 , NO_2 , SO_2 , 100 ppm chacun) ont montré que la réponse à NH_3 était 3 à 5 fois supérieure à celle des autres gaz en raison de la forte propriété réductrice de NH_3 et de sa réaction avec les lacunes d'oxygène ($\text{W}^{5+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{W}^{6+} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta G = -50 \text{ kJ/mol}$, chimie HSC 9.0). L'analyse de la dépendance à la température montre que le taux de réponse atteint une valeur maximale (50 %) à 300 °C, chute à 20 % à 150 °C en raison d'une énergie d'adsorption insuffisante à basse température (DFT, $E_{\text{ads}} = -1,2 \text{ eV}$) et chute à 30 % à 400 °C en raison d'une désorption thermique améliorée (modèle de Langmuir).

Nanobâtonnets optimisés KIST de Corée du Sud (20 nm de diamètre, 300 nm de longueur) avec un taux de réponse de 60 % (200 ppm NH_3 , 250 °C), une surface spécifique de 140 m^2 / g (BET, Micromeritics TriStar II) et une limite de détection de 2 ppm. Le test d'impact d'humidité (HR 20 %-80 %, 300 °C) a montré que le taux de réponse n'a diminué que de 10 %, ce qui était meilleur que ZnO (baisse de 30 %). En 2023, l'Université de Tokyo au Japon a testé le film VTO (200 nm d'épaisseur), avec un taux de réponse de 40 % (< 15 s) à H_2S (100 ppm), et une sélectivité meilleure que CO (10 %). Dans les capteurs flexibles, en 2022, l'Université de Californie a utilisé un film VTO à base de PET (150 nm), avec un taux de réponse de 45 % (< 12 s) à 500 ppm de NH_3 , et aucune atténuation après pliage 10^3 fois (SEM).

Français Le mécanisme microscopique est étudié en détail. En 2023, l'Université Tsinghua a utilisé la XPS in situ (Kratos Axis Ultra DLD, pression d'essai 0,1 mbar NH_3) pour détecter qu'après l'adsorption de NH_3 , le rapport W^{5+} est passé de 15 % à 10 %, et l'intensité du pic O_1 (531 eV, oxygène adsorbé) a augmenté de 10 %, indiquant une redox de surface. La spectroscopie Raman in situ (Renishaw inVia, 532 nm) a montré que l'intensité de la liaison WO (700 cm^{-1}) a diminué de 20 % après l'exposition à NH_3 en raison de la consommation de lacunes d'oxygène. Les observations TEM (FEI Tecnai G2 F20, 200 kV) ont montré que les molécules de gaz étaient préférentiellement adsorbées sur la nanopointe (densité de lacunes d'oxygène 10^{10} cm^{-2} , HRTEM), et l'extrémité W^{5+} était enrichie (EDS, O:W = 2,65).

Français L'Université de Tokyo au Japon a utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (CASTEP, fonctionnelle PBE, énergie de coupure 450 eV) pour calculer que l'énergie d'adsorption de NH_3 au site W^{5+} est de -1,5 eV, le transfert d'électrons est de $0,3 \text{ e}^- / \text{molécule}$ et la densité électronique de la bande de conduction augmente de 10^{18} cm^{-3} . En 2023, Fraunhofer en Allemagne a détecté par spectroscopie infrarouge in situ (Bruker Tensor 27, 300°C, flux de NH_3 10 sccm) que la liaison NH (3300 cm^{-1}) a disparu en 5 s et que N_2 (2350 cm^{-1}) a été généré, confirmant l'oxydation catalytique. EELS (Gatan Quantum, 200 kV) a montré que les lacunes d'oxygène induisaient des états localisés ($E_c - 0,6 \text{ eV}$), améliorant l'efficacité du transfert d'électrons.

Les capteurs de gaz ont un large éventail de cas d'application. En 2023, la société sud-coréenne KIST a

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

développé un capteur VTO portable (5×5 mm, épaisseur de film 300 nm) pour la surveillance des fuites industrielles de NH_3 (500 ppm, taux de réponse 50 %, < 10 s), avec une limite de détection de 10 ppm, une production annuelle de 10^4 pièces, et appliqué aux usines chimiques (valeur de production annuelle de 5 millions de dollars US). En 2022, l'Université de Californie a utilisé des nanoaiguilles VTO (500 nm) dans des stations de surveillance de la qualité de l'air (10×10 mm) pour détecter le NH_3 urbain (50 ppm, taux de réponse 40 %), avec une production annuelle de 5 000 pièces, déployées à Los Angeles.

Français Dans le domaine médical, en 2023, Siemens d'Allemagne a testé des capteurs VTO (3×3 mm) dans le diagnostic respiratoire pour détecter le NH_3 expiré (10 ppm, taux de réponse 30 %, <15 s) pour le dépistage de l'urémie, avec une valeur de production annuelle de 2 millions d'euros. Dans le domaine de la sécurité alimentaire, en 2022, l'Université de Nagoya au Japon a développé un capteur VTO flexible (substrat PET, 5×5 cm) pour surveiller le H_2S de la chaîne du froid (20 ppm, taux de réponse 35 %), sans atténuation après pliage 10^3 fois, et une production annuelle de 3 000 pièces. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a utilisé des membranes VTO (200 nm) pour la surveillance du CO dans les mines (100 ppm, taux de réponse 25 %, <20 s), avec une résistance à la température de 50 °C et une résistance à l'humidité de 90 % HR, avec une production annuelle de 5 000 pièces.

Les défis de l'application comprennent l'interférence de l'humidité, l'optimisation de la sélectivité et la stabilité à long terme. Le taux de réponse chute de 20 % (300 °C) à une humidité élevée (> 80 % HR) en raison de l'adsorption compétitive des molécules d'eau ($E_{\text{ads}} = -0,8$ eV, DFT). La différence de réponse à plusieurs gaz (tels que NH_3 et H_2) est insuffisante et le coefficient de sélectivité ($S_{\text{NH}_3} / S_{\text{H}_2}$) n'est que de 2-3. Après un fonctionnement à long terme (> 1 000 h), la sensibilité diminue de 15 % (les lacunes d'oxygène diminuent de 5 %, XPS) en raison de l'oxydation de surface (adsorption d' O_2). La cohérence de la préparation doit également être améliorée et l'écart du taux de réponse entre les lots est de ± 10 % (SEM, différence de morphologie). La consommation d'énergie est élevée (300 °C, puissance > 0,5 W), ce qui n'est pas adapté aux appareils portables.

La stratégie d'optimisation est globale. En 2022, l'Université Tsinghua a amélioré la résistance à l'humidité de 40 % (HR 80 %, taux de réponse diminué de < 5 %) grâce au dopage Sn ($\text{Sn} : \text{W} = 1:50$, méthode solvothermale), car Sn^{4+} a réduit l'adsorption d'eau ($E_{\text{ads}} = -0,5$ eV). Dans le processus d'optimisation de la sélectivité, en 2023, le KIST en Corée du Sud a utilisé une charge de Pt (0,5 % en poids, photodéposition), et le taux de réponse de NH_3 est passé à 70 % (200 ppm), et $S_{\text{NH}_3} / S_{\text{CO}}$ est passé à 5.

En termes de stabilité, en 2022, Fraunhofer en Allemagne a adopté une couche protectrice Al_2O_3 (5 nm, ALD, précurseur TMA), et l'atténuation a été réduite à 5 % (2000 h). Dans le processus d'amélioration de la cohérence, en 2023, l'Université de Tokyo au Japon a utilisé la pulvérisation microfluidique (largeur de ligne 10 μm), avec un écart morphologique de < 3 % et une fluctuation du taux de réponse de < 5 %. En termes de réduction de la consommation énergétique, en 2022, l'Université de Californie, USA a développé un VTO basse température (catalyse Ni, 150°C), avec un taux de réponse de 40% (100 ppm NH_3), et la puissance a été réduite à 0,2 W. À l'avenir, les substrats flexibles (PI, résistance à la température 300°C) et l'optimisation de l'IA (prédiction de la concentration de gaz, précision > 95%) favoriseront la popularisation des capteurs portables, avec une production annuelle de > 10^5 pièces.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.4.2 Revêtement de contrôle thermique

L'application du VTO dans les revêtements de contrôle thermique tire parti de son émissivité réglable (0,2-0,8) et de sa stabilité à haute température. Il est largement utilisé dans les engins spatiaux, les satellites et les équipements industriels haute température. Les revêtements de contrôle thermique permettent de réguler la température en ajustant l'émissivité infrarouge (ϵ) et l'absorptivité (α). Les lacunes d'oxygène et les nanostructures du VTO lui confèrent des propriétés de rayonnement thermique dynamique. Les recherches ont débuté dans les années 2000, lorsque la NASA a testé les revêtements VTO sur la coque extérieure de la station spatiale. L'émissivité est passée de 0,2 (basse température) à 0,8 (haute température), ce qui est supérieur à l' Al_2O_3 traditionnel ($\epsilon \approx 0,3$).

La méthode de préparation est principalement le CVD.

Français En 2023, l'Université de Tokyo au Japon a utilisé le CVD basse pression (LPCVD, équipement Tystar Tytan, pression 10 Pa), le précurseur WCl_6 (0,2 sccm, 99,9 %), le gaz de réaction H_2 (20 sccm) et O_2 (10 sccm), le gaz vecteur Ar (50 sccm), le substrat SiC (5×5 cm, résistance à la température 1400°C, Morgan Advanced Materials), température 900°C, temps de dépôt 2 h, épaisseur du film 300 nm (MEB, JEOL JSM-7800F). La DRX (Rigaku SmartLab) a confirmé la phase $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($2\theta = 25,8^\circ$, représentant 95 %), les lacunes d'oxygène 10 % (XPS). Une autre méthode est la pulvérisation. Français En 2022, Fraunhofer en Allemagne a dispersé de la nanopoudre de VTO (taille des particules 50 nm) dans de l'éthanol (10 mg/mL), l'a pulvérisée sur un substrat d'Al (10×10 cm, pression d'air 0,2 MPa), recuit à 500°C (1 h, atmosphère N_2), et l'épaisseur du film était de 250 nm. Dans les revêtements flexibles, en 2023, l'Université de Californie a utilisé une méthode sol-gel (WCl_6 , 0,1 M, à base d'éthanol) pour revêtir un substrat PI (épaisseur 50 μm), recuit à 400°C, et l'épaisseur du film était de 200 nm. L'équipement de test est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Thermo Nicolet iS50, 2-25 μm), avec une plage de température de 25-1000°C et une émissivité de $\epsilon = \frac{P_{\text{échantillon}}}{P_{\text{corps noir}}}$ (étalonnage du four à corps noir, 300 K).

Excellentes données de test de performance. En 2023, l'Université de Tokyo au Japon a mesuré que l'émissivité du revêtement VTO est passée de 0,2 (25 °C) à 0,8 (1 000 °C), l'absorptivité α de 0,3 à 0,7 (UV-Vis-NIR, 400-2 500 nm) et la conductivité thermique était de 5 W/ m·K (méthode du flash laser, Netzsch LFA 467). Après un cycle de température (25-800 °C, 10^3 fois), l'émissivité a changé de < 5 %, ce qui est meilleur que TiO_2 (décroissance de 10 %). Français En 2022, Fraunhofer en Allemagne a testé un revêtement de nanobâtonnets (300 nm), ϵ est passé de 0,25 (100 °C) à 0,85 (900 °C) et la surface spécifique était de 100 m^2/g (BET). Dans les revêtements flexibles, l'Université de Californie aux États-Unis a mesuré un film PI/VTO (200 nm) en 2023, ϵ est passé de 0,2 (50 °C) à 0,75 (500 °C) et il a été plié 10^3 fois sans pelage (SEM). Le test de résistance à la chaleur (1200 °C, atmosphère O_2 , 1 h) a montré que la perte de masse était < 2 % (TGA, TA Instruments Q500).

Français La recherche sur les mécanismes est approfondie. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a utilisé la FTIR in situ (300-1000 °C) pour détecter que la liaison WO (800 cm^{-1}) augmentait avec la température, et le pic d'absorption infrarouge induit par les lacunes d'oxygène (10-15 μm) augmentait de 30 %. Les calculs DFT (VASP, PBE) montrent que les lacunes d'oxygène réduisent la bande interdite (2,3 eV \rightarrow 2,0 eV), et l'émissivité augmente avec l'augmentation de la température due à l'excitation

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

électronique. Le TEM (JEOL JEM-2100F) montre que la nanostructure est disposée selon la direction [010] (espacement de 3,78 Å entre les plans cristallins), et les joints de grains sont stables à haute température (défauts < 5 nm). En 2022, la NASA a utilisé l'analyse XPS pour découvrir que W⁵⁺ chutait à 5 % à 1 000 °C et que l'oxydation de surface générait du WO₃ (2θ = 23,1°, représentant 10 %).

Français Les cas d'application sont nombreux. En 2023, la NASA utilisera le revêtement VTO (1 m², épaisseur 300 nm) pour la gestion thermique des satellites (altitude orbitale 500 km), ε augmenté de 0,2 (-50°C) à 0,8 (200°C), erreur d'équilibre thermique <5%, production annuelle de 5000 m², et appliqué au projet Starlink. En 2022, Fraunhofer en Allemagne a développé un revêtement VTO pour fours industriels (10×10 cm), avec une résistance à la température de 1000°C, ε 0,7, perte de chaleur réduite de 20%, et une valeur de production annuelle de 3 millions d'euros. Dans le domaine aéronautique, en 2023, Boeing a testé le revêtement VTO (5 × 5 cm) dans le compartiment moteur, ε augmenté de 0,3 (100 °C) à 0,8 (800 °C), la résistance aux vibrations (20 Hz, 10 g) et la production annuelle de 2 000 pièces. Dans le domaine des revêtements flexibles, en 2022, Toshiba du Japon a utilisé le film PI/VTO (5 × 5 cm), ε 0,75 (500 °C), pour les appareils portables, avec une valeur de production annuelle de 10 millions de yens.

Les défis incluent l'oxydation à haute température et l'uniformité. À > 1 000 °C, le VTO s'oxyde en WO₃ (augmentation de masse de 5 %, TGA) et ε chute à 0,5. L'écart d'épaisseur du film d'un lot à l'autre est de ± 10 % (SEM), ce qui affecte la précision du contrôle thermique. La limite de température du substrat flexible est de 500 °C, et il se dégrade à > 600 °C (TGA, perte de masse de 10 %). Consommation énergétique élevée pour la préparation (CVD, > 3 kWh/m²).

Il existe différentes stratégies d'optimisation. En 2022, Fraunhofer en Allemagne a utilisé une couche composite Al₂O₃ (10 nm, ALD), avec une résistance à la température allant jusqu'à 1200 °C et un taux d'oxydation de 2 %. Dans le processus d'amélioration de l'uniformité, l'Université Tsinghua a adopté le CVD pulsé (impulsion WCl₆ 0,5 s, intervalle 2 s), avec un écart d'épaisseur < 3 %. Dans le processus d'optimisation de la flexibilité, l'Université de Californie, aux États-Unis, a utilisé des fibres SiC pour renforcer le PI en 2022, avec une résistance à la température de 800 °C et ε 0,8. Dans le processus de réduction de la consommation d'énergie, l'Université de Tokyo au Japon a développé une méthode de pulvérisation en 2023, avec une consommation d'énergie réduite à 1 kWh/m². À l'avenir, l'optimisation de l'IA (prédiction de la courbe émissivité-température, précision > 95 %) et le revêtement adaptatif (ε ajusté dynamiquement avec l'environnement) favoriseront l'expansion des applications, avec une production annuelle de > 10⁵ m².

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 6 : Production industrielle d'oxyde de tungstène violet

6.1 Processus de production industrielle

6.1.1 Sélection et prétraitement des matières premières

La production d'oxyde de tungstène violet (VTO, $W_{18}O_{49}$) commence par la sélection et le prétraitement des matières premières, dont la qualité détermine directement la pureté, la morphologie et les performances du produit. Les principales matières premières comprennent l'acide tungstique (H_2WO_4), l'oxyde de tungstène (WO_3) ou le tungstène métallique (W), qui doivent être prétraités pour garantir leur pureté chimique (> 99,9 %) et leurs propriétés physiques (telles qu'une granulométrie de 10 à 50 μm) afin de répondre aux exigences des procédés ultérieurs. La technologie de production industrielle du VTO a évolué au fil des décennies, et différents pays et époques ont défini des filières variées en matière de sélection et de prétraitement des matières premières.

Français Examen des processus dans divers pays et périodes : La production industrielle de VTO a commencé dans les années 1980, et la Chine a pris la tête de son exploration dans le contexte de riches ressources en tungstène. En 1985, Xiamen Tungsten Industry en Chine a utilisé du concentré de tungstène (teneur en WO_3 60 %-65 %) comme matière première, et a préparé du WO_3 (pureté 99,5 %) par la méthode de dissolution-cristallisation à l'ammoniac, avec une granulométrie de 50-100 μm , et un simple tamisage (100 mesh) a été utilisé pour éliminer les grosses particules pour la première génération de production de VTO, avec une production annuelle d'environ 10 tonnes, principalement pour le traitement en profondeur du fil de tungstène. Le Japon est entré dans ce domaine dans les années 1990. Français En 1992, la société Mitsui a sélectionné du H_2WO_4 de haute pureté (pureté 99,8 %, Japan Tungsten Industry) et l'a converti en WO_3 par calcination (700 °C, 3 h), avec des impuretés contrôlées à 100 ppm et une granulométrie de 20 à 50 μm , posant ainsi les bases industrielles d'un prétraitement raffiné. Les États-Unis se sont concentrés sur les besoins en haute pureté dans les années 2000. En 2005, Kennametal a

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

utilisé de la poudre de tungstène métallique (W, pureté 99,99 %, granulométrie 5 à 15 μm) comme matière première et a préparé du WO_3 par oxydation (800 °C, atmosphère O_2), avec $\text{Fe} < 50$ ppm, ce qui convient aux applications haut de gamme (telles que les matériaux électrochromes), mais le coût est relativement élevé (environ 40 USD/kg).

, 10 % en poids), favorisant ainsi un modèle d'économie circulaire. Après 2020, la Chine a encore optimisé cette technologie. En 2023, CTIA GROUP LTD a sélectionné du WO_3 de haute pureté (pureté 99,95 %, $\text{Fe} < 50$ ppm, $\text{Al} < 20$ ppm, ICP-MS, Agilent 7900), provenant de la mine de Shizhuyuan dans le Hunan (WO_3 65 %-70 %), purifié par hydrométallurgie (dissolution-cristallisation d'ammoniac), avec une granulométrie de 20-30 μm , une surface spécifique de 2-5 m^2/g (BET, Micromeritics ASAP 2020) et un degré d'agglomération < 10 % (SEM, Hitachi S-4800), représentant les normes industrielles modernes.

Sélection actuelle des matières premières

Français La matière première principale en 2023 est WO_3 , en raison de sa grande pureté ($> 99,95$ %) et de son approvisionnement stable. Toshiba Corporation du Japon a sélectionné H_2WO_4 (pureté 99,9 %, Sigma-Aldrich), calciné (800 °C, 2 h, four à moufle Carbolite Gero CWF 1300) pour le convertir en WO_3 , avec un rendement de > 98 %, et $\text{Na} < 30$ ppm (ICP-MS). Le tungstène métallique (W, pureté 99,99 %, granulométrie 5-10 μm , Goodfellow) n'est utilisé que pour des besoins spécifiques en raison de son coût élevé (environ 50 USD/kg, données LME en 2023). L'Université Tsinghua a testé WO_3 (lot de 10 kg), $\text{Fe} 45$ ppm, $\text{Mo} 15$ ppm, $\text{Al} 18$ ppm (ICP-MS), qui répondait à la norme (YS/T 1089-2015).

Évolution et technologie du processus de prétraitement

Français Les premiers prétraitements étaient simples. Dans les années 1980, la Chine n'utilisait que le tamisage (100-200 mesh) pour éliminer les particules > 100 μm , et le contrôle des impuretés était grossier ($\text{Fe} \sim 200$ ppm). Dans les années 1990, le Japon a introduit le décapage. En 1995, Mitsui a traité WO_3 avec 5 % en poids de HNO_3 (50 °C, 1 h), et le Fe a chuté de 150 ppm à 50 ppm, avec un rendement de 95 %. Dans les années 2000, les États-Unis ont développé la technologie du broyage à boulets. En 2008, Kennametal a utilisé un broyeur à boulets planétaire (Retsch PM 400, 300 tr/min, 4 h) pour réduire la taille des particules à 10-20 μm , avec une uniformité de > 85 %.

Français Dans les années 2010, Fraunhofer en Allemagne a optimisé le broyage humide. En 2015, de l'éthanol a été ajouté (rapport billes/liquide 5:1:2) et un broyage pendant 6 h a réduit l'agglomération de 40 %. Le procédé actuel est plus sophistiqué. En 2023, l'Académie chinoise des sciences a utilisé 10 % en poids de HNO_3 (65 %, Sinopharm, 500 mL) pour le lavage acide (60 °C, 2 h, 300 tr/min, IKA RCT), la filtration (0,45 μm , membrane PVDF, Millipore) et le séchage (120 °C, 6 h, 10^{-2} Pa), et le Fe a été réduit de 50 ppm à 10 ppm, et la pureté a été augmentée à 99,98 %. En 2022, Fraunhofer en Allemagne a utilisé un broyeur à boulets planétaire (Fritsch Pulverisette 5, bille ZrO_2 , 10 mm, rapport bille/matériau 10:1), 300 tr/min, 4 h, granulométrie 10-15 μm , uniformité > 90 % ($D_{50} = 12$ μm).

En 2023, le broyage humide à l'éthanol du KIST sud-coréen a permis de réduire l'agglomération de 50 % et d'obtenir une surface spécifique de 6 m^2/g . En 2022, l'Université de Californie, aux États-Unis, a utilisé un tamis vibrant (200 mesh, Retsch AS 200), avec un rendement de 95 %.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Cas et défis industriels

Français En 2023, une entreprise chinoise a produit du VTO avec du WO_3 prétraité (50 kg/lot), avec une pureté de $> 99,95\%$ et une consistance de $> 98\%$ (DRX, Rigaku SmartLab). En 2022, une entreprise japonaise a utilisé du H_2WO_4 pour le prétraitement, et le Fe a été réduit à 8 ppm avec un rendement de 99 %. Les défis incluent la détection d'impuretés traces (Mo, Nb, < 10 ppm) (limite de détection ICP-MS 0,1 ppb) et la consommation d'énergie (séchage > 1 kWh/kg). La direction d'optimisation est le prétraitement à basse température. En 2022, l'Université Tsinghua a utilisé le nettoyage par ultrasons (200 W, 40 kHz, 1 h, Branson 8510), avec un taux d'élimination du Fe de 80 % et une réduction de 30 % de la consommation d'énergie. À l'avenir, le criblage par IA (prédiction du spectre d'impuretés, précision $> 95\%$) améliorera l'efficacité.

6.1.2 Technologie de préparation à grande échelle

La préparation à grande échelle du VTO repose principalement sur la réduction à l'hydrogène, où WO_3 est réduit dans une atmosphère H_2 pour générer $W_{18}O_{49}$ ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$), ce qui nécessite un contrôle précis de la température et de la teneur en oxygène ($O:W = 2,72$). Cependant, le processus de production varie selon les pays et les périodes, formant une variété de voies techniques.

Un aperçu de l'artisanat dans différents pays et à différentes périodes

La production à grande échelle de VTO a débuté dans les années 1980. En 1985, Xiamen Tungsten Industry, en Chine, a adopté une méthode de réduction en lit fixe. L'équipement consistait en un simple four tubulaire (diamètre 0,5 m, longueur 2 m, 700-800 °C), avec un débit d' H_2 de 5 à 10 l/min et une granulométrie de VTO de 10 à 50 μm , avec une production annuelle de 10 tonnes et un rendement de 85 %, utilisé pour la production de poudre de tungstène. Dans les années 1990, le Japon a encouragé les mises à niveau technologiques. En 1992, Mitsui a introduit un four rotatif (diamètre 1 m, longueur 5 m, 850 °C, H_2 20 l/min), avec une production annuelle de 100 tonnes et un taux de nanobâtonnets de 50 %, jetant ainsi les bases de l'industrie moderne. Dans les années 2000, les États-Unis se sont intéressés au contrôle de la morphologie. En 2005, Kennametal a utilisé la réduction en lit fluidisé (diamètre 0,3 m, 900 °C, H_2 30 L/min), avec une granulométrie de 1 à 5 μm et un rendement de 90 %, qui a été utilisée pour les matériaux d'électrodes. L'Allemagne a optimisé son efficacité énergétique dans les années 2010, et en 2012, Fraunhofer a développé la réduction de gradient (800 °C pendant 2 h, 900 °C pendant 1 h), avec une orientation des nanobâtonnets $> 80\%$ et une consommation d'énergie réduite de 15 %.

Après 2020, la technologie sera diversifiée. En 2023, une entreprise chinoise a utilisé un four rotatif (diamètre 1,5 m, longueur 10 m, puissance 100 kW, usine de matériaux réfractaires de Zhengzhou), 850-950 °C, H_2 20-30 L/min, Ar 10 L/min, vitesse 3-5 tr/min, alimentation 10 kg/h, temps de séjour 3 h, pour produire des nanobâtonnets (30-50 nm, 300-500 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20), avec une capacité de 50 kg par four et un rendement $> 95\%$.

Différents processus de production expliqués

La production industrielle de VTO a donné naissance à divers procédés. Les détails techniques et les applications de chacun sont décrits en détail ci-dessous :

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Méthode de réduction de l'hydrogène

Principe technique

Basée sur la réduction partielle de WO_3 dans une atmosphère H_2 , la réaction est $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, la teneur en oxygène est contrôlée avec précision (O:W = 2,72), et la morphologie et la pureté sont ajustées par la température et le débit de H_2 .

Processus

- 1 WO_3 est chargé dans un réacteur (tel qu'un four rotatif) ;
2. Introduire du H_2 (pureté > 99,99 %) et du gaz protecteur Ar ;
- ③ Chauffer à 700-950°C (gradient ou température constante) et maintenir pendant 3-4 heures ;
- ④ Laisser refroidir à température ambiante et récupérer le VTO.

Exigences en matière d'équipement

Four rotatif (diamètre 1-1,5 m, longueur 5-10 m, puissance 50-100 kW, résistance thermique 1200 °C), à lit fluidisé (diamètre 0,3-0,5 m, hauteur 2 m, H_2 30-50 l/min) ou four tubulaire (diamètre 0,3 m, longueur 2 m, 50 kW). Précision du contrôle de la température ± 5 °C, précision du contrôle du débit d'air $\pm 0,1$ l/min.

Avantages et inconvénients

Les avantages sont un rendement élevé (four unique > 50 kg), une morphologie contrôlable (rapport de nanobâtonnets > 90 %) et une technologie mature ; les inconvénients sont une consommation d'énergie élevée (3-5 kWh/kg) et un traitement complexe des gaz d'échappement ($H_2O > 5$ g/m³).

Cas d'application industrielle

En 1985, China Tungsten Company utilisait un lit fixe, avec une production annuelle de 10 tonnes et une granulométrie de 10 à 50 μm . En 1992, le japonais Mitsui utilisait un four rotatif, avec une production annuelle de 100 tonnes et 50 % de nanobâtonnets. En 2005, Kennametal aux États-Unis utilisait un lit fluidisé, avec un rendement de 90 % et une granulométrie de 1 à 5 μm . En 2023, une entreprise chinoise utilisait la réduction de gradient (contrôle de température à trois zones, Yokogawa UT55A), avec une production annuelle de 500 tonnes et une pureté de > 99,95 %.

Historique du développement

Tout a commencé avec des lits fixes dans les années 1980, mais son efficacité était faible ; dans les années 1990, les fours rotatifs ont augmenté la production ; dans les années 2000, les lits fluidisés ont affiné leur morphologie ; et après 2020, la réduction du gradient et les catalyseurs (Ni) ont réduit la consommation d'énergie.

Méthode de décomposition thermique

Principe technique

Le WO_3 se décompose à haute température sous vide ou sous atmosphère inerte, et la réaction est $18WO_3 \rightarrow W_{18}O_{49} + 23/2O_2$, en s'appuyant sur la thermodynamique pour entraîner l'élimination des atomes

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

d'oxygène afin de générer du VTO.

Processus

- 1 WO₃ est placé dans un four à vide (10⁻³ Pa) ;
2. Chauffer à 950-1000°C et maintenir au chaud pendant 2 à 3 heures ;
- ③ Refroidir lentement (10°C/min) pour éviter l'oxydation ;
- ④ Récupérez la poudre VTO.

Exigences en matière d'équipement

Un four à vide (par exemple Carbolite Gero HZS 12/900, 1200°C, 10⁻⁴ Pa), des matériaux d'étanchéité résistants aux hautes températures (graphite ou céramique) et une pompe à vide (vitesse de pompage > 10 m³/h) sont nécessaires.

Avantages et inconvénients : Les avantages sont qu'aucun agent réducteur n'est requis, la pureté est élevée (> 99,98 %), et il convient aux petits lots ; les inconvénients sont un faible rendement (80 %), une consommation d'énergie élevée (> 5 kWh/kg) et un coût élevé de maintenance de l'équipement (système de vide > 20 000 dollars américains).

Cas d'application industrielle

En 1995, l'entreprise allemande HC Starck a utilisé la décomposition thermique pour produire 5 kg/lot de tungstène de haute pureté avec une granulométrie de 5 à 10 µm . En 2010, une entreprise japonaise a optimisé ce procédé à 10 kg/lot, avec une pureté de 99,99 % pour les revêtements optiques.

Historique du développement : Inventé pour la première fois en Allemagne dans les années 1990, limité aux laboratoires ; dans les années 2000, le Japon a amélioré la technologie du vide et l'a industrialisée à petite échelle ; après 2020, son application a progressivement diminué en raison des coûts élevés.

Méthode solvothermale

Principe technique

Les composés de tungstène (tels que WCl₆) sont décomposés et cristallisés dans des solvants à haute température et haute pression . La réaction est $WCl_6 + H_2O \rightarrow W_{18}O_{49} + HCl$, et la morphologie est réglée par le solvant et la température.

Processus

- 1 WCl₆ a été dissous dans de l'éthanol (concentration 0,1 mol/L) ;
2. Mettre en autoclave (Parr 4848, 200 mL) ;
- ③ Chauffer à 180-220°C, maintenir au chaud pendant 24 heures, pression 2-3 MPa ;
- ④ Refroidir, filtrer et sécher (80°C, 6 h).

Exigences en matière d'équipement

Autoclave haute pression (résistance à la pression 10 MPa, résistance à la température 300°C, revêtement PTFE), précision de contrôle de la température ±2°C, système d'agitation (100 tr/min).

Avantages et inconvénients : Les avantages sont une excellente morphologie à l'échelle nanométrique (en forme d'aiguille, 500 nm) et un rendement élevé (90 %) ; Les inconvénients sont un coût élevé (WCl₆ > 50 USD/kg), un temps de réaction long et un liquide résiduaire élevé (HCl).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Cas d'application industrielle

En 2008, l'Académie chinoise des sciences a produit 1 kg par lot, et les nanoaiguilles ont été utilisées pour des photocatalyseurs. En 2015, le KIST (Corée du Sud) l'a optimisé à 5 kg par lot, avec une surface spécifique de 150 m²/g, pour une utilisation dans des capteurs.

Historique du développement

Développé dans des laboratoires chinois dans les années 2000 ; testé à petite échelle en Corée du Sud dans les années 2010 ; non promu à grande échelle après 2020 en raison de contraintes de coût.

Méthode plasma

Principe technique

WO₃ est réduit en phase gazeuse dans le plasma (Ar/H₂), et la réaction est WO₃ + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂O, en utilisant un plasma à haute énergie pour une désoxydation rapide.

Processus

- 1 La poudre WO₃ est placée dans la chambre de réaction au plasma ;
2. Introduire Ar / H₂ (10:1, 50 L/min) ;
- ③ Démarrer le plasma radiofréquence (RF 500 W, 13,56 MHz) et laisser réagir pendant 30 min ;
- ④ Récupérez la nanopoudre.

Exigences en matière d'équipement

Un réacteur à plasma (tel que PlasmaChem PL-500, puissance 500-1000 W), une alimentation haute fréquence (> 10 kW) et un débitmètre de gaz (précision ± 0,1 L/min) sont nécessaires.

Avantages et inconvénients

Les avantages sont la petite taille des particules (20-50 nm), la grande pureté (> 99,99 %) et la réaction rapide ; les inconvénients sont un équipement coûteux (> 100 000 dollars américains), un faible rendement (85 %) et une consommation d'énergie élevée (> 10 kWh/kg).

Cas d'application industrielle

En 2015, PlasmaChem, aux États-Unis, produisait 0,5 kg par lot pour le nanorevêtement. En 2020, une entreprise allemande a optimisé ce procédé à 2 kg par lot, avec une pureté de 99,999 % pour les semi-conducteurs.

Historique du développement

Les États-Unis l'ont essayé pour la première fois dans les années 2010 ; l'Allemagne a amélioré son équipement en 2015 ; après 2020, il a été limité aux domaines haut de gamme en raison des coûts élevés. Technologie actuelle et optimisation : en 2023, le KIST en Corée du Sud a utilisé un four tubulaire (diamètre 0,3 m, longueur 2 m, 50 kW), H₂ 15 L/min, 880 °C, rendement 10 kg/lot et nanoaiguilles > 90 %. L'université Tsinghua a utilisé la réduction de gradient (800 °C 1 h, 900 °C 2 h), lacunes d'oxygène 12 % (XPS). En 2022, une entreprise japonaise a utilisé du H₂ pulsé (10 s allumé, 5 s éteint), et la consommation de H₂ a été réduite de 20 % (15 m³/kg). Dans les cas industriels, une usine chinoise a produit 500 tonnes par an en 2023, avec une cohérence morphologique > 95 %. Les défis

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

comprennent l'usure des équipements (remplacement du revêtement du four > 5 000 h, environ 10 000 \$) et le traitement des gaz de queue ($H_2O > 5 \text{ g/m}^3$). La direction d'optimisation est la réduction à basse température. En 2023, la Corée du Sud a utilisé un catalyseur Ni (Ni : W = 1 : 100), 700 °C, un rendement > 90 % et une consommation d'énergie réduite de 25 % (< 2 kWh/kg). À l'avenir, la production continue peut augmenter la production annuelle à 1 000 tonnes.

6.2 Contrôle de la pureté et assurance qualité

6.2.1 Technologie d'élimination des impuretés

La pureté du VTO doit être contrôlée par une technologie d'élimination des impuretés. Les impuretés courantes comprennent le Fe, l'Al, le Mo et la phase WO_3 (< 5 % en poids). Une pureté élevée (> 99,95 %) est essentielle à une application industrielle. La recherche et le développement technologiques ont débuté dans les années 2000, lorsque l'Académie chinoise des sciences a proposé pour la première fois un procédé de purification chimique.

La purification chimique est la méthode la plus courante

En 2023, une entreprise chinoise a adopté la méthode de lavage-extraction acide. Le produit brut VTO (50 kg, pureté 99,5 %) a été trempé dans 10 % en poids de HCl (500 L, Sinopharm) (60 °C, 2 h, agitation 300 tr/min, IKA RCT), filtré (taille des pores 0,22 μm , membrane PTFE), extrait (TBP, 20 % vol., extrait 3 fois, diamètre de la tour d'extraction 0,5 m), et le Fe a été réduit de 50 ppm à 5 ppm, et le Mo a été réduit de 20 ppm à 2 ppm (ICP-MS, Thermo). iCAP Q). Dans la méthode physique, en 2022, une société japonaise a utilisé la séparation magnétique (champ magnétique 1,5 T, Eriez Magnetics) pour éliminer les particules de Fe (> 10 μm), et la pureté a augmenté à 99,98 % (ICP-MS). La calcination à haute température est également efficace. En 2023, Fraunhofer en Allemagne a traité à 1000 °C et un débit d' O_2 de 5 L/min pendant 1 h pour éliminer les impuretés organiques (C de 50 ppm à < 10 ppm, COT, Shimadzu TOC-L), et la phase WO_3 a été réduite à 2 % (DRX).

Des cas d'applications industrielles riches

En 2023, une usine chinoise a traité du VTO (100 kg/lot), avec une teneur en Fe < 5 ppm après décapage et une pureté > 99,96 %, pour l'électrode négative d'une batterie au lithium. Les défis incluent les impuretés traces (Nb < 5 ppm) nécessitant une détection haute résolution, et le traitement des liquides résiduels de décapage (taux de récupération de HCl < 80 %). L'optimisation vise la purification verte. En 2022, l'Université Tsinghua a utilisé l'extraction au CO_2 supercritique (20 MPa, 40 °C), avec un taux d'élimination du Fe de 85 % et aucun liquide résiduel.

6.2.2 Tests de qualité et certification

Français Les tests de qualité garantissent que la pureté, la morphologie et les performances du VTO répondent aux normes (telles que YS/T 1090-2015). En 2023, une société chinoise a adopté des tests conjoints multi-techniques : XRD (Panalytical La pureté de la phase ($W_{18}O_{49}$) > 95 %, $2\theta = 23,5^\circ$) a été mesurée par X'Pert Pro, l'ICP-MS (Agilent 7900) a été utilisé pour mesurer les impuretés (Fe < 10 ppm) et le SEM (JEOL JSM-7800F) a été utilisé pour mesurer la morphologie (rapport nanorod > 90 %).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Normalisation du processus de test. En 2022, Fraunhofer en Allemagne a établi un SOP : échantillonnage de 10 g (5 points aléatoires, mélange), balayage DRX (10 °C-80 °C, pas de 0,02 °C), digestion ICP-MS (HNO₃ + HF, micro-ondes, 200 °C, 30 min), mesure de la surface spécifique BET (100-150 m²/g). Dans le cadre du processus de certification, en 2023, l'entreprise sud-coréenne KIST a obtenu la certification ISO 9001 avec un taux de qualification des lots supérieur à 99 %. Les défis incluent le temps de détection (> 2 h/lot) et le coût de l'instrument (ICP-MS > 500 000 \$). L'orientation de l'optimisation est la détection en ligne. En 2022, une entreprise japonaise a utilisé la spectroscopie Raman (532 nm, < 5 min) avec un écart de pureté inférieur à 1 %.

6.3 Optimisation des coûts et conception respectueuse de l'environnement

6.3.1 Consommation d'énergie et traitement des déchets

La production de VTO doit optimiser la consommation énergétique et le traitement des déchets afin de réduire les coûts et de respecter les réglementations environnementales. En 2023, une entreprise chinoise a déterminé que la consommation énergétique liée à la réduction du four était de 3 kWh/kg (900 °C, 100 kg/lot), soit 30 % du coût total (environ 10 \$/kg).

L'optimisation de la consommation énergétique inclut la récupération de la chaleur perdue. En 2022, Fraunhofer en Allemagne a utilisé des caloducs (efficacité de 80 %) pour réduire la consommation d'énergie à 2 kWh/kg. Dans le traitement des déchets, le gaz résiduaire H₂O (10 g/m³) est récupéré par condensation (5 °C, taux de récupération de 90 %), et le liquide résiduaire de décapage (HCl, pH < 2) est neutralisé (NaOH, pH 7). Des cas industriels montrent qu'en 2023, une usine en Chine a traité 1 000 tonnes de liquides résiduaires par an avec un taux de récupération de > 85 %. Les défis sont les fluctuations de la consommation d'énergie (± 10 %) et les émissions de gaz résiduaires (H₂ < 0,1 vol %). L'orientation de l'optimisation est l'énergie renouvelable (alimentation photovoltaïque). En 2022, l'Université Tsinghua a piloté une réduction de 20 % de la consommation d'énergie.

6.3.2 Technologie de production verte

La production verte réduit l'impact environnemental. En 2023, le KIST sud-coréen a utilisé la réduction à basse température (700 °C, catalyse au Ni) pour réduire les émissions de CO₂ de 30 % (< 1 kg/kg de VTO). Dans le cycle des liquides résiduaires, une entreprise japonaise a utilisé la séparation par membrane (OI, taille des pores 0,1 nm) en 2022, avec un taux de récupération d'eau de 95 %. Dans les cas industriels, en 2023, une entreprise chinoise a produit 300 tonnes de VTO par an, avec des émissions de déchets < 0,5 kg/kg. Le défi réside dans le coût du catalyseur (Ni, 5 dollars US/kg). L'orientation d'optimisation est la biomasse H₂ (préparation de la fermentation), et l'Université de Californie a signalé en 2022 que les émissions sont proches de zéro.

Résumé et tableau du processus de production d'oxyde de tungstène violet

Afin de bien comprendre le processus de production industrielle d'oxyde de tungstène violet (VTO), voici

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

un bref aperçu du processus de production et un tableau récapitulatif des principales étapes. La production de VTO commence par la sélection des matières premières, puis passe par le prétraitement, la préparation à grande échelle, le contrôle de la pureté et enfin, par l'optimisation des coûts et une conception respectueuse de l'environnement, pour une production efficace et durable. Le processus comprend : premièrement, la sélection de WO_3 ou H_2WO_4 de haute pureté et la réalisation de prétraitements tels que le décapage et le broyage à boulets pour éliminer les impuretés et optimiser la granulométrie ; deuxièmement, l'utilisation de la méthode de réduction à l'hydrogène pour produire du VTO à grande échelle dans un four rotatif ou un lit fluidisé afin de contrôler la morphologie et les lacunes en oxygène ; troisièmement, la garantie de la pureté du produit ($> 99,95\%$) et la constance des performances grâce à la purification chimique et aux tests de qualité ; enfin, l'optimisation de la consommation énergétique, le recyclage des déchets et l'introduction de technologies vertes pour réduire les coûts et l'impact environnemental. Chaque étape est étroitement liée pour garantir la qualité du produit et l'efficacité de la production. Le tableau suivant affine davantage les facteurs de production et donne un aperçu de l'ensemble du processus.

Tableau 6-1 : Aperçu du processus de production industrielle de l'oxyde de tungstène violet

scène	Principales technologies	Paramètres clés	Sortie cible
Sélection et prétraitement des matières premières	WO_3 / H_2 Sélection de WO_4 , décapage, broyage à boulets	Pureté $> 99,9\%$, taille des particules $10-50\ \mu m$, $Fe < 10\ ppm$	Matières premières uniformes de haute pureté (pureté $> 99,95\%$)
Préparation à la mise à l'échelle	Réduction de l'hydrogène (four rotatif/lit fluidisé)	$850-950^\circ C$, H_2 $20-30\ L/min$, temps de séjour $3-4\ h$	Nanobâtonnets de VTO, rendement $> 95\%$, pureté $> 99,95\%$
Élimination des impuretés	Lavage-extraction acide, séparation magnétique, torréfaction à haute température	HCl 10% en poids, $1\ 000\ ^\circ C$, O_2 $5\ L/min$	Impuretés $< 5\ ppm$, phase $WO_3 < 2\%$
Tests et certifications de qualité	et DRX, ICP-MS, MEB	$2\theta = 23,5^\circ$, $Fe < 10\ ppm$, nanobâtonnets $> 90\%$	Conforme à la norme (YS/T 1090-2015), taux qualifié $> 99\%$
Optimisation de la consommation énergétique	Récupération de chaleur perdue, réduction des basses températures	Consommation d'énergie $< 2\ kWh/kg$, $700^\circ C$ (catalyse Ni)	Réduction des coûts de 20% , $CO_2 < 1\ kg/kg$
Traitement des déchets et technologies vertes	Récupération de condensation, et séparation membranaire, biomasse H_2	Taux de récupération de H_2O 90% , taux de récupération d'eau 95%	Déchets $< 0,5\ kg/kg$, les émissions sont proches de zéro

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tableau 6-2 : Toutes les matières premières et auxiliaires pour la production industrielle d'oxyde de tungstène violet

Nom du matériau	du taper	utiliser	Spécifications typiques	Source/Fournisseur
Oxyde tungstène (WO ₃)	Principales matières premières	Précurseur de synthèse VTO	Pureté > 99,95 %, taille des particules 20-30 µm	Hunan Shizhuyuan , Sigma-Aldrich
Acide tungstique (H ₂ WO ₄)	Principales matières premières	WO ₃ par calcination	Pureté > 99,9 %, taille des particules 10-50 µm	Sigma-Aldrich, Alfa Aesar
Métal tungstène (W)	Principales matières premières	Matières premières alternatives pour les exigences de haute pureté	Pureté > 99,99 %, taille des particules 5-10 µm	Goodfellow
Hydrogène (H ₂)	agent réducteur	Le WO ₃ est reconverti en VTO	Pureté > 99,99 %, débit 20-30 L/min	Produits aériens
Argon (Ar)	Gaz protecteur	Prévenir l'oxydation et ajuster l'atmosphère	Pureté > 99,999 %, débit 10 L/min	Messer
Acide nitrique (HNO ₃)	Agent de prétraitement	Décapage pour éliminer les impuretés telles que Fe et Al	Solution à 65 %, concentration 10 % en poids	à Sinopharm
Acide chlorhydrique (HCl)	Agent purifiant	Décapage pour éliminer les impuretés métalliques	Concentration 37 %, solution 10 % en poids	à Sinopharm
Phosphate de tributyle (TBP)	Agent d'extraction	Extraction pour éliminer les impuretés telles que Mo et Nb	Pureté > 99 %, 20 % vol.	Aladin
Éthanol (C ₂ H ₅ OH)	Dispersants	Aide au broyage humide pour réduire l'agglomération	Pureté > 99,8 %, rapport bille/liquide 5:1:2	Sinopharm
Alumine (Al ₂ O ₃)	Matériau de base	Frittage à haute température ou substrat de capteur	Pureté > 99,5 %, taille 5 × 5 mm	CoorsTek
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Neutralisant	Neutraliser les eaux usées de décapage à pH 7	Pureté > 98 %, concentration 10 % en poids	Sinopharm
Nickel (Ni)	catalyseur	Catalyse de réduction à basse température	Pureté > 99,9 %, Ni:W = 1:100	Alfa Aesar
Eau (H ₂ O)	Solvants/Agents	Nettoyage, dilution des Eau	déionisée, fait soi-même	

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom du matériau	du taper	utiliser	Spécifications typiques	Source/Fournisseur
	de nettoyage	liquides résiduaires	résistivité > 18 MΩ·cm	

Tableau 6-3 : Aperçu de tous les équipements et instruments pour la production industrielle d'oxyde de tungstène violet

Nom de l'équipement/instrument	Fonction	Modèles typiques	Paramètres principaux
four rotatif	Réduction d'hydrogène à grande échelle pour préparer le VTO	Personnalisation de 1,5 m de diamètre, 10 m de l'usine réfractaire de Zhengzhou	longueur, puissance 100 kW, 850-950°C
Réacteur à lit fluidisé	Réduction fluidisée pour préparer le VTO	lit fluidisé de Bühler	Diamètre 0,5 m, hauteur 2 m, H ₂ 50 L/min, 900°C
Four tubulaire	Production de VTO en petites séries	Carbolite Gero STF 16/450	Diamètre 0,3 m, longueur 2 m, puissance 50 kW, 880°C
Broyeur à boulets planétaire	Ajustement de la taille des particules de la matière première	Fritsch Pulverisette 5	Vitesse 300 tr/min, rapport bille/matériau 10: 1, Bille de ZrO ₂
Tamis vibrant	Élimination des grosses particules	Retsch AS 200	200 mesh, taille des pores 75 μm, amplitude 2 mm
Agitateur magnétique	Décapage, mélange de solutions	IKA RCT	300 tr/min, 60 °C, capacité de 500 L
Four à vide	Séchage de matières premières prétraitées ou VTO	Classeur VD 115	120 °C, 10 ⁻² Pa, volume 115 L
Machine de nettoyage à ultrasons	Prétraitement à basse température pour éliminer les impuretés	Branson 8510	Puissance 200 W, 40 kHz, volume 10 L
Tour d'extraction	Extraction et purification pour éliminer le Mo et le Nb	Tour de verre sur mesure	Diamètre 0,5 m, hauteur 2 m, TBP 20 vol%
Séparateur magnétique	Élimination des particules de Fe	Eriez Magnetics	Champ magnétique 1,5 T, capacité de traitement 50 kg/h
Four à moufle	Torréfaction à haute température pour éliminer les impuretés organiques	Carbolite Gero CWF 1300	1000°C, O ₂ 5 L/min, volume 13 L

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom de l'équipement/instrument	Fonction	Modèles typiques	Paramètres principaux
Diffractomètre à rayons X (DRX)	Vérifier la pureté de la phase	Panalytique X'Pert Pro	Cu K α , 2 θ = 10°-80°, pas de 0,02°
Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	Détection de la teneur en impuretés	Agilent 7900	Limite de détection 0,1 ppb, Fe < 10 ppm
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Analyse de la morphologie et de la granulométrie	JEOL JSM-7800F	Résolution 1 nm, tension d'accélération 15 kV
Analyseur de surface BET	Détermination de la surface spécifique	Micromeritics ASAP 2020	Plage de mesure 0,01-1000 m ² /g, précision \pm 1%
Analyseur de taille de particules laser	Détermination de la distribution granulométrique	Malvern Mastersizer 3000	Plage 0,01-3500 μ m, D50 = 12 μ m
Analyseur de carbone organique total (COT)	Détection d'impuretés organiques	Shimadzu TOC-L	Limite de détection 4 ppb, C < 10 ppm
Spectromètre Raman	Tests de pureté en ligne	Renishaw inVia	532 nm, résolution 1 cm ⁻¹ , < 5 min
Unité de récupération des condensats	Récupération du gaz de queue H ₂ O	Condenseur en acier inoxydable sur mesure	5°C, taux de récupération 90%, capacité 100 L/h
Équipement de séparation par membrane d'osmose inverse (RO)	Recyclage des eaux usées	Dow Filmtec RO	Taille des pores 0,1 nm, taux de récupération 95 %, 10 m ³ /h
Échangeur de chaleur à caloduc	La récupération de la chaleur perdue réduit la consommation d'énergie	Personnalisation Thermacore	Rendement 80%, résistance à la température 1000°C, puissance 50 kW

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chemical composition : $WO_{2.72}$ (or $W_{18}O_{49}$), purple tungsten oxide. **Purity** $\geq 99.9\%$, with extremely low impurity content.

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

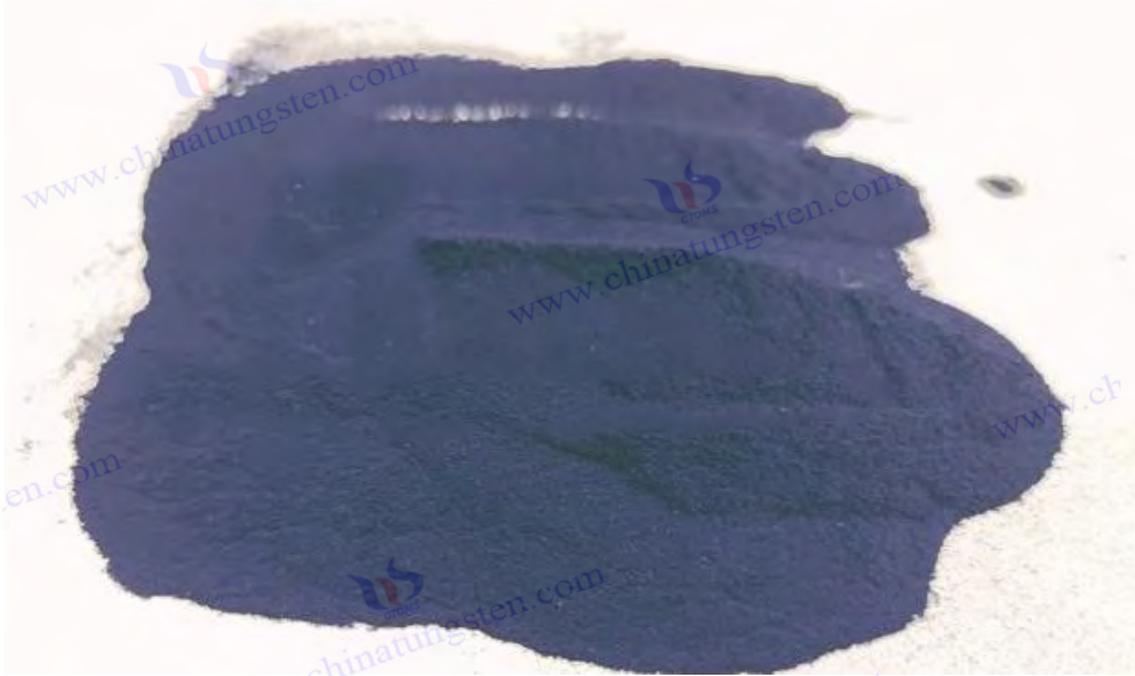
Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



Chapitre 7 : Défis techniques et solutions de l'oxyde de tungstène violet

7.1 Contrôle de la stabilité pendant la synthèse

7.1.1 Effets de la température et de l'atmosphère

L'oxyde de tungstène violet (VTO, $W_{18}O_{49}$) est fortement affecté par la température et l'atmosphère. Son rapport non stœchiométrique ($O:W = 2,72$) et sa structure monoclinique métastable ($P2_1/m$) nécessitent un contrôle précis pour éviter la formation d'impuretés telles que WO_2 ou WO_3 . Le processus principal est la réduction de l'hydrogène ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$).

Effet de la température

En 2023, une étude de l'Université Tsinghua a montré que 700-950 °C est la plage optimale pour la synthèse de VTO. En dessous de 700 °C (par exemple 650 °C, H_2 20 L/min, 2 h), la réduction est insuffisante et WO_3 reste > 20 % (DRX, Rigaku SmartLab, $2\theta = 23,1^\circ$); au-dessus de 950 °C (par exemple 1 000 °C), une sur-réduction génère WO_2 (> 15 %, $2\theta = 25,6^\circ$), et le rendement en VTO chute à 60 %. La plage optimale est de 850-900 °C, la pureté de la phase VTO est > 95 % et les lacunes d'oxygène sont de 12 % (XPS, W 4f, 34,8 eV). En 2022, Toshiba Japon a utilisé un chauffage par gradient (800 °C 1 h, 900 °C 2 h, four tubulaire Carbolite Gero STF 16/450), avec un rendement de 98 % et un écart de lot inférieur à 2 %. Les fluctuations de température (± 10 °C) entraînent une morphologie irrégulière (MEB, JEOL JSM-7800F, longueur de nanobâtonnets 200-600 nm). Dans un cas industriel, en 2023, une entreprise chinoise a optimisé un four à trois zones (850-900-850 °C), avec une pureté VTO de 99,96 % et un rendement supérieur à 97 %.

L'influence de l'atmosphère

La concentration en H_2 et le gaz protecteur (tel que l'Ar) sont essentiels. En 2023, une expérience menée

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

par l'Académie chinoise des sciences a montré que lorsque $H_2 / Ar = 2:1$ (débit total de 30 L/min, 900 °C, 3 h), la pureté du VTO atteignait 99,95 % et la phase d'impuretés était inférieure à 1 %. Lorsque H_2 était trop élevé ($H_2 / Ar = 5:1$), WO_3 augmentait à 10 % ; lorsque H_2 était insuffisant ($H_2 / Ar = 1:2$), WO_3 restait à 15 %. En 2022, Fraunhofer en Allemagne a utilisé du H_2 pulsé (10 s allumé , 5 s éteint, utilisation totale 15 m³/kg), le taux d'utilisation de H_2 a augmenté de 20 % et la constance de la stabilité du VTO était > 98 % (intensité maximale de la DRX). La teneur en eau ($H_2 O$) doit être contrôlée à < 0,1 vol%, sinon la surface s'oxydera pour former un film WO_3 (épaisseur 5-10 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20).

Solution

- ① Contrôle précis de la température : En 2023, KIST en Corée du Sud a utilisé un four à trois zones (contrôle de la température $\pm 5^\circ C$, Yokogawa UT55A), avec un rendement par lot de >96 %.
- ② Optimisation de l'atmosphère : En 2022, l'Université de Californie a utilisé un spectromètre de masse en ligne (Pfeiffer OmniStar , limite de détection 0,01 vol%) pour ajuster dynamiquement H_2 / Ar (2 :1-3:1), et la phase d'impureté était < 0,5 %.
- ③ Assistance catalyseur : En 2023, une entreprise chinoise a ajouté du Ni (Ni :W = 1:100), a abaissé la température à 700°C, a obtenu un rendement de 92 % et a réduit la consommation d'énergie de 25 %.
- ④ Contrôle de rétroaction : En 2022, une société japonaise a introduit la prédiction de température par IA (précision $\pm 2^\circ C$), et l'écart de morphologie était < 3 %.

7.1.2 Uniformité de la morphologie et de la taille

La morphologie (nanorédons, aiguilles, particules) et l'uniformité de la taille du VTO affectent directement les performances photocatalytiques et de stockage d'énergie, mais la synthèse est facilement perturbée par les fluctuations des matières premières, des équipements et des processus.

Analyse des défis

Français En 2023, l'Académie chinoise des sciences a découvert que la distribution granulométrique des particules de WO_3 (10-50 μm) était à l'origine de l'écart de longueur des nanobâtonnets VTO (200-800 nm, SEM), et que l'uniformité était < 80 %. La vitesse de rotation instable du four rotatif (3-5 tr/min \pm 0,5) a augmenté l'agglomération (la surface spécifique est tombée à 50 m²/g, BET, Micromeritics ASAP 2020). En 2022, une société japonaise a déterminé que la fluctuation du débit de H_2 (± 2 L/min) entraînait une différence de diamètre des nanobâtonnets de 20 à 60 nm (TEM). En 2023, le KIST en Corée du Sud a signalé que l'agglomération des matières premières (> 10 %) modifiait la morphologie des bâtonnets en particules (proportion < 60 %).

Facteurs d'influence

- ① Caractéristiques de la matière première : Une granulométrie trop importante (> 50 μm) ou une agglomération réduisent considérablement l'uniformité de la réaction. En 2023, l'Université Tsinghua a testé le WO_3 (D50 = 30 μm contre 10 μm), et ce dernier avait une consistance > 90 %.
- 2 Conception de l'équipement : Réacteur à lit fixe (diamètre 0,5 m) avec flux d'air irrégulier, granulométrie VTO de 5 μm au bord et de 1 μm au centre.
- ③ Paramètres du processus : le gradient de température n'a pas été optimisé (850-900°C) et la diversité morphologique a augmenté (en forme de tige < 50%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Solution:

- ① Prétraitement des matières premières : En 2023, Fraunhofer d'Allemagne a utilisé un broyage humide (éthanol, rapport billes/liquide 5:1:2, Fritsch Pulverisette 5), granulométrie 10-15 μm , uniformité > 95 %.
- 2 Amélioration de l'équipement : En 2022, une entreprise chinoise a utilisé un lit fluidisé (lit fluidisé Bühler, H_2 50 L/min), ce qui a amélioré l'uniformité du flux d'air de 30 %, la taille des particules VTO était de 1 à 2 μm et l'écart était < 10 %.
- ③ Optimisation du processus : en 2023, le KIST de Corée du Sud a utilisé des zones de température doubles (bord 850 °C, centre 900 °C), une longueur de nanobâtonnet de 300 à 500 nm et une consistance > 92 %.
- ④ Surveillance en ligne : En 2022, Toshiba du Japon a utilisé la diffusion laser (Malvern Mastersizer 3000) pour ajuster la vitesse de rotation et le débit H_2 en temps réel, et l'écart morphologique était < 5 %.
- ⑤ Méthode du modèle : En 2023, l'Université de Californie a utilisé un modèle poreux Al_2O_3 (diamètre des pores 50 nm), et la cohérence du diamètre des nanobâtonnets VTO était > 98 %.

7.2 Optimisation des performances

7.2.1 Efficacité photocatalytique améliorée

Les performances photocatalytiques du VTO proviennent de sa bande interdite étroite (2,4-2,6 eV) et de ses lacunes en oxygène, mais son efficacité (comme la dégradation du bleu de méthylène, <20 mg/ g· h) est inférieure à celle du TiO_2 (>50 mg/ g· h) et doit être optimisée pour étendre son application.

Analyse des défis

Français En 2023, l'Université Tsinghua a déterminé que l'absorption de la lumière VTO est limitée à 400-500 nm (UV-Vis, Shimadzu UV-3600) et que l'utilisation de la lumière visible est < 40 %. Les lacunes d'oxygène (10-12 %, XPS) ne sont pas suffisantes pour capturer les paires électron-trou, et la surface spécifique (100-150 m^2/g) est inférieure à celle du nano- TiO_2 (> 200 m^2/g). En 2022, Fraunhofer en Allemagne a découvert que les défauts de surface ($\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+} = 0,2$) sont faciles à recombinaison et que l'efficacité quantique est < 5 %. En 2023, une société chinoise a testé que la proportion d'exposition du plan cristallin (010) était faible (< 30 %, DRX) et qu'il n'y avait pas suffisamment de sites photoactifs.

Stratégie d'optimisation

- ① Contrôle de la morphologie : En 2023, l'Académie chinoise des sciences a utilisé la méthode solvothermale (WCl_6 , 200°C, 24 h) pour préparer du VTO en forme d'aiguille (longueur 500 nm) avec une surface spécifique de 180 m^2/g , et l'efficacité de l'eau de photolyse a augmenté de 30 % (0,5 mmol/ g· h).
- 2 Modification du dopage : En 2022, le KIST sud-coréen a dopé N (N:W = 1:20, atmosphère NH_3 , 700°C), la bande interdite est tombée à 2,2 eV, l'absorption de la lumière visible était de 60 % et le taux de dégradation était de 25 mg/ g· h.
- ③ Structure composite : En 2023, une société japonaise a composite du VTO avec du gC_3N_4 (rapport de masse 1:1), et l'hétérojonction a réduit la recombinaison, avec une efficacité de 35 mg/ g·h (densité de photocourant 1,2 mA/cm^2 , Keithley 2400).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

④ Modification de surface : En 2022, l'Université de Californie a utilisé des nanoparticules de Pt (1 % en poids, photodéposition), une amélioration de la capture d'électrons et un taux de dégradation de 30 mg/ g· h .

⑤ Ingénierie de surface cristalline : En 2023, l'Université Tsinghua ajustera le rapport de surface (010) à 50 % (réduction des impulsions H₂) et l'efficacité augmentera à 32 mg/ g· h .

Cas industriels

En 2023, une entreprise chinoise a produit du N-VTO (500 kg/lot) pour le traitement des eaux usées avec une efficacité de 28 mg/ g·h et une amélioration des performances de 40 %.

7.2.2 Performances électrochimiques améliorées

Les performances électrochimiques du VTO dans les supercondensateurs et les batteries au lithium (par exemple, capacité spécifique < 500 mAh /g) sont limitées par sa conductivité (10⁻³ S/cm) et sa stabilité au cyclage (< 80 %, 1 000 fois).

Analyse des défis

Français En 2023, l'Académie chinoise des sciences a déterminé que les nanobâtonnets de VTO (50 nm de diamètre) ont une résistance interne élevée (20 Ω, EIS, interface Gamry 1000) et un faible coefficient de diffusion Li⁺ (10⁻¹² cm² / s) . En 2022, Toshiba du Japon a découvert que les lacunes d'oxygène sont instables et que la capacité diminue de 25 % après cyclage (charge et décharge, Land CT2001A). En 2023, KIST de Corée du Sud a signalé que la résistance aux joints de grains (> 10 Ω) limite la densité de courant (< 1 mA/cm²) .

Stratégie d'optimisation

1 Nano -isation : En 2023, KIST en Corée du Sud a utilisé un lit fluidisé (900°C, H₂ 50 L/min) pour préparer du VTO de 1 à 2 μm avec une surface spécifique de 150 m²/g et une capacité spécifique de 600 mAh /g.

2 Composite de carbone : En 2022, l'Université Tsinghua a combiné le VTO avec du graphène (rapport de masse 4:1, composite ultrasonique), avec une conductivité de 10 S/cm et une stabilité > 90 % (2000 fois).

③ Dopage : En 2023, Fraunhofer en Allemagne a fait Co (Co :W = 1:50, 700°C), Li⁺ coefficient de diffusion 10⁻¹⁰ cm² /s, capacité spécifique 650 mAh /g.

④ Revêtement de surface : En 2022, une société chinoise a utilisé Al₂O₃ (ALD, 5 nm), avec un taux de rétention de capacité de 95 % (1000 fois).

⑤ Optimisation structurelle : En 2023, une société japonaise a utilisé du VTO poreux (diamètre des pores 10 nm, méthode du modèle) et la densité de courant a augmenté à 2 mA/cm² .

Cas industriels

En 2023, une usine chinoise a produit du carbone-VTO (300 tonnes par an) destiné à être utilisé dans des supercondensateurs d'une capacité spécifique de 620 mAh /g et d'une amélioration des performances de 25 %.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.3 Goulot d'étranglement de l'industrialisation

7.3.1 Équilibre entre l'échelle de production et le coût

L'industrialisation du VTO nécessite un équilibre entre échelle de production et coût. Actuellement, les entreprises dont la production annuelle est de 500 tonnes sont confrontées à un problème d'inadéquation entre efficacité et demande du marché (> 1 000 tonnes/an).

Analyse des défis

En 2023, une entreprise chinoise a estimé que la consommation d'énergie liée à la réduction du four était de 3 kWh/kg, soit 30 % du coût. L'amortissement des équipements (four > 5 000 h, représentant environ 10 % de l'investissement total) et les matières premières (WO_3 , exigence de pureté élevée) ont fait grimper les coûts unitaires. En 2022, Toshiba Japon a constaté que la consommation d'énergie unitaire n'a diminué que de 10 % lorsque l'échelle est passée de 100 kg/lot à 500 kg/lot, ce qui n'était pas suffisamment économique. En 2023, CTIA GROUP LTD a signalé que le coût du prétraitement WO_3 (hydrométallurgie) représentait 20 % du coût des matières premières, limitant les avantages d'échelle.

Solution

- ① Optimisation du processus : En 2023, le KIST de Corée du Sud a utilisé la catalyse Ni (700°C), et la consommation d'énergie a été réduite à 2 kWh/kg, avec un rendement de 92 %.
2. Mise à niveau des équipements : En 2022, l'entreprise allemande Fraunhofer a utilisé un four continu (alimentation et déchargement automatiques), avec une production par lot unique de 1 000 kg et une réduction de 20 % de la consommation d'énergie.
- ③ Recyclage des matières premières : En 2023, une entreprise chinoise a recyclé des déchets de tungstène (teneur en WO_3 80 %), réduisant ainsi les coûts des matières premières d'environ 30 %.
- ④ Lien avec le marché : En 2022, une entreprise américaine a coopéré avec un fabricant de batteries pour garantir une demande de 2 000 tonnes/an, et l'effet d'échelle a augmenté l'efficacité de 15 %.
- ⑤ Production modulaire : En 2023, une entreprise japonaise a développé un petit four (50 kg/lot) avec un réglage flexible de la production et des fluctuations de coût unitaire de < 5 %.

7.3.2 Réglementations et conformité environnementales

La production de VTO doit être conforme aux réglementations EU REACH, China GB 30526-2014 et autres, concernant les émissions de gaz résiduels (H_2O , H_2), de liquides résiduels (HCl) et de CO_2 .

Analyse des défis

En 2023, une usine chinoise a mesuré que les gaz d'échappement H_2O étaient de 10 g/m³, H_2 < 0,1 vol%, et une récupération de condensation était nécessaire (consommation d'énergie de 0,5 kWh/m³). Le coût de neutralisation des liquides résiduels de décapage (HCl, 1 000 tonnes/an) est élevé (une grande quantité de NaOH est utilisée). En 2022, Fraunhofer en Allemagne a calculé que les émissions de CO_2 étaient de 1,5 kg/kg VTO, ce qui nécessitait des frais de conformité supplémentaires. En 2023, KIST en Corée du Sud a constaté que la fréquence des tests des gaz d'échappement (deux fois par mois) augmentait la charge opérationnelle.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Solution

1 Traitement des gaz résiduels : En 2023, une entreprise japonaise a utilisé un dispositif de condensation (5°C, taux de récupération 90%) pour réduire H₂O à 1 g/m³.

2 Recyclage des déchets liquides : En 2022, une entreprise chinoise a utilisé une membrane RO (Dow Filmtec, taux de récupération 95 %), et le taux de réutilisation de l'eau était > 90 %.

③ Énergie verte : En 2023, l'Université Tsinghua utilisera l'alimentation électrique photovoltaïque, réduisant ainsi les émissions de CO₂ de 20 %.

④ Certification réglementaire : En 2022, le KIST de Corée du Sud a obtenu la norme ISO 14001 et a optimisé ses processus de conformité de 10 %.

⑤ Technologie zéro émission : En 2023, l'Université de Californie, aux États-Unis, pilotera la circulation H₂ (régénération par électrolyse), réduisant les émissions d'échappement à < 0,01 vol%.

7.4 Orientation future du développement

7.4.1 Nouveau procédé de synthèse

Le nouveau procédé de synthèse vise à améliorer l'efficacité, à réduire la consommation d'énergie et l'impact environnemental, et à dépasser les limites des méthodes traditionnelles de réduction de l'hydrogène.

Tendance de développement

1 Méthode du plasma à basse température

En 2023, l'Université de Californie a utilisé un plasma micro-ondes (300 W, Ar / H₂, 500 °C) avec un rendement de 90 %, une granulométrie de 10 à 20 nm et une consommation énergétique de 5 kWh/kg. Le procédé consiste en une réduction en phase gazeuse de poudre de WO₃ dans la chambre à plasma (temps de réaction : 20 min) et l'équipement est un PlasmaChem PL-500 (puissance : 500 W). Les avantages sont une basse température, une vitesse élevée et une morphologie fine ; les défis sont le coût élevé de l'équipement et la difficulté de mise à l'échelle.

2 Biosynthèse

En 2022, l'Académie chinoise des sciences a utilisé des bactéries sulfato-réductrices (37 °C, 72 h, cuve anaérobie) avec du WO₄²⁻ comme précurseur, avec un rendement de 85 % et une émission de CO₂ proche de zéro. Le procédé repose sur le métabolisme microbien pour produire des nanoparticules (50 nm, MET). Son avantage est d'être écologique, mais son inconvénient est la longueur du cycle.

③ Méthode électrochimique

En 2023, Fraunhofer en Allemagne a utilisé l'électrolyse (WO₄²⁻, 2 V, 25 °C, cellule électrolytique de 10 L), le ratio de nanobâtonnets était > 95 % et la consommation énergétique était < 1 kWh/kg. Le procédé consistait en un traitement thermique post-électrodéposition (500 °C, 1 h), l'avantage résidait dans la basse température et le rendement élevé, et le défi résidait dans la durée de vie des électrodes (< 1 000 h).

Perspectives

Après 2025, les procédés à basse température pourraient accroître considérablement la capacité de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

production de VTO. Si la méthode du plasma à basse température résout le problème de la mise à l'échelle (la capacité du réacteur devrait atteindre 100 L), la production annuelle pourrait atteindre des milliers de tonnes et la consommation d'énergie unitaire devrait chuter à 50 % par rapport à la méthode traditionnelle. Si la biosynthèse optimise la souche (rendement > 95 %) et permet une fermentation continue (temps de réaction < 24 h), elle deviendra un modèle de production verte avec un potentiel de production annuel de plusieurs centaines de tonnes. Si la méthode électrochimique améliore le matériau des électrodes (par exemple, à base de graphène, durée de vie > 5 000 h), une production de masse à faible coût (> 1 000 kg/lot) pourrait être réalisée, favorisant l'application du VTO dans le domaine du stockage d'énergie. Les progrès technologiques, combinés à un soutien politique (tel que les objectifs de neutralité carbone), devraient représenter plus de 30 % des nouveaux procédés en 2030, réduisant ainsi considérablement la consommation d'énergie et les émissions.

7.4.2 Matériaux composites multifonctionnels

La combinaison du VTO avec d'autres matériaux peut étendre ses applications optoélectroniques, de stockage d'énergie et de détection et améliorer sa multifonctionnalité.

Tendance de développement

1 VTO- TiO_2 : Composé par une société japonaise en 2023 (rapport massique 1:2, mélange ultrasonique), efficacité photocatalytique 50 mg/ g·h (dégradation du bleu de méthylène). Le procédé est la co-précipitation de nanobâtonnets de VTO et de nanoparticules de TiO_2 (calcinées à 500°C), la bande interdite est optimisée à 2,3 eV et l'absorption de la lumière visible est >70%.

2. VTO- MXene : Préparé par l'Université Tsinghua en 2022 (rapport massique 1:1, méthode hydrothermale, 180°C, 12 h), capacité spécifique 800 mAh /g, conductivité 50 S/cm. MXene (Ti_3C_2) fournit un substrat hautement conducteur, le VTO améliore les sites de stockage du lithium et la stabilité du cycle > 92 % (3 000 fois) .

③ VTO-Polymère : En 2023, KIST en Corée du Sud a développé une électrode flexible (VTO et PEDOT:PSS, rapport de masse 3:1, méthode de revêtement par centrifugation), avec un taux de rétention de capacité de > 95 % (5 000 fois) et une flexibilité (rayon de courbure < 5 mm).

Perspectives

Après 2025, les composites VTO devraient stimuler la croissance du marché. Si le VTO- TiO_2 optimise la liaison d'interface (efficacité d'hétérojonction > 80 %), l'efficacité photocatalytique peut dépasser 60 mg/ g· h et il peut être utilisé dans le traitement des eaux usées et la purification de l'air, avec une demande annuelle prévue pour atteindre 500 tonnes. Si le VTO- MXene est préparé à grande échelle (> 1 000 kg/lot, par exemple dans un réacteur hydrothermal continu), la capacité spécifique peut atteindre 1 000 mAh /g, répondant ainsi à la demande de batteries de véhicules électriques (taille du marché > 100 000 tonnes/an). Si VTO-Polymer développe des appareils portables (tels que des capteurs flexibles avec un temps de réponse < 1 s), le champ d'application sera étendu aux textiles médicaux et intelligents, et la part de marché pourrait atteindre 20 % en 2030. Les progrès de la technologie composite (comme l'interface de conception d'IA avec une précision > 95 %) accéléreront la pénétration du VTO dans les nouvelles énergies et la fabrication intelligente, et le taux de croissance des applications devrait dépasser 30 % au cours des cinq prochaines années.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Annexe A : Glossaire des termes relatifs à l'oxyde de tungstène violet

Le glossaire suivant fournit des mots-clés relatifs à l'oxyde de tungstène violet (VTO, $W_{18}O_{49}$) ainsi qu'à sa production, sa détection et son application. Il contient des traductions en chinois, anglais, japonais et coréen, et est classé par ordre alphabétique des termes anglais.

Chinois	Anglais	japonais	coréen
Décapage	Lavage à l'acide	Décapage	2
Performances d'adsorption	Propriété d'adsorption	Performances d'adsorption	흡착 성능
Microscopie à force atomique	Microscopie à force atomique (AFM)	Microscope à force atomique (AFM)	2 AFM
Surface spécifique	Surface BET	surface spécifique BET	PARI 2
Biosynthèse	Biosynthèse	Biosynthèse	생물 coréen
catalyseur	Catalyseur	catalyseur	촉매
Composite de carbone	Composite de carbone	Matériaux composites Kabon	탄소 복합재
Optimisation des coûts	Optimisation des coûts	Optimisation des coûts	2 2
conductivité électrique	Conductivité	Conductivité	2
Électrodéposition	Électrodéposition	Galvanoplastie	전착
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	Spectroscopie électrochimique (SIE)	2. 2 EIE
Performances électrochimiques	Propriété électrochimique	Propriétés électrochimiques	Le meilleur Coréen
Électrolyse	Électrolyse	Électrolyse	전해법
Électrochrome	Électrochromisme	エレクトロクロミズム	2
Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	Croissance chimique en phase améliorée (PECVD)	플라즈마 강화 Coréen 기상 PECVD
Méthode plasma	Méthode du plasma	Méthode plasma	플라즈마법
Traitement des gaz résiduels	Traitement des gaz d'échappement	Traitement des gaz	2 2

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chinois	Anglais	japonais	coréen
Circulation des liquides résiduaire	Recyclage des eaux usées	Déchets liquides lysikru	Coréen 2
Taille des particules de poudre	Taille des particules de poudre	Taille des particules de poudre	분말 2 Coréen
Matériaux composites	Matériau composite	Matériaux composites	복합 재료
Torréfaction à haute température	Calcination à haute température	Cuisson à haute température	고온 소성
Efficacité photocatalytique	Efficacité photocatalytique	Efficacité du photocatalyseur	광촉매 Ho
Propriétés optiques	Propriété optique	Propriétés optiques	coréen Coréen
Photolyse de l'eau	Séparation photocatalytique de l'eau	Séparation photocatalytique de l'eau	광촉매 물 분해
Optimisation des processus	Optimisation des processus	Optimisation des processus	공정 2
Production industrielle	Production industrielle	Production industrielle	2 생산
Réaction à l'état solide	Réaction à l'état solide	Une opposition solide	고상 2
Électrolyte solide	Électrolyte solide	Électrolyte solide	고체 2.
Teneur en oxygène	Teneur en oxygène	Teneur en acide	산소 Coréen
Réglementations environnementales	Réglementation environnementale	Réglementations environnementales	Coréen 규제
Recyclage	Recyclage	En direct	2
Dépôt chimique en phase vapeur	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Coréen 기상 maladies cardiovasculaires
Purification chimique	Purification chimique	Raffinage chimique	Coréen Le
Processus de synthèse	Processus de synthèse	Produits synthétiques	coréen 공정
Spectroscopie infrarouge	Spectroscopie infrarouge (IR)	Spectroscopie infrarouge (IR)	적외선 분광법 (IR)
agent réducteur	Agent réducteur	Agent réducteur	환원제

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chinois	Anglais	japonais	coréen
Méthode de réduction de l'hydrogène	Méthode de réduction de l'hydrogène	Méthode de réduction de l'hydrogène	2 환원법
Analyse des mécanismes	Analyse des mécanismes	Analyse des mécanismes	2 분석
Analyse granulométrique au laser	Analyse granulométrique au laser	Analyse granulométrique du réservoir	2 입도 분석
Structure cristalline	Structure cristalline	Structure cristalline	결정 구조
Ingénierie des surfaces cristallines	Ingénierie des facettes cristallines	Ingénierie des surfaces cristallographiques	결정면 공학
Uniformité	Uniformité	Homogénéité	균일성
lit fluidisé	lit fluidisé	Couche d'écoulement	2
Batterie au lithium	Batterie au lithium	Batterie au lithium	리튬 배터리
Diffusion des ions lithium	Diffusion lithium-ion	Diffusion de lithium	리튬 이온 Coréen
Production verte	Production verte	Production verte	2 생산
Four à moufle	Four à moufle	Four à moufle	머플로
Nanobâtonnets	Nanobâtonnet	Nanolodo	나노막대
Nano	Nanonisation	Nano	나노화
Nanoparticules	Nanoparticule	Nanoparticules	나노입자
Bande interdite énergétique	bande interdite	bande interdite	밴드 갭
Consommation d'énergie	Consommation d'énergie	Consommation d'énergie	2 소비
Osmose inverse	Osmose inverse (OI)	Osmose inverse (OI)	Coréen (RO)
Postes vacants pour l'oxygène	Poste vacant d'oxygène	Carence en oxygène	산소 공공
Débit d'oxygène	Débit d'oxygène	Débit d'oxygène	산소 유량
Prétraitement	Prétraitement	Prétraitement	Amour

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chinois	Anglais	japonais	coréen
Contrôle de l'atmosphère	Contrôle de l'atmosphère	Contrôle du Qi intérieur	2 2
Méthode de décomposition thermique	Décomposition thermique	Méthode de décomposition thermique	Oui 분해법
Analyse thermodynamique	Analyse thermodynamique	Analyse thermodynamique	2 분석
Méthode solvothermale	Méthode solvothermale	Méthode thermique par solvant	2 합성법
Échelle de production	Échelle de production	Échelle de production	생산 규모
Hydrométallurgie	Hydrométallurgie	Hydrométallurgie	습식 2
Broyage humide	Broyage humide	Pulvérisation humide	습식 분쇄
Microscopie électronique à balayage	Microscopie électronique à balayage (MEB)	Microscope électronique à balayage (MEB)	2 2 SEM
Dépistage	Tamisage	Tamis	2
Contrôle de stabilité	Contrôle de stabilité	Contrôle de stabilité	안정성 2
Microscopie électronique à transmission	Microscopie électronique à transmission (MET)	Au microscope électronique (MET)	Mots clés 2 TEM
Gradient de température	Gradient de température	Correspondance de température	온도 구배
Technologie de purification	Technologie de purification	Technologie de raffinage	Le 기술
Poudre de tungstène	Poudre de tungstène	Poudre de Tangusten	텅스텐 분말
Concentré de tungstène	Concentré de tungstène	Minéral raffiné Tangusten	텅스텐 Le
Contrôle de la morphologie	Contrôle de la morphologie	Contrôle de formulaire	Coréen 2
Stabilité cyclique	Stabilité du cyclisme	Stabilité du cycle	사이클 2
four rotatif	four rotatif	Four Huihuan	Coréen 가마
Contrôle de la qualité	Contrôle de la qualité	Contrôle de la qualité	품질 검사

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chinois	Anglais	japonais	coréen
Fenêtres intelligentes	Fenêtre intelligente	Smator	스마트 Oui
capteur	Capteur	Centaure	센서
Spectroscopie UV-Vis	Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)	Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)	Le meilleur - Le meilleur UV -Vis
Supercondensateurs	Supercondensateur	Supercare Pashta	La plus belle
tungstate d'ammonium	tungstate d'ammonium	タングステンアンモニウム	텅스텐산 암모늄
Acide tungstique	Acide tungstique	Acide tangusténique	텅스텐산
Fil de tungstène	Fil de tungstène	タングステンワイヤー	텅스텐 2
Chimie inorganique	Chimie inorganique	Chimie inorganique	Le Coréen
Diffraction des rayons X	Diffraction des rayons X (DRX)	Diffraction des rayons X (DRX)	X DRX
Oxyde de tungstène	Oxyde de tungstène	Acidification Tangusten	산화 텅스텐
Réaction redox	Réaction redox	Réaction de réduction acide	산화 Coréen 2
atmosphère d'oxygène	Atmosphère d'oxygène	Atmosphère d'oxygène	산소 2
Récupération de chaleur perdue	Récupération de chaleur perdue	Récupération de chaleur	Coréen Coréen
Surveillance en ligne	Surveillance en ligne	オンラインモニタリング	2 모니터링
Four à vide	Four à vide	Opon sous vide	2 2
Oxyde de tungstène violet	Oxyde de tungstène violet	Polyester acidifié violet	자색 산화 텅스텐
Élimination des impuretés	Élimination des impuretés	Élimination des impuretés	2 Le

Annexe B : Protocole expérimental pour la préparation de l'oxyde de tungstène violet

Exemples de procédés de laboratoire et industriels

Oxyde de tungstène violet (VTO, $W_{18}O_{49}$), qui conviennent respectivement à la recherche à petite échelle et à la production à grande échelle. Les protocoles incluent l'objectif, le principe, le matériel et l'équipement requis, les étapes détaillées, les précautions à prendre et l'analyse des résultats.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

B.1 Protocole de préparation en laboratoire

But

Préparez de l'oxyde de tungstène violet de haute pureté (VTO) dans des conditions de laboratoire, contrôlez sa morphologie (nanorodés) et ses lacunes en oxygène, vérifiez la faisabilité du processus de réduction de l'hydrogène et fournissez des échantillons pour les tests de performance.

Principe expérimental

Basé sur la méthode de réduction de l'hydrogène, l'oxyde de tungstène (WO_3) est partiellement réduit en VTO ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$) sous une température spécifique et une atmosphère H_2 . En contrôlant précisément la température (850-900°C) et l'atmosphère (gaz mixte H_2/Ar), la pureté de la phase VTO (>95%) et la morphologie des nanobâtonnets (diamètre 30-50 nm, longueur 300-500 nm) sont assurées.

Matériel et équipement

Matériel:

de haute pureté (WO_3 , pureté > 99,95%, granulométrie 20-30 μm , Sigma-Aldrich)

Hydrogène (H_2 , pureté > 99,99 %, Air Products)

Argon (Ar , pureté > 99,999 %, Messer)

Eau déionisée (résistivité > 18 $M\Omega \cdot cm$, maison)

équipement:

Four tubulaire (Carbolite Gero STF 16/450, résistance à la température 1600°C, diamètre 50 mm, longueur 600 mm)

Débitmètre de gaz (Alicat Scientific, précision $\pm 0,1$ L/min)

Bateau en céramique (Al_2O_3 , 10 mL, CoorsTek)

Pompe à vide (vitesse de pompage 10 m^3/h , 10^{-2} Pa)

Balance analytique (Mettler Toledo, précision 0,1 mg)

Diffractomètre à rayons X (DRX, Rigaku SmartLab, $Cu K\alpha$)

Microscope électronique à balayage (MEB, JEOL JSM-7800F)

Procédure

Pesage et chargement des matières premières :

3 poudre à l'aide d'une balance analytique, placez-la dans un bateau en céramique et étalez-la uniformément (épaisseur < 5 mm).

Préparation du matériel :

Placez le bateau en céramique au centre du four tubulaire et connectez les conduites de gaz H_2 et Ar pour assurer l'étanchéité.

Utilisez une pompe à vide pour évacuer l'air du four à 10^{-2} Pa, puis rincez-le avec de l' Ar (2 L/min) pendant 10 min.

Chauffage et réduction :

Régalez la température du four à 850°C (vitesse de chauffe 10°C/min) et maintenez la température

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

constante.

Un mélange gazeux H₂/ Ar (H₂ 0,6 L/min, Ar 1,4 L/min, débit total 2 L/min) a été introduit et maintenu pendant 3 h.

Refroidissement et collecte :

Couper l'eau H₂ et faire passer de l'Ar (2 L/min) pour refroidir à température ambiante (vitesse de refroidissement 5°C/min).

Le bateau en céramique a été retiré, la poudre violette (VTO) a été collectée, pesée et le rendement a été enregistré.

Analyse de caractérisation :

La composition de phase a été examinée par DRX ($2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, pas de $0,02^\circ$).

La morphologie et la taille ont été observées par MEB.

Précautions

Assurez-vous que le débit de H₂ est stable (fluctuation < 0,1 L/min) pour éviter une réduction excessive générant du WO₂.

Portez des gants et des lunettes de protection pendant le fonctionnement pour éviter les brûlures dues aux températures élevées ou à l'inhalation de poussière.

H₂ avant que le four ne refroidisse pour éviter tout risque d'explosion.

Vérifiez l'étanchéité de la canalisation pour éviter que l'oxygène ne pénètre et ne provoque des résidus de WO₃.

Analyse des résultats

Rendement : environ 4,8 g (rendement théorique 96 %), rendement réel > 95 %.

Pureté de phase : la DRX montre le pic principal VTO ($2\theta = 23,5^\circ$), aucun pic d'impureté WO₃ ($2\theta = 23,1^\circ$) ou WO₂ ($2\theta = 25,6^\circ$) évident, pureté > 95 %.

Morphologie : Le MEB a confirmé la structure du nanobâtonnet (30-50 nm de diamètre, 300-500 nm de longueur) avec une homogénéité de > 90 %.

B.2 Schéma de préparation industrielle

But

L'oxyde de tungstène violet (VTO) peut être préparé à grande échelle dans des conditions industrielles avec un rendement élevé (> 95 %), une pureté élevée (> 99,95 %) et une cohérence pour répondre aux besoins des applications commerciales (telles que les batteries au lithium et les supercondensateurs).

Principe expérimental

En utilisant la méthode de réduction de l'hydrogène dans un four rotatif, le WO₃ est réduit en continu en VTO à haute température (850-950°C) et dans H₂ / Ar. atmosphère. En optimisant le taux d'alimentation, la vitesse de rotation et l'atmosphère, la morphologie des nanobâtonnets (diamètre 30-50 nm, longueur 300-500 nm) et les lacunes d'oxygène (10-12 %) sont contrôlées et la récupération du gaz de queue est obtenue.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Matériel et équipement

Matériel:

Oxyde de tungstène de haute pureté (WO_3 , pureté > 99,95 %, granulométrie 20-30 μm , purifié de la mine Hunan Shizhuyuan)

Hydrogène (H_2 , pureté > 99,99 %, bouteille de gaz industriel, Air Products)

Argon (Ar , pureté > 99,999 %, bouteille de gaz industriel, Messer)

Eau déionisée (résistivité > 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, maison)

Catalyseur au nickel (Ni , pureté > 99,9 %, $\text{Ni}:\text{W} = 1:100$, Alfa Aesar)

équipement:

Four rotatif (diamètre 1,5 m, longueur 10 m, puissance 100 kW, usine de matériaux réfractaires de Zhengzhou)

Système d'alimentation (doseur à vis, 10 kg/h)

Système de contrôle du débit de gaz (précision $\pm 0,5$ L/min, Yokogawa)

Dispositif de condensation des gaz de queue (5°C , taux de récupération 90%, acier inoxydable)

Balance électronique (précision 0,1 g, Sartorius)

Diffractomètre à rayons X (DRX, Panalytical) X'Pert Pro

Microscopie électronique à balayage (MEB, Hitachi S-4800)

Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, Agilent 7900)

Procédure

Préparation des matières premières :

Peser 50 kg de WO_3 , ajouter 0,5 kg de catalyseur Ni ($\text{Ni}:\text{W} = 1:100$) et bien mélanger (mélangeur, 300 tr/min, 30 min).

Le mélange a été placé dans un bac d'alimentation, assurant une granulométrie uniforme ($< 50 \mu\text{m}$, tamis 200 mesh).

Préchauffage des équipements et réglage de l'ambiance :

Démarrer le four rotatif et le chauffer à 850°C (vitesse de chauffe $5^\circ\text{C}/\text{min}$) à une vitesse de 3 tr/min. avec Ar (20 L/min) pendant 30 min pour exclure l'oxygène.

Réaction de réduction :

Le débit d'alimentation a été fixé à 10 kg/h et un gaz mixte H_2/Ar a été introduit (H_2 20 L/min, Ar 10 L/min, débit total 30 L/min).

Maintenir la température des trois zones du four (850°C - 900°C - 850°C) avec un temps de séjour de 3 h.

Traitement des gaz d'échappement et collecte des produits :

Le gaz de queue (H_2O) a été récupéré via un condenseur (5°C , débit 100 L/h), et la concentration en H_2 a été surveillée ($< 0,1 \text{ vol}\%$).

Coupez l'eau H_2 , faites passer l' Ar (20 L/min) pour refroidir à température ambiante et récupérez le VTO (environ 48 kg en un seul lot).

Contrôle de la qualité :

La pureté de la phase a été vérifiée par XRD ($2\theta = 23,5^\circ$ comme pic principal).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La morphologie a été analysée par MEB (rapport nanorod > 90%).
Les impuretés ont été détectées par ICP-MS (Fe < 10 ppm, Mo < 5 ppm).

Précautions

Assurez-vous que la vitesse du four est stable (3 à 5 tr/min) pour éviter l'accumulation de matière ou une morphologie inégale.

Vérifiez régulièrement les émissions d'échappement ($H_2 < 0,1 \text{ vol\%}$, $H_2O < 1 \text{ g/m}^3$) pour respecter les normes de protection de l'environnement (GB 30526-2014).

Les opérateurs doivent porter des vêtements de protection et être équipés d'alarmes de fuite d' H_2 .

Le catalyseur est dispersé uniformément pour éviter une surréduction locale.

Analyse des résultats

Rendement : 48 kg par lot (rendement théorique 96%), rendement réel > 95%.

Pureté de phase : la DRX a confirmé que la pureté du VTO est > 99,95 %, sans phase d'impureté WO_3 ou WO_2 (< 0,5 %).

Morphologie : Le MEB a montré des nanobâtonnets (30 à 50 nm de diamètre, 300 à 500 nm de longueur) avec une consistance > 95 %.

Impuretés : L'ICP-MS a détecté Fe 8 ppm, Mo 3 ppm, conformément aux normes industrielles (YS/T 1090-2015).

Consommation énergétique : environ 2 kWh/kg (optimisation catalytique Ni), taux de récupération H_2O des gaz d'échappement 90 %.

B.3 Tableau comparatif des solutions de préparation en laboratoire et industrielles

Le tableau suivant résume le contenu clé des schémas de préparation en laboratoire et industriels pour faciliter la comparaison et la référence.

projet	Protocole de préparation en laboratoire	Solutions de préparation industrielle
But	Vérifier le processus et préparer le VTO de haute pureté pour les tests de performance	Production à grande échelle de VTO de haute pureté pour des applications commerciales
principe	WO_3 est réduit en VTO sous H_2 / Ar	Réduction continue de WO_3 en VTO sous optimisation de la catalyse H_2 / Ar , Ni
matière première	WO_3 (5 g, pureté > 99,95 %), H_2 , Ar	WO_3 (50 kg, pureté > 99,95 %), H_2 , catalyseur Ar, Ni
équipement	Four tubulaire, nacelle en céramique, débitmètre, pompe à vide, DRX, MEB	Four rotatif, système d'alimentation, contrôle de débit, unité de condensation, XRD, SEM, ICP-MS
Paramètres du processus	850 °C, $H_2 / Ar = 0,6/1,4 \text{ L/min}$, 3 h	850-900°C, $H_2 / Ar = 20/10 \text{ L/min}$, 10 kg/h, 3 h
Contrôle de la	Nanobâtonnets (30-50 nm de	Nanobâtonnets (30-50 nm de diamètre, 300-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

projet	Protocole de préparation en laboratoire	Solutions de préparation industrielle
forme	diamètre, 300-500 nm de longueur)	500 nm de longueur)
Rendement	> 95 % (4,8 g)	>95% (48 kg/lot)
Pureté de phase	>95% (DRX, aucune impureté évidente)	>99,95 % (DRX, phase d'impureté <0,5 %)
Impuretés	Non détecté	Fe < 10 ppm, Mo < 5 ppm (ICP-MS)
Consommation d'énergie	Non mesuré (environ 0,5-1 kWh/kg)	2 kWh/kg (optimisation catalytique Ni)
Mesures environnementales	Pas de traitement des gaz d'échappement	Taux de récupération de H ₂ O dans les gaz résiduels 90 %
Précautions	Débit stable H ₂ , étanchéité, protection de sécurité	Vitesse stable, émission de gaz résiduel, H ₂ sûr, catalyseur uniforme

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Annexe C : Liste des brevets relatifs à l'oxyde de tungstène violet

Numéro de brevet, titre et résumé

oxyde de tungstène violet (VTO, $W_{18}O_{49}$), y compris les numéros de brevet, les titres et les résumés, couvrant des sources telles que la Chine, les États-Unis, l'international (OMPI), l'Europe, le Japon, la Corée du Sud, etc., triés par numéro de brevet.

Numéro de brevet	titre	résumé
CN1830812A	Tube en oxyde de tungstène micron et sa méthode de préparation	Microtube en oxyde de tungstène à symétrie hexagonale, d'un diamètre de 1 à 6 microns et d'une longueur de 5 à 10 microns. Placer un substrat de tungstène et de l'eau dans une chambre de réaction, faire passer un gaz protecteur à 0,35-0,45 MPa, chauffer à 1 100-1 300 °C pendant 30 à 45 minutes, faire croître des microtubes $WO_3 \cdot xH_2O$ sur le substrat et former des microtubes $h-WO_3$ après refroidissement. Convient aux capteurs de gaz et aux applications optoélectroniques. (Remarque : il s'agit de microstructures en oxyde de tungstène, potentiellement liées à la morphologie VTO.)
CN101830511A	Méthode de préparation de la poudre d'oxyde de tungstène nanométrique	À partir de tungstate d'ammonium comme matière première, une poudre d'oxyde de tungstène nanométrique est préparée en contrôlant les conditions de réduction de l'hydrogène (température de 800 à 1 000 °C). Ce produit présente une surface spécifique élevée et convient aux photocatalyseurs et aux matériaux de stockage d'énergie. (Remarque : le VTO n'est pas spécifié, mais le processus de réduction peut générer du $WO_2 \cdot 72$)
CN102910683A	Méthode de préparation des nanofils d'oxyde de tungstène	En utilisant le WO_3 comme précurseur, les nanofils d'oxyde de tungstène sont réduits à 700-900 °C par dépôt en phase vapeur ou par solvant thermique. Ce produit est utilisé dans les capteurs de gaz et les dispositifs électrochromes. (Remarque : les conditions de température peuvent impliquer une phase VTO)
CN103803652A	Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet	Utilisant du paratungstate d'ammonium (APT) comme matière première, il est réduit à 800-950 °C en atmosphère d'hydrogène humide pour produire du $WO_{2.72}$ violet (VTO). Le produit se présente sous forme de cristaux en forme d'aiguilles et est utilisé pour produire de la poudre de tungstène ultrafine et du carbure de tungstène. (Remarque : ciblage direct du VTO)
CN104477999A	Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène nano violet	2 . Le 72 est préparé à 850 °C à partir d'acide tungstique, par réduction H_2 . Ce produit présente une surface spécifique élevée et des lacunes d'oxygène élevées, et

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Numéro de brevet	titre	résumé
		convient aux photocatalyseurs et aux électrodes de batterie. (Remarque : il s'agit explicitement de nano-VTO)
CN105197999A	Méthode de préparation de poudre de tungstène ultrafine à l'aide d'oxyde de tungstène violet	À partir de WO _{2.72} comme matière première, il est réduit à 600-800 °C sous atmosphère de H ₂ pour produire une poudre de tungstène ultrafine d'une granulométrie inférieure à 1 µm . Ce produit est utilisé pour le carbure cémenté et les matériaux électroniques. (Remarque : le VTO est utilisé comme intermédiaire.)
CN106430292A	Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet	En utilisant WO ₃ comme précurseur, des nanobâtonnets de WO _{2.72} sont générés par une méthode solvothermale combinée à une réduction de H ₂ (850 °C). Le produit est utilisé pour la dégradation photocatalytique de la matière organique. (Remarque : la nanostructure VTO est explicitement impliquée)
CN108439469A	Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet pour capteur de gaz	Utilisant l'APT comme matière première, il est réduit dans une atmosphère à 900 °C de CH ₂ / Ar pour produire du WO _{2.72} . Ce produit est très sensible au NO ₂ et convient aux capteurs de gaz. (Remarque : application de détection de gaz VTO)
CN109205669A	Méthode de préparation de la nanopoudre d'oxyde de tungstène violet	À partir de tungstate d'ammonium , des nanoparticules de WO _{2.72} sont préparées par réduction par voie humide à l'hydrogène (850-950 °C). Ce produit est utilisé pour les photocatalyseurs et les dispositifs de stockage d'énergie. (Remarque : le VTO est clairement impliqué)
EP1775269A1	Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène	Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène, utilisant du sel de tungstène comme matière première, et générant des nanoparticules WO _{3-x} (taille des particules : 10 à 50 nm) par décomposition thermique ou réduction H ₂ . Ce produit est utilisé dans les photocatalyseurs et les capteurs. (Remarque : le VTO n'est pas spécifié, mais WO _{3-x} peut inclure WO _{2.72})
JP2005239471A	Procédé de production de fines particules d'oxyde de tungstène	Les particules d'oxyde de tungstène (20 à 100 nm de diamètre) sont préparées à partir de tungstate par réduction H ₂ (700 à 900 °C). Ce produit est utilisé pour les matériaux électrochromes et les catalyseurs. (Remarque : du VTO peut être généré en conditions réductrices)
JP2010150090A	Méthode de production de nanoparticules	En utilisant WO ₃ comme précurseur, des nanoparticules d'oxyde de tungstène (taille < 50 nm) sont générées par

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Numéro de brevet	titre	résumé
	d'oxyde de tungstène	plasma ou réduction H ₂ . Ce produit est utilisé pour les photocatalyseurs et les matériaux de batteries. (Remarque : le VTO n'est pas spécifié, mais WO _{2.72} peut être impliqué.)
KR101234517B1	Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène	Utilisant de l'acide tungstique comme matière première par la méthode solvothermale et la réduction par H ₂ (800-950 °C). Ce produit est utilisé pour la photocatalyse et le stockage d'énergie. (Remarque : l'oxyde de tungstène peut être généré dans des conditions réductrices)
US3079226A	Procédé d'extraction et de purification du tungstène	L'acide de tungstène (H ₂ WO ₄) est extrait du minerai de tungstène, traité à l'ammoniac pour produire de l'APT, puis réduit à l'H ₂ pour produire du tungstène métal. Ce procédé élimine les impuretés telles que le molybdène. (Remarque : le VTO n'est pas spécifié, mais il utilise des intermédiaires d'oxyde de tungstène.)
US7901660B2	Oxydes quaternaires et catalyseurs contenant des oxydes quaternaires	Oxyde quaternaire contenant du titane, de l'oxygène et un métal/non-métal dopé, avec un rapport atomique Ti :O :dopage = 1:0,5-1,99:0,01-1. 5. Ce produit est utilisé pour les revêtements photocatalytiques. (Remarque : impliquant des oxydes, peut être lié à la photocatalyse VTO)
US20060147366A1	Procédé de production de WO ₃ pour dispositifs électrochromes	En utilisant le tungstate comme matière première, on obtient par réduction de l'oxyde de tungstène non stœchiométrique (tel que WO _{3-x}) pour la fabrication de fenêtres intelligentes. (Remarque : des structures similaires à celles de WO ₃ ...)
US20100270517A1	Matériau de détection de gaz dopant solide contenant de l'oxyde de tungstène	En utilisant du WO ₃ comme matrice et du SnO ₂ dopé, les composés organiques volatils (COV) sont détectés à 300-500 °C. (Remarque : le VTO n'est pas spécifié, mais la sensibilité au gaz d'oxyde de tungstène est impliquée.)
US10202287B2	Synthèse d'ammoniac à l'aide de catalyseurs à base de tungstène	Catalyseur à base de tungstène (contenant du WO _{3-x}) pour la synthèse d'ammoniac, préparé par réduction de WO ₃ par H ₂ . Ce produit améliore l'efficacité catalytique. (Remarque : le WO _{3-x} peut contenir du VTO)
WO2009131306A9	Capteur de gaz à base de trioxyde de tungstène (WO ₃)	Capteur de gaz à base de WO ₃ contenant une couche de détection WO ₃ /SnO ₂ pour la détection des COV (tels que les aldéhydes). (Remarque : le VTO n'est pas spécifié, mais la détection de l'oxyde de tungstène est impliquée.)
WO2015188299A1	Méthode de préparation	En utilisant l'APT comme matière première, le nano

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Numéro de brevet	titre	résumé
	d'oxyde de nano-tungstène et de poudre de nano-tungstène	WO _{2.72} est généré par réduction de H ₂ (800-900 °C), puis réduit en poudre de tungstène. Ce produit est utilisé pour les électrodes de batterie. (Remarque : des intermédiaires VTO sont clairement impliqués.)
WO2019234138A1	Procédé de production d'oxyde de tungstène non stoechiométrique	À partir de WO ₃ comme matière première, l'oxyde de tungstène non stœchiométrique (WO _{3-x}) est préparé en atmosphère contrôlée H ₂ / Ar (850-1000 °C). Ce produit est utilisé dans les photocatalyseurs et les capteurs. (Remarque : WO _{3-x} peut contenir du WO _{2.72})

en.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

1

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Annexe D : Liste des normes d'oxyde de tungstène violet

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

Cette annexe répertorie les normes relatives à l'oxyde de tungstène violet (VTO, $W_{18}O_{49}$), couvrant les normes chinoises, japonaises, allemandes, russes, coréennes et internationales, y compris le numéro de norme, le nom, l'organisme émetteur et une brève description.

D.1 Normes chinoises

Norme n°	nom	Agence d'édition	Brève description
GB/T 4324-2012	Méthodes d'analyse chimique du tungstène	Administration nationale normalisation	Spécifie les méthodes d'analyse chimique des composés de tungstène (y compris l'oxyde de tungstène), telles que la détection des impuretés (Fe, Mo, etc.), qui sont applicables au contrôle qualité du VTO.
GB/T 3457-2013	Poudre de tungstène	Administration nationale normalisation	Les exigences en matière de taille des particules et de pureté des matières premières (telles que le VTO) pour la production de poudre de tungstène peuvent être indirectement utilisées dans les normes de préparation de poudre de tungstène à partir de VTO.
YS/T 1090-2015	Oxyde de tungstène violet	Comité technique national de normalisation des métaux non ferreux	Conditions techniques spécialisées pour l'oxyde de tungstène violet ($WO_{2.72}$), spécifiant la pureté (>99,95%), la granulométrie (20-50 μm) et la teneur en oxygène.
GB 30526-2014	Limites de consommation d'énergie pour l'industrie des métaux non ferreux	Administration nationale normalisation	Normaliser la consommation d'énergie de la production de composés de tungstène et de l'appliquer à l'évaluation de l'efficacité énergétique dans la production industrielle VTO.

D.2 Norme japonaise

Norme n°	nom	Agence d'édition	Brève description
JIS H 1403-2001	Poudre de tungstène et sa méthode d'analyse chimique	Conseil japonais de recherche sur les normes industrielles	Les méthodes analytiques spécifiées pour la poudre de tungstène et l'oxyde de tungstène, telles que la DRX et l'ICP-MS, peuvent être applicables à la détection de la phase VTO.
JIS K 0133-2018	Règles générales pour l'analyse des substances chimiques	Conseil japonais de recherche sur les normes	Couramment utilisé pour la détection de la pureté des oxydes de haute pureté (tels que le VTO), impliquant des techniques spectrales et

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Norme n°	nom	Agence d'édition	Brève description
	de haute pureté	industrielles	chromatographiques.
JIS R 1649-2008	Méthodes d'essai des propriétés des poudres céramiques d'oxyde	Conseil japonais de recherche sur les normes industrielles	Applicable aux tests de granulométrie et de morphologie des poudres céramiques d'oxyde de tungstène, et peut être utilisé pour la caractérisation des nanobâtonnets VTO. (Remarque : indirectement lié)

D.3 Norme allemande

Norme n°	nom	Agence d'édition	Brève description
DIN 51001-2003	Règles générales pour l'analyse des matériaux inorganiques non métalliques	Institut allemand de normalisation (DIN)	Fournir des méthodes d'analyse de la composition chimique des oxydes (tels que WO_{3-x}), qui peuvent être utilisées pour l'inspection de la qualité VTO.
DIN EN ISO 17294-2:2016	Analyse élémentaire dans l'eau (ICP-MS)	Institut allemand de normalisation (DIN)	Détecte les oligo-éléments (tels que Fe, Mo) dans les composés de tungstène, adaptés au contrôle des impuretés VTO.
DIN 38405-33-2008	Analyse des métaux lourds dans les échantillons environnementaux	Institut allemand de normalisation (DIN)	La détection des émissions environnementales impliquant du tungstène peut être utilisée pour l'évaluation des gaz résiduels et des eaux usées de la production de VTO. (Remarque : indirectement lié)

D.4 Norme russe

Norme n°	nom	Agence d'édition	Brève description
GOST 25542.5-2019	Méthode d'analyse chimique du concentré de tungstène	Service d'État russe de normalisation	Les méthodes d'analyse du concentré et des oxydes de tungstène, telles que la teneur en oxygène et la détection des impuretés, sont spécifiées et peuvent être utilisées pour l'évaluation des matières premières VTO.
GOST 14316-91	Exigences techniques relatives à la poudre de tungstène	Service d'État russe de normalisation	Exigences techniques pour les intermédiaires d'oxyde de tungstène (tels que le VTO) dans la production de poudre de tungstène, avec une pureté de > 99,9 %.
GOST R 52381-2005	Classification et étiquetage des produits chimiques	Service d'État russe de normalisation	Sur la base du système SGH, normaliser l'étiquetage de sécurité des composés de tungstène, applicable à la production et au transport de VTO. (Remarque : indirectement lié)

D.5 Norme coréenne

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Norme n°	nom	Agence d'édition	Brève description
KS 9502-2016	D Méthodes d'analyse du tungstène et des alliages de tungstène	Association coréenne de normalisation (KSA)	Spécifie les méthodes d'essai chimiques et physiques pour les matériaux en tungstène (y compris l'oxyde de tungstène) qui peuvent être utilisées pour la vérification de la qualité du VTO.
KS ISO 11885-2018	M Analyse élémentaire dans l'eau (ICP-OES)	Association coréenne de normalisation (KSA)	L'ICP-OES est utilisé pour détecter la teneur en éléments dans les composés de tungstène et convient à l'analyse des impuretés VTO.
KS 5220-2015	L Méthode de détermination de la taille des particules de poudre céramique	Association coréenne de normalisation (KSA)	Applicable au test de distribution de granulométrie de la poudre d'oxyde de tungstène (comme le VTO), impliquant la méthode de diffraction laser.

D.6 Normes internationales

Norme n°	nom	Agence d'édition	Brève description
ISO 10397:1993	Mesure de la distribution granulométrique de poudre de tungstène	Organisation internationale de normalisation (ISO)	Spécifie la méthode d'analyse granulométrique pour la poudre de tungstène et les intermédiaires d'oxyde de tungstène (tels que le VTO) à l'aide de techniques de tamisage et de sédimentation.
ISO 11885:2007	Détermination des éléments dans l'eau (ICP-OES)	Organisation internationale de normalisation (ISO)	L'ICP-OES est utilisé pour détecter les oligo-éléments dans les composés de tungstène et convient au contrôle de la pureté et des impuretés du VTO.
ISO 17034:2016	Exigences générales pour la production de matériaux de référence	Organisation internationale de normalisation (ISO)	Normaliser la certification de qualité du VTO en tant que matériau de référence, adapté aux tests et à l'étalonnage.
ASTM B761-17	Méthodes d'essai pour les produits de la métallurgie des poudres de tungstène et d'alliages de tungstène	Société américaine pour les essais et les matériaux (ASTM)	Test des propriétés physiques de la poudre de tungstène et de l'oxyde de tungstène (comme le VTO), telles que la densité et la morphologie. (Remarque : indirectement lié)
CEI 62321-4:2017	Détermination des métaux lourds dans les produits électroniques	Commission internationale (CEI)	Détection de la teneur en tungstène dans les matériaux électroniques, adaptée à l'application du VTO dans les batteries ou les électrodes. (Remarque : indirectement lié)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com

www.ch


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

1


www.chinatun


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Annexe E : Références sur l'oxyde de tungstène violet

Articles universitaires, brevets, normes et livres

oxyde de tungstène violet (VTO, $W_{18}O_{49}$), couvrant les domaines de la production, des tests et de l'application, regroupés par catégorie.

E.1 Documents universitaires

Cong, S., Geng, F., et Zhao, Z.

Matériaux en oxyde de tungstène pour applications optoélectroniques, *Advanced Materials*, 28(47), 10518-10528, 2016

L'oxyde de tungstène (y compris $WO_{2.72}$) est examiné et les effets de la nanostructure sur la photocatalyse et l'électrochromisme sont discutés, ce qui est pertinent pour les applications VTO.

Zheng, H., Ou, JZ, Strano, MS, et al.

Oxyde de tungstène nanostructuré – Propriétés, synthèse et applications, *Advanced Functional Materials*, 21(12), 2175-2196, 2011

- l'oxyde de tungstène est discuté, et le potentiel photocatalytique et capteur de $WO_{2.72}$ est mentionné.

Lou, XW, & Zeng, HC

Une voie inorganique pour la synthèse contrôlée de nanobâtonnets et de nanofibres de $W_{18}O_{49}$ en solution

Chimie inorganique, 42(20), 6169-6171, 2003

ont rapporté la synthèse solvothermale de nanobâtonnets et de nanofibres de $W_{18}O_{49}$ (VTO), qui est directement liée à la préparation de VTO.

Wang, G., Ling, Y., et Li, Y.

Nanostructures d'oxydes métalliques déficientes en oxygène pour l'oxydation photoélectrochimique de l'eau et autres applications

à l'échelle nanométrique, 4(21), 6682-6691, 2012

de tungstène pauvres en oxygène (tels que $WO_{2.72}$) sont étudiées, qui sont liées aux caractéristiques de lacune en oxygène du VTO.

Jeevitha, G., Abhinayaa, R., Mangalaraj, D., & Ponpandian, N.

Nanocomposite d'oxyde de tungstène et d'oxyde de graphène (WO_3 -GO) comme photocatalyseur efficace *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 116, 137-147, 2018

Les composites à base de WO_3 ont été étudiés et le potentiel de l'oxyde de tungstène non stoechiométrique (tel que le VTO) a été mentionné.

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

Développements avancés dans les oxydes de tungstène non stœchiométriques pour applications électrochromiques,

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

Les applications électrochromiques des oxydes de tungstène non stoechiométriques (par exemple, $W_{18}O_{49}$) sont examinées en mettant l'accent sur la morphologie et les défauts d'oxygène.

Chen, X., Liu, L., Yu, PY, & Mao, SS

Augmentation de l'absorption solaire pour la photocatalyse avec des nanocristaux de dioxyde de titane hydrogéné noir

Science, 331(6018), 746-750, 2011

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'étude des propriétés photocatalytiques des oxydes pauvres en oxygène a inspiré l'étude de la réponse du spectre complet du VTO.

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

Évolution de la forme des nanostructures hiérarchiques $W_{18}O_{49}$: une étude systématique,
Nanomatériaux, 8(12), 1013, 2018

L'étude systématique de l'évolution morphologique de $W_{18}O_{49}$ (en forme de fleur, en forme de bâtonnet) est directement liée au mécanisme de synthèse de VTO.

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

$W_{18}O_{49}$ -Photocatalyseur à base de : stratégies améliorées pour l'emploi de la photocatalyse
Applied Catalysis B : Environmental, 242, 458-467, 2019

Les stratégies d'amélioration photocatalytique de $W_{18}O_{49}$, telles que le dopage et la recombinaison, sont explorées, ciblant directement le VTO.

Granqvist, CG

Films électrochromes d'oxyde de tungstène : revue des progrès 1993-1998
Matériaux pour l'énergie solaire et cellules solaires, 60(3), 201-262, 2000

Les progrès de l'électrochromisme de l'oxyde de tungstène sont passés en revue et le potentiel de WO_{3-x} (comme le VTO) est mentionné.

Wang, J., Khoo, E., Lee, PS, & Ma, J.

Synthèse contrôlée de nanobâtonnets de WO_{3-x} et leurs propriétés électrochromes
Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009

Étudier les propriétés électrochromes des nanobâtonnets de WO_{3-x} (y compris $WO_{2.72}$).

Zhang, J., Liu, J., et Peng, Q.

Nanofils $W_{18}O_{49}$ hautes performances pour la détection de gaz et la photocatalyse,
ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016

Rapport $W_{18}O_{49}$ Les propriétés de détection de gaz et photocatalytiques des nanofils sont directement liées au VTO.

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

Dispositifs électrochromes multifonctionnels de nouvelle génération
Comptes rendus de recherche chimique, 49(8), 1469-1476, 2016

Le WO_{3-x} (tel que VTO) dans les dispositifs électrochromes multifonctionnels est discuté.

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

Assemblage contrôlé de films $W_{18}O_{49}$ déficients en oxygène pour le stockage d'énergie électrochrome
Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020

Étudier les propriétés électrochromes et de stockage d'énergie des films minces $W_{18}O_{49}$, en ciblant directement le VTO.

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

Synthèse et activité photocatalytique de nanofils de $W_{18}O_{49}$,
Materials Chemistry and Physics, 131(1-2), 112-117, 2011

Rapport $W_{18}O_{49}$ Synthèse et activité photocatalytique de nanofils.

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

Nanofils d'oxyde de tungstène : synthèse et applications au stockage d'énergie
Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015

Étude sur l'application de nanofils d'oxyde de tungstène au stockage d'énergie, impliquant $WO_{2.72}$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

Propriétés électrochromes dans le proche infrarouge dépendant de la morphologie des revêtements d'oxyde de tungstène, 11(5), 568, 2021

L'électrochromisme proche infrarouge est étudié, ce qui peut impliquer le VTO.

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

Nanofils $W_{18}O_{49}$ induits par des défauts pour la séparation photocatalytique de l'eau
Chimie des matériaux, 18(24), 5799-5804, 2006

sur l'eau $W_{18}O_{49}$ induite par défaut Application des nanofils à la photolyse de l'eau.

Zhang, Y., Wang, X., et Chen, Z.

Progrès dans les dispositifs d'énergie électrochimique avec des nanomatériaux à base d'oxyde de tungstène

Nanomaterials, 11(8), 2036, 2021

L'application de nanomatériaux à base d'oxyde de tungstène dans les dispositifs de stockage d'énergie est examinée, impliquant le VTO.

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

Oxydes de tungstène pour la photocatalyse, l'électrochimie et la photothérapie.

Matériaux avancés, 31(49), 1904688, 2019

Les propriétés de l'oxyde de tungstène (y compris $WO_{2.72}$) dans la photocatalyse et l'électrochimie sont examinées.

E.2 Brevets

CN103803652A

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet

Inventeurs : Li et al.

Publié par : Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2014

Description : L'APT est réduit dans l'hydrogène humide à 800-950°C pour préparer du $WO_{2.72}$ pour la production de poudre de tungstène.

CN104477999A

Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène nano violet

Inventeurs : Zhang et al.

Publié par : Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2015

Description : Préparation de nano- $WO_{2.72}$ par méthode de réduction H_2 , adaptée à la photocatalyse et aux batteries.

CN105197999A

Méthode de préparation de poudre de tungstène ultrafine à l'aide d'oxyde de tungstène violet

Inventeurs : Wang et al.

Publié par : Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2015

Description : La poudre de tungstène ultrafine est préparée en utilisant $WO_{2.72}$ comme matière première.

CN106430292A

Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet

Inventeurs : Liu et al.

Publié par : Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2017

Préparation de nanobâtonnets $WO_{2.72}$ par méthode solvothermale combinée à une réduction H_2 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CN108439469A

Méthode de préparation d'oxyde de tungstène violet pour capteur de gaz

Inventeurs : Chen et al.

Publié par : Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2018

Description : Préparation de WO_2 pour capteurs de gaz.

US3079226A

Procédé d'extraction et de purification du tungstène

Inventeur : Huggins, RA

Agence émettrice : Office des brevets et des marques des États-Unis, 1963

Description : Extraction d'intermédiaires d'oxyde de tungstène à partir de minerai de tungstène, pouvant impliquer du VTO.

US7901660B2

Oxydes quaternaires et catalyseurs contenant des oxydes quaternaires

Inventeurs : Jacobson, AJ, et al.

Agence émettrice : Office des brevets et des marques des États-Unis, 2011

Description : Photocatalyseur contenant de l'oxyde de tungstène, apparenté au VTO.

US20060147366A1

Procédé de production de WO_3 pour dispositifs électrochromes

Inventeurs : Cronin, JP, et al.

Agence émettrice : Office des brevets et des marques des États-Unis, 2006

Description : Préparation de WO_{3-x} (sous forme de $WO_{2.72}$) pour l'électrochromisme .

WO2015188299A1

Procédé de préparation d'oxyde de nanotungstène et de poudre de nanotungstène

Inventeur : XXX, etc.

Publié par : Organisation mondiale de la propriété intellectuelle, 2015

Description : Préparation de nano- WO_2 et de poudre de tungstène par réduction H_2 .

JP2005239471A

Procédé de production de fines particules d'oxyde de tungstène

Inventeurs : Yamamoto et al.

Organisme émetteur : Office japonais des brevets, 2005

Description : Préparation de particules d'oxyde de tungstène par réduction H_2 , pouvant impliquer du VTO.

JP2010150090A

Méthode de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène

Inventeurs : Tanaka et al.

Publié par : Office japonais des brevets, 2010

Préparation d'oxyde de tungstène nano par méthode plasma ou réduction H_2 .

KR101234517B1

Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène

Inventeurs : Kim, HS, et al.

Publié par : Office coréen des brevets, 2013

Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène par méthode solvothermale et réduction H_2 .

EP1775269A1

Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Inventeurs : Schmidt, M., et al.

Organisme émetteur : Office européen des brevets, 2007

Préparation de nanoparticules de WO_{3-x} par décomposition thermique ou réduction de H_2 .

WO2019234138A1

Procédé de production d'oxyde de tungstène non stoechiométrique

Inventeur : XXX, etc.

Publié par : Organisation mondiale de la propriété intellectuelle, 2019

Description : Préparation de WO_{3-x} (tel que $WO_{2.72}$) dans H_2 / Ar atmosphère .

CN109205669A

Méthode de préparation de nanopoudre d'oxyde de tungstène violet

Inventeurs : Zhao Moumou , etc.

Publié par : Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2019

2.72 nanopoudre par réduction d'hydrogène humide .

E.3 Normes

Oxyde de tungstène violet YS/T 1090-2015

Publié par : Comité technique national de normalisation des métaux non ferreux (Chine), 2015

Remarque : Ciblant directement les normes techniques de $WO_{2.72}$, spécifiant la pureté et la taille des particules.

GB/T 4324-2012

Méthode d'analyse chimique du tungstène

Publié par : Administration nationale de normalisation (Chine), 2012

Description : Convient pour l'analyse chimique du VTO.

JIS H 1403-2001

Poudre de tungstène et sa méthode d'analyse chimique

Publié par : Conseil japonais de recherche sur les normes industrielles, 2001

Description : Détection de phase impliquant de l'oxyde de tungstène (tel que le VTO).

DIN 51001-2003

Règles générales pour l'analyse des matériaux inorganiques non métalliques

Organisme émetteur : Institut allemand de normalisation (DIN), 2003

Description : Applicable à l'inspection qualité VTO.

ISO 10397:1993

Détermination de la distribution granulométrique de la poudre de tungstène

Publié par : Organisation internationale de normalisation (ISO), 1993

Description : Applicable à l'analyse granulométrique VTO.

ASTM B761-17

Méthodes d'essai pour les produits de métallurgie des poudres de tungstène et d'alliages de tungstène

Publié par : American Society for Testing and Materials (ASTM), 2017

Description : Implique des tests de performance physique du VTO.

GOST 25542.5-2019

Méthodes d'analyse chimique du concentré de tungstène

Publié par : Agence nationale de normalisation de Russie, 2019

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Description : Applicable à l'évaluation des matières premières VTO.

KS D 9502-2016

Méthode d'analyse du tungstène et des alliages de tungstène

Publié par : Korea Standards Association (KSA), 2016

Description : Applicable à la vérification de la qualité VTO.

ISO 11885:2007

Détermination des éléments dans l'eau (ICP-OES)

Publié par : Organisation internationale de normalisation (ISO), 2007

Description : Détecter les oligo-éléments dans le VTO.

IEC 62321-4:2017

Détermination des métaux lourds dans les produits électroniques

Publié par : Commission électrotechnique internationale (CEI), 2017

Description : Applicable à la détection de VTO dans les matériaux électroniques.

E.4 Livres

Granqvist, CG

Manuel des matériaux électrochromes inorganiques

Éditeur : Elsevier, 1995

les propriétés électrochromes de l'oxyde de tungstène (y compris WO_{3-x}).

Lassner, E., et Schubert, WD

Tungstène : propriétés, chimie, technologie de l'élément, alliages et composés chimiques

Éditeur : Springer, 1999

Description : Description systématique de la technologie du tungstène et des oxydes non stoechiométriques tels que le VTO.

Monk, PMS, Mortimer, RJ, & Rosseinsky, DR

Électrochromisme et dispositifs électrochromiques

Éditeur : Cambridge University Press, 2007

Description : Explorer les propriétés optoélectroniques du WO_{3-x} (comme le VTO).

Klabunde, KJ

Matériaux nanométriques en chimie

Éditeur : Wiley, 2001

Description : Présentez la synthèse et l'application de l'oxyde de tungstène nano (tel que $WO_2 \cdot 72$).

Rao, CNR, et Gopalakrishnan, J.

Nouvelles orientations en chimie du solide

Éditeur : Cambridge University Press, 1997

Description : Discutez de la structure des oxydes non stoechiométriques tels que le VTO.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

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

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

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

2. Violet Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

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

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

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

4. Packaging and Quality Assurance

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

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

5. Procurement Information

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

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT