

Oxyde de tungstène bleu (BTO)

Propriétés physiques et chimiques, préparation et applications

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 internationale, 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 du CTIA GROUP, le propulsant pour devenir un leader mondial dans la fabrication de produits en tungstène et en molybdène et dans les services d'information.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
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

Préface

L'Importance du Tungstène Bleu : Le Statut Unique et la Multifonctionnalité de l'Oxyde de Tungstène Non Stœchiométrique

Aperçu de la Structure du Livre : Couverture Complète de la Chaîne, des Bases aux Applications

Objectif et Lectorat : Fournir une Référence Complète pour la Recherche Universitaire, la R&D Industrielle et les Pratiques de Production

Chapitre 1 Introduction

1.1 Découverte du Tungstène Bleu

1.2 Classification des Oxydes de Tungstène Non Stœchiométriques (WO_3 , $WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$, WO_2)

1.3 Le Statut du Tungstène Bleu dans la Chaîne Industrielle du Tungstène

1.4 État Actuel et Tendances de la Recherche et de l'Application

Chapitre 2 Propriétés de Base de l'Oxyde de Tungstène Bleu

2.1 Composition Chimique et Structure

2.1.1 Formule Chimique ($WO_{2.9}$ ou $W_{20}O_{58}$)

2.1.2 Structure Cristalline et Défauts d'Oxygène

2.2 Propriétés Physiques

2.2.1 Couleur et Aspect (Poudre Bleue)

2.2.2 Densité, Point de Fusion et Stabilité Thermique

2.3 Propriétés Optiques et Électriques

2.3.1 Énergie de Bande Interdite (2.4–2.8 eV)

2.3.2 Conductivité Électrique et Effet de Lacune d'Oxygène

2.4 Stabilité Chimique et Réactivité

2.4.1 Comportement d'Oxydation et de Réduction

2.4.2 Stabilité dans des Conditions Environnementales

Chapitre 3 Procédé de Production d'Oxyde de Tungstène Bleu

3.1 Sélection et Prétraitement des Matières Premières

3.1.1 Paratungstate d'Ammonium (APT)

3.1.2 Acide de Tungstène et Concentré de Tungstène

3.2 Principales Méthodes de Préparation

3.2.1 Méthode de Réduction de l'Hydrogène

Paramètres du Procédé (Température 500–800 °C, Débit de H_2)

Équipement (Four Tubulaire, Four Rotatif)

3.2.2 Méthodes Hydrothermales et Solvothérmiques

Conditions de Réaction (Haute Pression, 180–250 °C)

Contrôle des Nanostructures

3.2.3 Méthode des Fluides Supercritiques

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Applications de l'Alcool Supercritique

3.2.4 Méthode de Dépôt en Phase Vapeur

Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD) et Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD)

3.3 Optimisation du Procédé et Contrôle de la Morphologie

3.3.1 Nanoparticules, Nanobâtonnets et Nanofils

3.3.2 Température, Atmosphère et Effets Catalyseurs

3.4 Défis de la Production Industrielle

3.4.1 Cohérence et Productivité

3.4.2 Consommation d'Énergie et Contrôle des Coûts

Chapitre 4 Détection et Caractérisation de l'Oxyde de Tungstène Bleu

4.1 Analyse de la Composition Chimique

4.1.1 ICP-OES et ICP-MS (Détection des Impuretés)

4.1.2 Détermination de la Teneur en Oxygène

4.2 Analyse de la Composition et de la Structure des Phases

4.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

4.2.2 Spectroscopie Raman et Spectroscopie Infrarouge

4.3 Analyse de la Morphologie et de la Taille des Particules

4.3.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB) et Microscope Électronique à Transmission (MET)

4.3.2 Analyse Granulométrique Laser

4.4 Test de Performance

4.4.1 Efficacité Photocatalytique (Taux de Dégradation du Colorant)

4.4.2 Performances Electrochromiques (Taux de Modulation)

4.4.3 Performances Electrochimiques (Capacité Spécifique, Stabilité du Cycle)

Chapitre 5 Domaines d'Application de l'Oxyde de Tungstène Bleu

5.1 Photocatalyse et Applications Environnementales

5.1.1 Dégradation des Polluants Organiques

5.1.2 Production Photocatalytique d'Hydrogène à Partir de l'Eau

5.2 Dispositifs Electrochromes

5.2.1 Fenêtres Intelligentes

5.2.2 Affichages et Modulation Optique

5.3 Matériaux de Stockage d'Énergie

5.3.1 Supercondensateurs

5.3.2 Électrodes de Batterie Lithium-Ion

5.4 Capteurs de Gaz

5.4.1 Détection de NO₂, CO et Autres Gaz

5.4.2 Optimisation de la Sensibilité et de la Sélectivité

5.5 Production de Poudre de Tungstène et de Carbure Cémenté

5.5.1 Le Tungstène Bleu comme Intermédiaire

5.5.2 Préparation de Poudre de Tungstène Ultrafine

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chapitre 6 Production Industrielle et Optimisation

- 6.1 Conception des Équipements et Procédés Industriels
 - 6.1.1 Four Rotatif et Lit Fluidisé
 - 6.1.2 Procédé de Production Continue
- 6.2 Contrôle Qualité et Normes
 - 6.2.1 Pureté (> 99.95 %) et Impuretés (Fe, Mo < 10 ppm)
 - 6.2.2 Distribution Granulométrique et Cohérence Morphologique
- 6.3 Efficacité Énergétique et Mesures de Protection de l'Environnement
 - 6.3.1 Optimisation de la Consommation Énergétique (1–2 kWh/kg)
 - 6.3.2 Récupération des Gaz Résiduels ($H_2O > 90\%$)
- 6.4 Analyse de Cas de Production
 - 6.4.1 Essai à Petite Échelle (10 kg/lot)
 - 6.4.2 Production à Grande Échelle (1 000 kg/lot)

Chapitre 7 Défis Techniques et Développement Futur

- 7.1 Goulots d'Étranglement Techniques Actuels
 - 7.1.1 Contrôle Précis de la Morphologie et des Performances
 - 7.1.2 Stabilité de la Production à Grande Échelle
- 7.2 Technologies de Préparation Émergentes
 - 7.2.1 Méthode de Réduction Électrochimique
 - 7.2.2 Méthode Améliorée par Plasma
- 7.3 Orientation du Développement des Applications
 - 7.3.1 Dispositifs Électroniques Flexibles
 - 7.3.2 Applications Biomédicales (Telles que les Matériaux Antibactériens)
- 7.4 Développement Durable et Économie Circulaire
 - 7.4.1 Recyclage des Déchets de Tungstène pour Produire du Tungstène Bleu
 - 7.4.2 Voie de Production Verte

Chapitre 8 Conclusion et Perspectives

- 8.1 Recherche et Application du Tungstène Bleu
- 8.2 Orientations pour la Recherche Future et les Avancées Technologiques

Annexe

Annexe A: Glossaire des Termes Relatifs à l'Oxyde de Tungstène Bleu

Références multilingues incluant le chinois, l'anglais, le japonais, le coréen et l'allemand, couvrant les termes de production, de test et d'application (tels que « réduction de l'hydrogène », « nanotiges » et « efficacité photocatalytique »).

Annexe B: Protocole Expérimental pour la Préparation d'Oxyde de Tungstène Bleu

Procédures de laboratoire (échelle de 5 g, four tubulaire) et industrielles (100 kg/lot, four rotatif) avec paramètres et considérations.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Annexe C: Liste des Brevets Relatifs à l'Oxyde de Tungstène Bleu

Numéros de brevet, titres, résumés, couvrant les brevets chinois, américains, japonais, coréens, européens et internationaux.

Annexe D: Liste des Normes Relatives à l'Oxyde de Tungstène Bleu

Comparaison avec les normes chinoises, japonaises, allemandes, russes, coréennes et internationales (telles que GB/T 4324-2012, ISO 10397:1993).

Annexe E: Références sur l'Oxyde de Tungstène Bleu

Articles académiques (20), brevets (15), normes (10) et livres (5), avec sources et descriptions détaillées.

Annexe F: Liste des Équipements et Instruments Nécessaires à la Production d'Oxyde de Tungstène Bleu



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

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

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

2. Blue Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density can be customized according to customer needs				

4. Packaging and Quality Assurance

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

Quality Assurance: Each batch comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Préface

L'oxyde de tungstène bleu (oxyde de tungstène bleu, appelé tungstène bleu, la formule chimique est généralement $WO_{2.9}$ ou $W_{20}O_{58}$), en tant qu'oxyde non stoechiométrique, occupe une place importante dans la science des matériaux, le génie chimique et la production industrielle en raison de sa structure unique de défaut d'oxygène, de ses propriétés optiques et électrochimiques. Depuis sa première application industrielle en tant qu'intermédiaire dans la chaîne industrielle du tungstène, le tungstène bleu est passé d'une simple matière première de préparation de poudre de tungstène à un matériau multifonctionnel, largement utilisé dans la photocatalyse, le stockage d'énergie, les dispositifs électrochromes et les capteurs de gaz. Avec le développement rapide des nanotechnologies et de la chimie verte, la recherche et l'application du tungstène bleu ont montré une ampleur et une profondeur sans précédent, et son potentiel est exploré conjointement par le monde universitaire et l'industrie. C'est sur la base de ce contexte que l'équipe d'experts du CTIA GROUP a écrit ce livre, dans le but de fournir aux chercheurs, au personnel de R&D et aux producteurs un guide de référence systématique, faisant autorité et pratique.

Objectif et lectorat

L'objectif principal de cet ouvrage est de jeter un pont entre la recherche et les applications pertinentes de l'oxyde de tungstène bleu, en reliant la théorie académique à la pratique industrielle. Nous souhaitons apporter un soutien ciblé aux lecteurs de tous horizons en analysant en profondeur les propriétés, les procédés de préparation et les applications multidisciplinaires du tungstène bleu. Pour les chercheurs universitaires, cet ouvrage propose une analyse détaillée des propriétés physiques et chimiques, des méthodes de détection et des défis technologiques de pointe du tungstène bleu, complétée par une multitude de références et de normes pour approfondir l'exploration théorique et la conception expérimentale. Pour les équipes de R&D industrielles, cet ouvrage analyse de manière systématique l'optimisation des procédés de production, l'orientation des applications et les solutions aux goulots d'étranglement techniques du tungstène bleu, fournissant des orientations pour le développement de nouveaux matériaux et l'amélioration des performances. Pour les producteurs, cet ouvrage présente en détail le choix des équipements, les paramètres des procédés et les mesures de protection de l'environnement pour la production industrielle. Il est également accompagné de plans expérimentaux opérationnels et de normes de contrôle qualité pour assurer une transition fluide du laboratoire à l'usine. Qu'il s'agisse d'un étudiant qui découvre pour la première fois le tungstène bleu, d'un expert dans le domaine des matériaux en tungstène ou d'un ingénieur à la recherche de percées technologiques, ce livre s'efforce de devenir un outil indispensable sur leur bureau.

L'importance du tungstène bleu

L'importance de l'oxyde de tungstène bleu découle de ses propriétés physiques et chimiques uniques et de ses vastes perspectives d'application. Sa valeur se reflète non seulement dans le domaine scientifique, mais a également un impact profond sur la production industrielle, la protection de l'environnement, les avantages économiques et le développement social. Composé non stoechiométrique entre le trioxyde de tungstène (WO_3) et le dioxyde de tungstène (WO_2), le tungstène bleu présente une bande interdite

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

étroite (2,4-2,8 eV) et une conductivité élevée grâce à la présence de défauts d'oxygène, ce qui lui confère de meilleures performances que l'oxyde de tungstène traditionnel en catalyse en lumière visible, en modulation électrochrome et en stockage d'énergie électrochimique.

Comparé au WO_3 entièrement oxydé, les lacunes d'oxygène du tungstène bleu lui confèrent une meilleure capacité d'absorption lumineuse et une meilleure efficacité de séparation des charges, ce qui lui confère des avantages significatifs dans des applications telles que la dégradation photocatalytique des polluants organiques ou la décomposition photocatalytique de l'eau pour produire de l'hydrogène. Parallèlement, sa structure partiellement réduite lui permet d'atteindre une vitesse de réponse plus rapide et un taux de modulation optique plus élevé dans les dispositifs électrochromes, ce qui en fait un matériau idéal pour les fenêtres et les technologies d'affichage intelligentes.

Dans le domaine industriel, le tungstène bleu revêt une importance particulière. Intermédiaire essentiel pour la production de poudre de tungstène ultrafine et de carbure cémenté, son procédé de préparation détermine directement la granulométrie, la pureté et les performances des produits en aval. Par exemple, grâce à un contrôle précis des conditions de réduction de l'hydrogène, le tungstène bleu peut produire une poudre de tungstène d'une granulométrie inférieure à 1 micron, largement utilisée dans l'aérospatiale, les appareils électroniques et la fabrication d'outils de coupe. Les réserves mondiales de tungstène sont limitées (la Chine en représente environ 60 %), et un procédé de production efficace du tungstène bleu peut améliorer considérablement son taux d'utilisation, réduire la consommation d'énergie (environ 1 à 2 kWh/kg) et diminuer les émissions de déchets liquides de l'hydrométallurgie traditionnelle. Cette efficacité et cette durabilité élevées en font un maillon indispensable de la chaîne industrielle du tungstène. En outre, la technologie de production du tungstène bleu a également favorisé le développement de catalyseurs à base de tungstène, tels que son application dans la synthèse de l'ammoniac et la pétrochimie, reflétant sa valeur potentielle dans le domaine de la catalyse industrielle.

Du point de vue des avantages environnementaux, le rôle du tungstène bleu dans les technologies vertes prend de plus en plus d'importance. Avec l'accent mis à l'échelle mondiale sur les objectifs de neutralité carbone, la technologie photocatalytique est devenue un moyen important de contrôler la pollution environnementale et de développer des énergies propres. Grâce à ses caractéristiques de réponse à la lumière visible, le tungstène bleu peut dégrader efficacement les colorants organiques présents dans les eaux usées industrielles (tels que le bleu de méthylène, dont le taux de dégradation est supérieur à 95 %), et présente une excellente stabilité et une excellente efficacité de production d'hydrogène lors de la photolyse de l'eau. Cette capacité contribue non seulement à réduire les émissions de polluants chimiques, mais ouvre également une nouvelle voie pour le développement des énergies renouvelables. De plus, l'utilisation du tungstène bleu dans les fenêtres intelligentes électrochromes peut réduire considérablement la consommation énergétique des bâtiments (taux de modulation supérieur à 80 %), réduire le recours à la climatisation en ajustant dynamiquement l'éclairage et la chaleur intérieurs, et réduire indirectement l'empreinte carbone. Ces avantages environnementaux en font l'une des solutions de la science des matériaux au changement climatique.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le potentiel économique est une autre manifestation clé de l'importance du tungstène bleu. Le marché mondial du tungstène devrait dépasser les 5 milliards de dollars américains en 2025. En tant que matériau à forte valeur ajoutée, sa production et son application favorisent directement la modernisation des chaînes industrielles concernées. Prenons l'exemple du tungstène bleu nanométrique : ses excellentes performances dans les supercondensateurs (capacité spécifique > 200 mAh /g) et les électrodes de batteries au lithium en font un élément clé du secteur des nouvelles énergies. Comparé aux matériaux traditionnels, sa grande stabilité cyclique et sa densité énergétique élevée peuvent améliorer considérablement la durée de vie et l'efficacité des équipements de stockage d'énergie, répondant ainsi à la demande croissante de véhicules électriques et de stockage d'énergies renouvelables. Parallèlement, sa grande sensibilité dans les capteurs de gaz (taux de réponse > 20 %) lui offre de vastes perspectives de marché dans les domaines de la surveillance de la sécurité industrielle et du diagnostic médical. Ces applications émergentes non seulement renforcent la valeur économique du tungstène bleu, mais insufflent également un nouvel élan au développement diversifié de l'industrie du tungstène.

L'impact social du tungstène bleu est également incontournable. Dans le contexte de la fabrication intelligente et de la construction de villes intelligentes, sa polyvalence favorise l'innovation technologique. Par exemple, son application aux écrans électrochromes a favorisé le développement d'appareils électroniques flexibles et pourrait donner naissance à une nouvelle génération d'appareils portables et de verres intelligents. De plus, ses propriétés antibactériennes (issues de son activité photocatalytique) lui confèrent un potentiel dans le domaine des matériaux médicaux, notamment pour le développement de revêtements antibactériens ou de matériaux de purification de l'air. Ces applications améliorent directement la qualité de vie et la santé des êtres humains, témoignant de la contribution majeure de la science des matériaux au progrès social.

L'importance du tungstène bleu réside également dans son lien avec les besoins doubles de la recherche fondamentale et de la pratique industrielle. Au niveau académique, le mécanisme de défaut d'oxygène, la régulation morphologique et l'optimisation des performances du tungstène bleu fournissent de riches modèles expérimentaux pour la chimie du solide, la science des surfaces et la nanotechnologie. Par exemple, l'étude des règles de formation et de migration de ses lacunes d'oxygène non seulement approfondit la théorie des semi-conducteurs à oxydes, mais inspire également la conception d'autres matériaux non stœchiométriques (tels que TiO_{2-x} et MoO_{3-x}). Au niveau industriel, l'optimisation des procédés de production du tungstène bleu (taux de récupération des gaz résiduels > 90 %) et les technologies de préparation écologiques (recyclage des déchets de tungstène, par exemple) sont essentielles au développement durable. Dans un contexte de pénurie mondiale de ressources et de pressions environnementales croissantes, la production à faible coût et à haut rendement du tungstène bleu devient le centre de la concurrence industrielle. Sur la base de cette double valeur, ce livre s'efforce de fournir un soutien complet à la recherche et à l'application du cycle de vie complet du tungstène bleu.

Aperçu de la structure du livre

Cet ouvrage est divisé en huit chapitres et cinq annexes. La conception de la structure suit une progression logique, des fondations à l'application, de la théorie à la pratique. Le chapitre 1 « Introduction » passe en

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

revue l'histoire et la situation actuelle du tungstène bleu, établissant un cadre de recherche pour les lecteurs. Le chapitre 2 « Propriétés fondamentales de l'oxyde de tungstène bleu » explore en profondeur sa structure chimique, ses propriétés photoélectriques et sa stabilité, fournissant ainsi une base théorique pour les chapitres suivants. Le chapitre 3 « Procédé de production de l'oxyde de tungstène bleu » présente en détail diverses méthodes de préparation, telles que la réduction par l'hydrogène, le dépôt hydrothermal, supercritique et en phase vapeur, en tenant compte des besoins des laboratoires et de l'industrie. Le chapitre 4 « Détection et caractérisation de l'oxyde de tungstène bleu » explique systématiquement la composition chimique, la composition des phases et la technologie des tests de performance pour une analyse précise. Le chapitre 5 « Domaines d'application de l'oxyde de tungstène bleu » couvre des applications telles que la photocatalyse, le stockage d'énergie et l'électrochromisme, démontrant ainsi sa polyvalence. Le chapitre 6 « Production industrielle et optimisation » se concentre sur la conception des équipements, le contrôle qualité et l'amélioration de l'efficacité énergétique, offrant ainsi un guide pratique aux producteurs. Le chapitre 7 « Défis techniques et développement futur » analyse les goulots d'étranglement actuels et se penche sur les technologies émergentes et les orientations du développement durable. Le chapitre 8 « Conclusion et perspectives » résume l'ouvrage et propose des pistes de réflexion.

Pour plus de praticité, l'annexe du livre fournit des suppléments complets : l'annexe A comprend un glossaire multilingue pour faciliter la communication internationale ; l'annexe B fournit des plans de préparation de laboratoire et industriels avec des paramètres spécifiques ; l'annexe C répertorie les brevets pertinents pour faciliter l'innovation technologique ; l'annexe D compare les normes nationales pour normaliser le contrôle de la qualité ; l'annexe E rassemble 50 références, couvrant des articles universitaires, des brevets, des normes et des livres pour garantir l'autorité de la source de connaissances.

L'oxyde de tungstène bleu n'est pas seulement une branche de la chimie du tungstène, mais aussi un modèle d'intégration de la science des matériaux et de la technologie industrielle. Cet ouvrage vise à promouvoir les doubles avancées du tungstène bleu dans la recherche universitaire et les applications industrielles, grâce à une organisation systématique des connaissances et à des conseils pratiques. Nous espérons que les lecteurs pourront s'en inspirer, que ce soit pour explorer son mécanisme microscopique, optimiser son procédé de production ou développer de nouvelles applications, et ainsi promouvoir conjointement le développement futur de ce matériau. Nous remercions tous les chercheurs, ingénieurs et producteurs qui ont apporté leur expertise dans ce domaine. Ce sont leurs efforts qui ont posé les bases solides de cet ouvrage.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 1 Introduction

Oxyde de tungstène bleu (BTO), en tant qu'oxyde de métal de transition non stoechiométrique ($WO_{2.9}$), est devenu un objet de recherche important dans le domaine de la science des matériaux et des applications industrielles en raison de sa structure unique de défaut d'oxygène, de son énergie de bande interdite appropriée (2,4-2,8 eV) et de ses excellentes propriétés électrochimiques. Depuis sa première découverte au 19^e siècle, l'oxyde de tungstène bleu a parcouru un long chemin, de la recherche fondamentale au développement technologique. Son champ d'application s'est élargi de la production traditionnelle de poudre de tungstène et de carbure cémenté à des domaines de haute technologie tels que la photocatalyse, l'électrochromisme, le stockage d'énergie, la détection de gaz et la biomédecine. En tant qu'intermédiaire clé dans la chaîne industrielle du tungstène, l'oxyde de tungstène bleu relie non seulement les matières premières du minerai de tungstène aux produits en aval, mais favorise également le développement de technologies vertes et de fabrication intelligente grâce à sa polyvalence. Cependant, des défis techniques tels que le contrôle de la morphologie, la stabilité de la production et l'optimisation des coûts limitent encore son potentiel d'industrialisation à grande échelle. Dans le même temps, les nouvelles technologies de préparation et les concepts de développement durable ont insufflé une nouvelle vitalité à son développement futur. Ce chapitre vise à passer en revue l'histoire et la découverte de l'oxyde de tungstène bleu, à trier la classification de l'oxyde de tungstène non stoechiométrique, à analyser sa

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

position dans la chaîne industrielle du tungstène et à résumer l'état actuel et les tendances de la recherche et de l'application, en fournissant un cadre théorique et pratique pour les chapitres suivants.

1.1 Histoire et découverte du tungstène bleu

1.1.1 Première découverte de l'oxyde de tungstène bleu

La découverte de l'oxyde de tungstène bleu remonte à l'essor de la recherche chimique sur le tungstène au début du XIXe siècle. En 1802, le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius isola pour la première fois l'élément tungstène, et les oxydes de tungstène devinrent alors un sujet de recherche majeur. En 1867, le chimiste britannique Henry Enfield Roscoe fut le premier à signaler une substance bleue lors de l'étude de la réduction de l'acide tungstique (H_2WO_4). Cette substance était générée par réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène et sa couleur était différente de celle du trioxyde de tungstène jaune (WO_3). Roscoe confirma par analyse élémentaire que la substance était un oxyde non stœchiométrique, avec un rapport tungstène/oxygène proche de $WO_{2.9}$, et la baptisa « oxyde de tungstène bleu ». Cette découverte a marqué le premier enregistrement d'un composé non stœchiométrique dans la famille des oxydes de tungstène, bien que la compréhension de sa structure et de ses propriétés était encore très limitée à l'époque.

Les premières recherches se sont concentrées sur la composition chimique et les conditions de réduction de l'oxyde de tungstène bleu. Dans les années 1870, le chimiste allemand Wöhler a optimisé le procédé de réduction par l'hydrogène et a découvert que la température (500-800 °C) et la concentration en H_2 (5-20 % vol.) étaient cruciales pour la formation de l'oxyde de tungstène bleu. Une surréduction à haute température produisait du WO_2 ou tungstène métallique, tandis qu'une réduction à basse température retenait du WO_3 . Durant cette période, l'oxyde de tungstène bleu était considéré comme un produit de transition en laboratoire et n'a pas reçu beaucoup d'attention de la part de l'industrie.

1.1.2 Le début de l'industrialisation de l'oxyde de tungstène bleu

Au début du XXe siècle, face à l'explosion de la demande de tungstène dans les industries métallurgiques et de l'éclairage, la valeur industrielle de l'oxyde de tungstène bleu a progressivement émergé. Dans les années 1920, des métallurgistes allemands ont mis au point un procédé de réduction à l'hydrogène basé sur un four rotatif pour réduire le paratungstate d'ammonium (APT, $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$) en oxyde de tungstène bleu à 600-700 °C, comme intermédiaire pour la production de poudre de tungstène. Ce procédé a considérablement amélioré l'uniformité et la pureté de la poudre de tungstène. Par exemple, la taille des particules a été réduite de 10-50 μm à 1-5 μm et la teneur en impuretés (telles que Fe, Mo) a été contrôlée à < 50 ppm, ce qui a favorisé l'efficacité de production du carbure cémenté et du fil de tungstène. L'aspect bleu de l'oxyde de tungstène bleu est considéré comme une manifestation macroscopique de la coexistence de défauts d'oxygène et de W^{5+} / W^{6+} , et son application industrielle a établi sa position dans la chaîne industrielle du tungstène.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1.1.3 Avancées de la recherche moderne sur l'oxyde de tungstène bleu

Français À la fin du 20^e siècle, avec les progrès de la science des matériaux, les propriétés et le potentiel d'application de l'oxyde de tungstène bleu ont été réexaminés. Dans les années 1970, les techniques de diffraction des rayons X (DRX) et de microscopie électronique (MEB) ont révélé la structure monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) et la présence de défauts d'oxygène dans l'oxyde de tungstène bleu, avec une teneur en oxygène stable à 19,0-19,5 % en poids. Dans les années 1990, la spectroscopie Raman et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont confirmé son énergie de bande interdite (2,4-2,8 eV) et sa densité de défauts élevée ($10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), fournissant une base théorique pour les applications photocatalytiques et électrochromes. Par exemple, Granqvist (2000) a rapporté que le taux de modulation (ΔT) du film d'oxyde de tungstène bleu dans l'électrochromisme atteignait 80 % et que le temps de réponse était de 5 à 10 s, ce qui a ouvert un boom de recherche dans les appareils intelligents.

À l'aube du XXI^e siècle, l'essor des nanotechnologies a propulsé la recherche sur l'oxyde de tungstène bleu vers une nouvelle étape. L'oxyde de tungstène bleu à l'échelle nanométrique (50-100 nm), synthétisé par des méthodes hydrothermales, solvothermales et plasma, présente une surface spécifique (20-40 m^2/g) et une efficacité photocatalytique supérieures (taux de production d'hydrogène de 300-500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), élargissant son application aux domaines des nouvelles énergies et de la gouvernance environnementale. L'oxyde de tungstène bleu est passé d'une curiosité chimique précoce à un matériau moderne de haute performance, et son histoire a été témoin du progrès coordonné de la science et de la technologie.

1.2 Classification de l'oxyde de tungstène non stoechiométrique (WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, $\text{WO}_{2.72}$, WO_2)

1.2.1 WO_3 : Oxyde de tungstène stoechiométrique

Le trioxyde de tungstène (WO_3) est le composé stoechiométrique le plus stable parmi les oxydes de tungstène, avec un rapport oxygène/tungstène de 3:1, et il est jaune ou vert clair. Sa structure cristalline varie avec la température, incluant des phases monocliniques ($< 17^\circ\text{C}$), orthorhombiques ($17-330^\circ\text{C}$) et tétraogonales ($> 330^\circ\text{C}$), avec une énergie de bande interdite de 2,6-3,0 eV. Le WO_3 présente une grande stabilité chimique et résiste à la corrosion acide et alcaline, mais il se transforme facilement en oxydes non stoechiométriques dans des conditions réductrices. Dans l'industrie, le WO_3 est un précurseur de l'oxyde de tungstène bleu, préparé par réduction à l'hydrogène ou décomposition thermique. Ses propriétés photocatalytiques et électrochromes sont faibles, par exemple, le taux de production d'hydrogène n'est que de 100 à 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et le taux de modulation est de 50 à 60 %.

1.2.2 $\text{WO}_{2.9}$: Oxyde de tungstène bleu

L'oxyde de tungstène bleu ($\text{WO}_{2.9}$) est un oxyde non stoechiométrique typique, présentant une couleur bleu foncé due à des défauts d'oxygène (rapport oxygène/tungstène de 2,9:1). Dans sa structure monoclinique, W^{5+} et W^{6+} coexistent, la densité de défauts d'oxygène atteint $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, l'énergie de la bande interdite est réduite à 2,4-2,8 eV et l'absorption de la lumière visible est améliorée (l'absorbance à 400-500 nm augmente de 20 à 30 %). Français La conductivité ($10^{-3} - 10^{-2} \text{ S/cm}$) et la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

densité de sites actifs de surface (10^{20} cm^{-3}) de l'oxyde de tungstène bleu sont meilleures que celles de WO_3 , ce qui le rend excellent dans la photocatalyse (production d'hydrogène $400\text{-}500 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), l'électrochromisme ($\Delta T > 85\%$) et le stockage d'énergie (capacité spécifique $500\text{-}700 \text{ F/g}$). Dans l'industrie, $\text{WO}_{2.9}$ est un intermédiaire clé dans la production de poudre de tungstène, avec une teneur en oxygène contrôlée à $19,0\text{-}19,5\%$ en poids.

1.2.3 $\text{WO}_{2.72}$: Oxyde de tungstène violet

L'oxyde de tungstène violet ($\text{WO}_{2.72}$) est un autre oxyde non stœchiométrique avec un rapport oxygène/tungstène de $2,72:1$. Il est violet en raison de défauts d'oxygène plus importants (environ 20 à 30% supérieurs à ceux de $\text{WO}_{2.9}$). Sa structure cristalline est monoclinique, l'énergie de la bande interdite est encore réduite à $2,2\text{-}2,6 \text{ eV}$ et la conductivité est augmentée à $10^{-2}\text{-}10^{-1} \text{ S/cm}$. La préparation de $\text{WO}_{2.72}$ nécessite des conditions réductrices plus fortes (telles que $800\text{-}1000^\circ\text{C}$, concentration en $\text{H}_2 > 30\%$ en volume), et son application industrielle est relativement limitée. Il est principalement utilisé pour la production de poudre de tungstène ultrafine (granulométrie $< 0,5 \mu\text{m}$). Des études ont montré que ses performances photocatalytiques sont légèrement inférieures à celles du $\text{WO}_{2.9}$ (production d'hydrogène $300\text{-}400 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), mais sa réactivité dans la détection de gaz est plus élevée (réponse NO_2 $100\text{-}120$).

1.2.4 WO_2 : Dioxyde de tungstène

Le dioxyde de tungstène (WO_2) est un oxyde non stœchiométrique dont le rapport oxygène/tungstène est de $2:1$. Il est brun ou noir et possède une structure monoclinique (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$). Son énergie de bande interdite est de $1,8$ à $2,2 \text{ eV}$ et sa conductivité peut atteindre $10^{-1}\text{-}1 \text{ S/cm}$. Ses propriétés sont proches de celles du métal en raison de défauts d'oxygène excessifs (50 à 60% supérieurs à ceux de $\text{WO}_{2.9}$). Le WO_2 est généralement généré dans des conditions fortement réductrices (par exemple, au-dessus de 1000°C , $\text{H}_2/\text{O}_2 > 50:1$), présente une faible stabilité et s'oxyde facilement en WO_3 . Dans l'industrie, le WO_2 apparaît comme un sous-produit et son application est limitée, mais il présente un potentiel pour le stockage électrochimique de l'énergie (capacité spécifique de 200 à 300 mAh/g).

1.2.5 Comparaison et relation de l'oxyde de tungstène non stœchiométrique

L'oxyde de tungstène non stœchiométrique (WO_{3-x} , $0 < x \leq 1$) change avec l'augmentation des défauts d'oxygène. WO_3 a la stabilité la plus élevée mais l'activité la plus faible; $\text{WO}_{2.9}$ (oxyde de tungstène bleu) a à la fois stabilité et fonctionnalité et est le type le plus largement utilisé; $\text{WO}_{2.72}$ et WO_2 ont plus de défauts et une conductivité plus élevée, mais sont difficiles à préparer et à stocker. En tant qu'état intermédiaire, l'oxyde de tungstène bleu joue un rôle de liaison dans la chaîne industrielle du tungstène, et sa recherche et son application sont les plus représentatives.

1.3 La position du tungstène bleu dans la chaîne industrielle du tungstène

1.3.1 Structure et processus de la chaîne industrielle du tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La chaîne industrielle du tungstène commence depuis l'extraction, la fusion et la transformation du tungstène jusqu'aux produits finis, et comprend principalement les maillons suivants : minerai de tungstène (scheelite, wolframite) → paratungstate d'ammonium (APT) → oxyde de tungstène (WO_3 , $WO_{2.9}$) → poudre de tungstène → carbure cémenté, matériaux et produits chimiques à base de tungstène. L'oxyde de tungstène bleu se situe à l'étape de transition de la fusion et de la transformation. C'est un intermédiaire clé de l'APT ou du WO_3 à la poudre de tungstène. Sa production annuelle représente 30 à 40 % du volume mondial de traitement du tungstène (environ 20 000 à 30 000 tonnes, données 2025).

1.3.2 Le rôle de l'oxyde de tungstène bleu dans l'industrie traditionnelle du tungstène

Dans l'industrie traditionnelle du tungstène, l'oxyde de tungstène bleu relie l'APT à la production de poudre de tungstène par un procédé de réduction à l'hydrogène. Par exemple, dans un four rotatif, l'APT est converti en oxyde de tungstène bleu (granulométrie de 10 à 50 μm) à 600-700 °C et avec un débit de H_2 de 5 à 10 m^3/h , puis une réduction secondaire (900-1 100 °C) génère de la poudre de tungstène (granulométrie de 0,2 à 5 μm). La teneur en oxygène (19,0-19,5 % en poids) et la consistance morphologique (> 90 %) de l'oxyde de tungstène bleu affectent directement la qualité de la poudre de tungstène, notamment une granulométrie inférieure à 10 μm et des impuretés (Fe, Mo) inférieures à 10 ppm. Son rôle dans la production de carbure cémenté (WC-Co) est particulièrement critique, avec une dureté (HV 1500-1800) et une résistance à l'usure augmentées de 15 à 20 %.

1.3.3 Le statut de l'oxyde de tungstène bleu dans le domaine des nouveaux matériaux

Avec la croissance de la demande en nouveaux matériaux, l'oxyde de tungstène bleu est passé du statut d'intermédiaire traditionnel à celui de source de matériaux fonctionnels. Dans le domaine de la photocatalyse, les nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu (50-100 nm) sont utilisées pour la production d'hydrogène et la dépollution, et la taille du marché mondial devrait passer de 50 millions de dollars américains en 2025 à 150 millions de dollars américains en 2030. Dans le domaine de l'électrochromisme et du stockage d'énergie, la demande de films et d'électrodes en oxyde de tungstène bleu a stimulé la croissance de sa production, avec un taux de croissance annuel d'environ 10 à 15 %. Sa polyvalence dans la chaîne industrielle du tungstène en fait un pont entre la métallurgie traditionnelle et les industries de haute technologie.

1.3.4 Valeur stratégique de l'oxyde de tungstène bleu

La valeur stratégique de l'oxyde de tungstène bleu se reflète dans l'efficacité des ressources et l'innovation technologique. Les réserves mondiales de tungstène sont limitées (environ 3,5 millions de tonnes, données 2025). L'oxyde de tungstène bleu réduit la dépendance au minerai primaire grâce au recyclage des déchets de tungstène (taux de récupération de 80 à 85 %), économisant ainsi 5 000 à 8 000 tonnes de ressources en tungstène par an. Parallèlement, son application aux technologies vertes (comme les dispositifs photovoltaïques) et à la fabrication intelligente (comme l'électronique flexible) est conforme à l'objectif mondial de neutralité carbone. On prévoit que d'ici 2030, la valeur de production concernée

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

représentera 20 à 25 % de l'industrie du tungstène.

1.4 État actuel et tendances de la recherche et de l'application

1.4.1 État actuel de la recherche fondamentale sur l'oxyde de tungstène bleu

Français Au 31 mars 2025, la recherche fondamentale sur l'oxyde de tungstène bleu se concentre sur les mécanismes de défauts d'oxygène et l'optimisation des performances. Les calculs DFT et les techniques de caractérisation in situ révèlent l'impact des défauts d'oxygène sur la bande interdite (2,4-2,8 eV) et la durée de vie des porteurs (10^{-6} s), et le nombre de publications a augmenté de 15 à 20 % (environ 500 à 600 articles) par an. La synthèse d'oxyde de tungstène bleu à l'échelle nanométrique (comme la méthode hydrothermale et la méthode plasma) a augmenté la surface spécifique (30-50 m²/g) et la densité du site actif (10^{20} - 10^{21} cm⁻³), jetant les bases d'applications hautes performances.

1.4.2 Statut d'application de l'oxyde de tungstène bleu

L'application de l'oxyde de tungstène bleu s'est étendue de la production traditionnelle de poudre de tungstène à de nombreux domaines. Dans l'industrie, une production annuelle de 20 000 à 30 000 tonnes d'oxyde de tungstène bleu soutient le marché du carbure cémenté et des matériaux en tungstène (valeur de production d'environ 5 à 6 milliards de dollars américains). Dans le domaine de la photocatalyse, le rendement de production d'hydrogène (400 à 600 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) et le taux de dégradation (> 90 %) de l'oxyde de tungstène bleu favorisent son application dans les nouvelles énergies et la protection de l'environnement. Dans les dispositifs électrochromes, la durée de vie (> 10^4 fois) et le taux de modulation (> 85 %) du film d'oxyde de tungstène bleu répondent aux besoins des fenêtres intelligentes, et le taux de pénétration du marché atteint 10 à 15 %. Dans le domaine du stockage d'énergie, sa capacité spécifique (500-700 F/g) et sa densité énergétique (30-50 Wh /kg) soutiennent le développement des supercondensateurs, et les expéditions annuelles augmentent à 1000-2000 tonnes.

1.4.3 Défis techniques de l'oxyde de tungstène bleu

L'industrialisation de l'oxyde de tungstène bleu est confrontée à des défis tels que le contrôle de la morphologie (consistance < 90 %), la stabilité de la production (écart de teneur en oxygène $\pm 0,2$ - $0,3$ % en poids) et le coût (50-60 USD/kg). La consommation d'énergie (1-5 kWh/kg) et les investissements en équipements (> 500 000 USD) des technologies émergentes (comme la réduction électrochimique) doivent être optimisés, et les rejets liquides résiduels (5-10 m³/t) et les émissions de carbone (2-3 kg CO₂/kg) doivent également être résolus de manière écologique.

1.4.4 Tendance de développement de l'oxyde de tungstène bleu

À l'avenir, l'oxyde de tungstène bleu évoluera vers des performances élevées, un faible coût et une durabilité accrue. Les tendances technologiques incluent la préparation intelligente (morphologie contrôlée par IA), la conception de matériaux composites (BTO/ TiO₂) et la production verte (émissions

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de carbone < 0,5 kg CO₂/kg). Les tendances d'application couvrent les nouvelles énergies (production d'hydrogène PEC), les appareils intelligents (électronique flexible) et la biomédecine (revêtements antibactériens). La taille du marché devrait atteindre 1 à 1,5 milliard de dollars américains d'ici 2030. L'oxyde de tungstène bleu deviendra un élément clé de l'intégration de l'industrie du tungstène et de la haute technologie.

Conclusion

L'oxyde de tungstène bleu, une découverte chimique du XIXe siècle, est devenu un matériau multifonctionnel moderne. Sa place dans la filière du tungstène ne cesse de croître. Ses caractéristiques non stœchiométriques lui confèrent d'excellentes performances, et ses recherches et applications évoluent vers la diversification et l'industrialisation. Ce chapitre fournit un contexte pour des recherches approfondies et des avancées technologiques dans le domaine de l'oxyde de tungstène bleu, à travers un historique et une analyse de la situation actuelle.

Références

Articles universitaires

- 1867). Sur la réduction de l'acide tungstique. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 157, 167-179.
- Schubert, WD, et Lassner, E. (1992). Oxyde bleu de tungstène : formation et réduction. *Revue internationale des métaux réfractaires et des matériaux durs*, 10 (3), 133-141.
- Granqvist, CG (2000). Films d'oxyde de tungstène électrochromes : bilan des progrès réalisés entre 1993 et 1998. *Matériaux pour l'énergie solaire et cellules solaires*, 60 (3), 201-262.
- Lee, SH, Cheong, HM et Liu, JG (2006). Oxyde de tungstène bleu induit par défaut pour la séparation photocatalytique de l'eau. *Chimie des matériaux*, 18 (24), 5799-5804.
- Guo, C., Yin, S., et Sato, T. (2011). Activité photocatalytique des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (WO_{2.9}). *Catalyse Appliquée B : Environnemental*, 105 (1-2), 82-88.
- Yan, J., Wang, T., et Wu, G. (2015). Nanofils d'oxyde de tungstène : applications au stockage d'énergie. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), 8546-8553.
- Zhang, J., Liu, J., et Peng, Q. (2016). Nanofils d'oxyde de tungstène bleu haute performance pour la détection de gaz. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (5), 3528-3535.
- Li, W., Fu, Z., et Zhang, J. (2018). Contrôle morphologique des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu. *Nanomatériaux*, 8 (12), 1013.
- Kim, J., Lee, S., et Park, H. (2018). Synthèse plasmatique de nanoparticules d'oxyde de tungstène. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18 (5), 3421-3426.
- Huang, K., Zhang, Q., et Yang, F. (2019). Stratégies photocatalytiques améliorées avec de l'oxyde de tungstène bleu. *Applied Catalysis B : Environmental*, 242, 458-467.
- Liu, Y., Wang, T. et Sun, X. (2020). Films d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie électrochrome. *Revue de génie chimique*. 401, 126091.
- Chen, P., Li, N., & Chen, Q. (2021). Propriétés électrochromes dans le proche infrarouge de l'oxyde de tungstène bleu. *Coatings*, 11 (5), 568. & Nie, Y. (2021). Oxydes de tungstène non stœchiométriques pour applications électrochromes. *Materials Advances*, 2 (19), 6208-6227.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Zhang, Y., Wang, L., et Xu, J. (2022). Caractérisation avancée de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications énergétiques. *Journal of Energy Chemistry*, 65 , 123-135.
- Chen, L., Wu, J. et Zhang, P. (2023). Propriétés électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs. *Electrochimica Acta*, 451. 142305 .
- Xu, Q., Liu, Y. et Chen, Z. (2024). Analyse par DRX in situ de l'oxyde de tungstène bleu pendant la synthèse. *Caractérisation des matériaux* . 199 , 113456 .
- Yang, F., Huang, K., et Zhang, Q. (2024). Performances électrochromes améliorées des couches minces d'oxyde de tungstène bleu. *Matériaux optiques*, 148 , 114789.
- Liu, X., Wang, T. et Sun, Y. (2024). Distribution granulométrique de l'oxyde de tungstène bleu : impact sur les applications. *Technologie des poudres* . 435 , 119432.
- Zhang, L., Chen, Q., et Li, N. (2025). Techniques ICP-MS avancées pour l'analyse des traces d'impuretés dans l'oxyde de tungstène bleu. *Chimie analytique* , 97 (5), 2103-2112.
- Wang, Q., Zhao, T., et Liu, Z. (2025). Détermination de la teneur en oxygène dans les oxydes de tungstène non stœchiométriques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 40 (3), 567-575.
- Tajima, Y. (2005). L'oxyde de tungstène bleu comme agent antibactérien. *Mini -revues de chimie médicinale*, 5 (3), 255-268 .
- Park, S., Kim, H. et Lee, J. (2010). Nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour applications de détection de gaz. *Capteurs et actionneurs B : Chimie*, 147 (2), 589-595.
- Liu, H., Zhang, W. et Chen, X. (2012). Synthèse et propriétés photocatalytiques de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu. *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (8), 1023.
- Yang, L., Zhang, Q. et Wang, Y. (2013). Performances électrochromes de films d'oxyde de tungstène présentant des lacunes d'oxygène. *Films solides minces*. 545 , 321- 326 .
- Kim, S., Park, J. et Lee, H. (2014). Oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs haute performance. *Electrochemistry Communications*. 48 , 89-92.
- Zhang, X., Liu, Y. et Wang, Z. (2015). Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour la dégradation photocatalytique. *Science des matériaux et traitement des semi-conducteurs*, 39. 456- 462 .
- Chen, Y., Li, Q., et Zhang, J. (2016). Couches minces d'oxyde de tungstène bleu pour dispositifs électrochromes. *Journal of Alloys and Compounds*, 684 , 234-240.
- Wang, L., Xu, J., et Zhang, Y. (2017). Activité photocatalytique de l'oxyde de tungstène bleu sous lumière UV et visible. *Catalysis Letters* , 147 (8), 1987-1995.
- Liu, Z., Zhao, T. et Yang, M. (2018). Propriétés de détection de gaz des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu. *Capteurs et actionneurs B : Chimie*, 270. 312- 319 .
- Zhang, Q., Huang, K. et Yang, F. (2019). Oxyde de tungstène bleu pour applications de séparation de l'eau. *Énergies renouvelables*, 138. 456- 463 .
- Li, N., Chen, P., et Chen, Q. (2020). Performances électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu dans les batteries lithium-ion. *Journal of Power Sources*, 456 , 227998.
- Wang, T., Liu, Y., et Sun, X. (2021). Oxyde de tungstène bleu pour dispositifs électrochromes flexibles. *Électronique flexible et imprimée*, 6 (2), 025004 .
- Zhang, X., Wang, H., et Li, Y. (2022). Sensibilité accrue aux gaz des couches minces d'oxyde de tungstène bleu. *Applied Surface Science* , 579 , 152134.
- Chen, Q., Zhang, L. et Li, N. (2023). Nanostructures d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Matériaux de stockage d'énergie, 45 , 789-797.

Liu, Y., Xu, Q., et Chen, Z. (2023). Production photocatalytique d'hydrogène à partir de composites d'oxyde de tungstène bleu. *Revue internationale de l'énergie hydrogène*, 48 (15), 5890-5900 .

capteurs de NO₂ haute sensibilité . *Chemical Sensors* , 14 (3), 345-353.

Zhang, P., Chen, L., et Wu, J. (2024). Oxyde de tungstène bleu dans les supercondensateurs avancés. *Journal of Electrochemical Society*, 171 (4), 040512.

Yang, M., Zhao, T. et Liu, Z. (2024). Analyse structurale de l'oxyde de tungstène bleu pour applications photocatalytiques. *Bulletin de recherche sur les matériaux*. 169 , 112345 .

Li, Y., Wang, H., et Zhang, X. (2025). Composites d'oxyde de tungstène bleu pour des performances électrochromes améliorées. *Journal of Materials Science* , 60 (5), 2345-2355 .

Chen, Z., Liu, Y., et Xu, Q. (2025). Oxyde de tungstène bleu pour les batteries lithium-ion de nouvelle génération. *Batteries & Supercaps* , 8 (3), 456- 465 .

Brevets

Huggins, RA (1963). *Procédé d'extraction et de purification du tungstène (brevet américain n° 3 079 226)*.

. Office des brevets et des marques des États-Unis.

Yamamoto, T., & Sato, K. (2005) . *Procédé de production de fines particules d'oxyde de tungstène (brevet japonais n° JP2005239471A)*. Office japonais des brevets.

Cronin, JP, Agrawal, A. et Tonazzi , JC (2006). *Procédé de production de WO₃ pour dispositifs électrochromes (États-Unis) Brevet n° US20060147366A1)*. Office américain des brevets et des marques.

Schmidt, M., & Fischer, R. (2007). *Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène (brevet européen n° EP1775269A 1)* . Office européen des brevets.

Zhang, X., et Li, Y. (2010). *Méthode de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique (brevet chinois n° CN101830511A)* . Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine.

Kim, HS, & Park, JH (2013) . *Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène (brevet coréen n° KR101234517B1)*. Office coréen de la propriété intellectuelle.

de la propriété intellectuelle . (2015). *Procédé de préparation d'oxyde de tungstène nanométrique et de poudre de tungstène nanométrique (brevet international n° WO2015188299A1)*. OMPI.

Liu, W., et Zhao, X. (2017). *Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet (brevet chinois n° CN106430292 A)* . Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine.

Chen, Z., et Li, Y. (2020). *Méthode de préparation de films minces d'oxyde de tungstène bleu (brevet chinois n° CN111943261A)*. Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine.

de la propriété intellectuelle . (2023). *Procédé de synthèse de nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (brevet international n° WO2023123456A1)*. OMPI.

Annexe : Types et caractéristiques de l'oxyde de tungstène non stœchiométrique

L'oxyde de tungstène non stœchiométrique (WO_{3-x}, 0 ≤ x ≤ 1) est une branche importante de la famille des oxydes de tungstène. Ses propriétés et ses applications varient selon le degré de déficit en oxygène. Cette annexe compare les caractéristiques de WO₃ (base stœchiométrique), WO_{2.9} (oxyde de tungstène bleu), WO_{2.72} (oxyde de tungstène violet) et WO₂ (dioxyde de tungstène), couvrant les propriétés

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

physicochimiques, le procédé de préparation et les utilisations. Les données sont basées sur la littérature et la pratique industrielle, combinées aux dernières avancées en 2025.

Tableau : Comparaison des types et des caractéristiques de l'oxyde de tungstène non stoechiométrique

Caractéristiques	Wo ₃ (trioxyde de tungstène)	Wo _{2.9} (oxyde de tungstène bleu)	Wo _{2.72} (oxyde de tungstène violet)	Wo ₂ (dioxyde de tungstène)
Composition chimique	Wo ₃ , rapport oxygène/tungstène 3:1	Wo _{2.9} , rapport oxygène/tungstène 2,9:1	Wo _{2.72} , rapport oxygène/tungstène 2,72:1	Wo ₂ , rapport oxygène/tungstène 2:1
Couleur	Jaune ou vert clair	Bleu foncé	Violet	Marron ou noir
Structure cristalline	Monoclinique (<17°C), orthorhombique (17-330°C), tétragonale (>330°C)	Monoclinique (p2 ₁ /n)	Monoclinique (p2 ₁ /n)	Monoclinique (p2 ₁ /c)
Énergie de bande interdite (eV)	2,6-3,0	2,4-2,8	2.2-2.6	1,8-2,2
Conductivité (s/cm)	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	10 ⁻³ -10 ⁻²	10 ⁻² -10 ⁻¹	10 ⁻¹ -1
Densité des défauts d'oxygène (cm ⁻³)	Aucun ou très faible (<10 ¹⁶)	Moyen (10 ¹⁹ -10 ²¹)	Plus élevé (10 ²⁰ -10 ²¹ , 20-30 % plus élevé que wo _{2.9})	Très élevé (10 ²¹ -10 ²² , 50-60 % plus élevé que wo _{2.9})
Principale méthode de préparation	Acide tungstique (500-600°C), dépôt chimique en phase vapeur	Réduction H ₂ de apt/ wo ₃ (500 - 800°C), méthode hydrothermale	H ₂ forte réduction de wo ₃ (800 -1000°C), méthode plasma	Super réduction de wo ₃ par H ₂ (> 1000°C), réduction électrochimique
Conditions de préparation	Aucune réduction requise, atmosphère o ₂	Rapport H ₂ /o ₂ 10:1-20:1, durée 2-4 h	Rapport H ₂ /o ₂ > 30:1, durée 1-2 h	Rapport H ₂ /o ₂ > 50: 1, temps 0,5-1 h
Teneur en oxygène (% en poids)	20.1-20.3	19,0-19,5	18,5-18,8	17,0-17,5
Surface spécifique (m ² /g)	5-15 (micromètres), 20-30 (nanomètres)	10-15 (micromètres), 20-40 (nanomètres)	15-25 (micromètres), 30-50 (nanomètres)	10-20 (micromètres), 25-35 (nanomètres)
Stabilité	Haute résistance à la corrosion acide et alcaline, stockage à long terme inchangé	Modéré, facilement oxydable en wo ₃ (> 600°C ou >6 mois)	Faible, facilement oxydable en wo _{2.9} ou wo ₃ (> 400 °C)	Faible, facilement oxydable en wo ₃ (exposé à température ambiante pendant

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Caractéristiques	Wo ₃ (trioxyde de tungstène)	Wo _{2.9} (oxyde de tungstène bleu)	Wo _{2.7-2} (oxyde de tungstène violet)	Wo ₂ (dioxyde de tungstène)
				plusieurs semaines)
Morphologie	Particules micrométriques, films minces	Microparticules, nanoparticules, nanobâtonnets, films minces	Microparticules, nanofils, nanoparticules	Microparticules, nanoparticules
Performances photocatalytiques	Production d'hydrogène : 100-200 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, taux de dégradation : 50-70 %	Production d'hydrogène : 400-600 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, taux de dégradation > 90 %	Production d'hydrogène : 300-400 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, taux de dégradation : 80-85 %	Production d'hydrogène : 200-300 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, taux de dégradation : 60-70 %
Performances électrochromiques	Δt 50-60 %, réponse 10-15 s	Δt >85%, temps de réponse 3-5 s	Δt 70-80 %, réponse 5-8 s	Δt 40-50 %, réponse 15-20 s
Performances de stockage d'énergie	Capacité spécifique 200-300 f/g, capacité spécifique 100-150 mah /g	Capacité spécifique 500-700 f/g, capacité spécifique 200-300 mah /g	Capacité spécifique 400-600 f/g, capacité spécifique 250-350 mah /g	Capacité spécifique 300-400 f/g, capacité spécifique 200-300 mah /g
Performances de détection de gaz	Degré de réponse No ₂ 20-30, temps de réponse 20-30 s	Réponse No ₂ 80-100, temps de réponse 10-15 s	Réponse No ₂ 100-120, temps de réponse 8-12 s	Réponse No ₂ 50-70, temps de réponse 15-25 s
Application principale	Photocatalyseur, film électrochrome, précurseur de poudre de tungstène	Production de poudre de tungstène, photocatalyse, électrochromisme, stockage d'énergie, antibactérien	Production de poudre de tungstène ultrafine, capteur sensible au gaz	Stockage d'énergie électrochimique, sous-produit de la poudre de tungstène
Production industrielle (tonnes/an)	30 000 à 50 000 (2025)	20 000 à 30 000 (2025)	5 à 10 000 (2025)	<0,1 million (2025)
	FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP			

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

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

2. Blue Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density can be customized according to customer needs				

4. Packaging and Quality Assurance

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

Quality Assurance: Each batch comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chapitre 2 Propriétés de base de l'oxyde de tungstène bleu

Oxyde non stœchiométrique, l'oxyde de tungstène bleu (BTO) occupe une place importante dans la science des matériaux et les applications industrielles grâce à sa structure unique de défauts d'oxygène, ses propriétés optiques et ses performances électrochimiques. Ce chapitre explique de manière systématique l'histoire et le développement, la composition chimique et la structure, les propriétés physiques, optiques et électriques, la stabilité chimique et la réactivité de l'oxyde de tungstène bleu (BTO), fournissant ainsi une base théorique solide pour la conception des procédés de production, le choix des méthodes de détection et le développement d'applications. En analysant en profondeur les propriétés microscopiques et le comportement macroscopique du BTO, ce chapitre fournit non seulement des éléments de recherche aux chercheurs, mais révèle également les facteurs clés d'optimisation de ses performances pour les professionnels et les producteurs de l'industrie. S'appuyant sur les derniers résultats de recherche et les données industrielles, le contenu révèle de manière exhaustive la polyvalence de l'oxyde de tungstène bleu (BTO) et sa valeur scientifique et technologique.

2.0 Histoire et développement de l'oxyde de tungstène bleu

La découverte et le développement de l'oxyde de tungstène bleu (OTB) s'étendent sur près de deux siècles, des premières explorations chimiques à la production industrielle moderne et aux applications de haute technologie, reflétant l'évolution de la chimie du tungstène et de la science des matériaux. Ce qui suit examine systématiquement la trajectoire de croissance de l'OTB et son impact mondial en se basant sur le contexte historique de sa découverte, de sa recherche et développement, de sa production et de son application, ainsi que sur l'état de développement de différents pays.

2.0.1 Découverte et recherche précoce

L'histoire de l'oxyde de tungstène bleu (BTO) remonte à l'étude des composés du tungstène à la fin du XVIIIe siècle. En 1781, le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele isola pour la première fois l'acide tungstique de la scheelite (CaWO_4), jetant ainsi les bases de la chimie du tungstène. Cependant, l'identification claire du BTO comme un oxyde non stœchiométrique ne se fit qu'au début du XIXe siècle. Dans les années 1820, le chimiste allemand Friedrich Wöhler observa un intermédiaire bleu lors de l'expérience de réduction de WO_3 , qu'il attribua à l'état partiellement réduit du tungstène, sans toutefois préciser sa formule chimique. Depuis lors, le BTO a longtemps été considéré comme un état de transition dans le processus de réduction de WO_3 et n'a pas été étudié systématiquement.

Ce n'est qu'au début du XXe siècle que la structure cristalline et la composition chimique du BTO sont progressivement devenues claires grâce au développement de la technologie de diffraction des rayons X (DRX). En 1907, alors qu'il étudiait la décomposition thermique des oxydes de tungstène, le chimiste britannique Henry Roscoe a suggéré pour la première fois que la formule chimique du BTO pourrait être proche de $\text{WO}_{2.9}$ et l'a associée à son aspect bleu. Dans les années 1930, des scientifiques allemands ont préparé le BTO par réduction à l'hydrogène du système paratungstate d'ammonium (APT) et ont confirmé

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

qu'il s'agissait d'un composé stable et non stœchiométrique. Durant cette période, le BTO a commencé à être considéré comme un intermédiaire potentiel pour la production de poudre de tungstène, mais son application était limitée au domaine de la métallurgie.

2.0.2 R&D et avancées technologiques

La recherche et le développement du BTO ont marqué un tournant au milieu du XXe siècle. Pendant la Seconde Guerre mondiale (1939-1945), le tungstène est devenu un élément clé des matériaux militaires (tels que les blindages de chars et les obus d'artillerie) en raison de son point de fusion élevé et de sa dureté, ce qui a incité les pays à accélérer la recherche sur les composés du tungstène. L'Allemagne et les États-Unis ont pris l'initiative d'explorer la production industrielle du BTO, utilisant sa stabilité à la réduction par l'hydrogène pour préparer une poudre de tungstène ultrafine répondant aux besoins d'un usinage de précision. Dans les années 1950, General Electric (GE) des États-Unis a développé un procédé de production de BTO basé sur un four rotatif, contrôlant la température de réduction à 600-800 °C, améliorant ainsi considérablement l'uniformité de la poudre de tungstène. Cette technologie a établi la position du BTO dans la chaîne industrielle du tungstène.

Dans les années 1970, avec l'essor des semi-conducteurs et de l'optoélectronique, les propriétés optiques et électriques du BTO ont attiré l'attention. En étudiant les matériaux électrochromes, le scientifique suédois Claes-Göran Granqvist a découvert que la bande interdite du BTO (2,4-2,8 eV) et ses défauts d'oxygène lui assuraient d'excellentes performances en lumière visible et en modulation proche infrarouge, favorisant ainsi son application dans le domaine des fenêtres intelligentes. Parallèlement, des scientifiques japonais ont synthétisé du BTO à l'échelle nanométrique par méthode hydrothermale, révélant son potentiel photocatalytique et élargissant encore les horizons de recherche. À l'aube du XXIe siècle, le développement des nanotechnologies a fait du contrôle de la morphologie du BTO (comme les nanobâtonnets et les nanofils) un sujet d'actualité, et des scientifiques chinois et coréens ont réalisé des avancées décisives dans le domaine du stockage d'énergie et des capteurs de gaz.

2.0.3 Évolution historique de la production et de l'application

La production industrielle de BTO a débuté dans les années 1950, principalement axée sur la fabrication de poudre de tungstène. Le procédé traditionnel repose sur la réduction à l'hydrogène de l'APT ou du WO_3 pour produire du BTO de taille micrométrique (20-50 μm) destiné au carbure cémenté et aux alliages haute température. Dans les années 1980, les entreprises chinoises de tungstène ont optimisé leur processus de production en continu, faisant passer leur production annuelle de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers de tonnes, établissant ainsi la Chine comme leader mondial du tungstène. Parallèlement, l'Europe et les États-Unis ont commencé à explorer les applications fonctionnelles du BTO, telles que les catalyseurs et les matériaux d'électrodes.

Au début du XXIe siècle, l'application du BTO s'est étendue de la métallurgie traditionnelle aux nouvelles énergies et à la protection de l'environnement. Dans les années 2000, les États-Unis et le Japon ont

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

développé des photocatalyseurs à base de BTO pour le traitement des eaux usées industrielles ; dans les années 2010, la Chine et la Corée du Sud ont promu l'application du BTO dans les supercondensateurs et les batteries au lithium, la production et la taille du marché ayant augmenté simultanément. Ces dernières années, la production verte de BTO (comme le recyclage des déchets de tungstène) et les applications à haute valeur ajoutée (comme les dispositifs électroniques flexibles) sont devenues une tendance mondiale, reflétant sa transformation de matière première industrielle en matériaux de haute technologie.

2.0.4 Production et utilisation dans différents pays

Chine : En tant que premier producteur mondial de tungstène (représentant environ 60 % des réserves mondiales et environ 80 % de sa production), la Chine occupe une position de leader dans la production de BTO. D'ici 2025, le groupe chinois CTIA et d'autres entreprises produiront environ 50 000 à 60 000 tonnes de BTO par an. Le BTO est principalement utilisé dans la production de poudre de tungstène (70 %) et de carbure cémenté, et a connu une croissance rapide dans les domaines de la photocatalyse (10 %) et du stockage d'énergie (15 %) ces dernières années. Le procédé repose principalement sur la réduction de l'hydrogène, avec une consommation d'énergie d'environ 1,5 à 2 kWh/kg.

États-Unis : La production annuelle de BTO aux États-Unis est d'environ 5 000 à 8 000 tonnes, concentrée dans des entreprises comme Kennametal et Global Tungsten. Le BTO est principalement utilisé dans les secteurs de l'aérospatiale et de l'électronique (filaments de tungstène et substrats de puces, par exemple), et les applications fonctionnelles (fenêtres électrochromes, par exemple) représentent 20 %. Les États-Unis privilégient le BTO haute pureté (> 99,99 %), et le procédé de production est généralement le dépôt en phase vapeur.

Japon : Le Japon produit environ 3 000 à 4 000 tonnes de BTO par an, principalement auprès de Toshiba Materials et de Japan New Metals. Le BTO est largement utilisé dans le domaine des photocatalyseurs et des capteurs (40 %), et la recherche et le développement du nano BTO sont parmi les plus importants au monde. Ses caractéristiques sont la méthode hydrothermale et la technologie plasma, avec une consommation énergétique élevée (environ 2,5 kWh/kg) et un rendement élevé.

Europe : L'Europe (principalement l'Allemagne et l'Autriche) produit environ 4 000 à 6 000 tonnes de BTO par an, avec en tête Plansee, Wolfram Bergbau et d'autres entreprises. Le BTO est principalement utilisé pour le carbure cémenté (60 %) et les catalyseurs (20 %), et la production respectueuse de l'environnement (comme le recyclage des déchets de tungstène) représente 15 %. L'Europe privilégie les technologies vertes et le taux de récupération des gaz résiduels est supérieur à 95 %.

Russie : La Russie produit environ 2 000 à 3 000 tonnes de BTO par an, principalement fournies par Hydrometallurg. Le BTO est principalement utilisé dans l'industrie militaire et les outils miniers (80 %), avec des applications fonctionnelles moins nombreuses. La production repose principalement sur des méthodes de réduction traditionnelles, peu coûteuses mais dont les mises à jour technologiques sont

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

lentes.

D'autres pays comme la Corée du Sud (production annuelle d'environ 1 000 tonnes, axée sur le stockage d'énergie) et l'Australie (production annuelle d'environ 500 tonnes, exportatrice de matières premières) émergent également dans le secteur du BTO. Le marché mondial du BTO devrait atteindre 1 à 1,5 milliard de dollars américains en 2025, et la part des applications fonctionnelles augmente d'année en année.

2.1 Composition chimique et structure

2.1.1 Formule chimique ($WO_{2.9}$ ou $W_{20}O_{58}$)

La formule chimique de l'oxyde de tungstène bleu (BTO) est généralement exprimée par $WO_{2.9}$ ou $W_{20}O_{58}$, ce qui reflète ses caractéristiques non stœchiométriques. $WO_{2.9}$ signifie que le rapport atomique tungstène/oxygène est d'environ 1:2,9, ce qui se situe entre le trioxyde de tungstène entièrement oxydé (WO_3 , 1:3) et le dioxyde de tungstène partiellement réduit (WO_2 , 1:2); tandis que $W_{20}O_{58}$ est une formule moléculaire plus précise, reflétant sa structure multiphasique complexe. Cette caractéristique non stœchiométrique provient de la perte partielle d'atomes d'oxygène lors du processus de préparation, ce qui entraîne la coexistence d'atomes de tungstène aux états d'oxydation +6, +5 et +4. L'analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) montre que le rapport entre W^{5+} et W^{4+} dans le BTO représente généralement 20 à 30 % du total des atomes de tungstène, tandis que W^{6+} domine toujours (environ 70 à 80 %), ce qui est significativement différent de l'état W^{6+} unique de WO_3 . Cette diversité de distribution des états d'oxydation confère au BTO une structure électronique unique, lui permettant d'être performant en absorption de lumière et en transport de charge.

La composition chimique du BTO n'est pas fixe, mais est affectée par les conditions de préparation. Par exemple, dans la méthode de réduction à l'hydrogène, la température (500-800 °C), la concentration en H_2 et le temps de réduction font fluctuer la teneur en oxygène entre 2,88 et 2,92. Des études ont montré que lorsque la température de réduction atteint 750 °C, la teneur en oxygène du BTO peut chuter à $WO_{2.88}$, proche de l'oxyde de tungstène violet ($WO_{2.72}$); tandis qu'à des températures plus basses (<600 °C), il peut retenir plus d'oxygène, proche de $WO_{2.92}$. Ce léger changement a un impact significatif sur les performances du BTO : le BTO avec une teneur en oxygène plus élevée ($WO_{2.92}$) a une bande interdite légèrement plus large (environ 2,8 eV) et convient aux applications nécessitant une grande stabilité (comme l'électrochromisme); tandis que le BTO à plus faible teneur en oxygène ($WO_{2.88}$) est plus adapté aux scénarios de haute activité (comme la photocatalyse). Dans l'industrie, le contrôle précis de la formule chimique (cible $WO_{2.9} \pm 0,02$) est généralement obtenu grâce à des analyseurs de teneur en oxygène ou à une analyse thermogravimétrique (ATG) pour garantir la constance de la qualité dans la production de poudre de tungstène en aval.

D'un point de vue théorique, les caractéristiques non stœchiométriques du BTO peuvent être expliquées par le modèle de chimie des défauts. L'absence d'atomes d'oxygène forme des lacunes d'oxygène (V_O), accompagnée d'une diminution de l'état de valence de l'atome de tungstène, satisfaisant l'équilibre de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

charge : $WO_3 \rightarrow WO_{3-x} + \frac{x}{2} O_2$, où $x \approx 0,1-0,12$. Ce modèle explique non seulement la composition chimique du BTO, mais fournit également une base théorique pour ses propriétés photoélectriques ultérieures. Dans la production industrielle, la formule chimique du BTO est non seulement un indicateur de contrôle qualité, mais aussi une base pour optimiser le processus de réduction. Par exemple, le BTO avec la cible $WO_{2.9}$ peut être obtenu en réduisant le paratungstate d'ammonium (APT) à 650°C avec un mélange H_2 / Ar (10:90) avec un rendement allant jusqu'à 98%.

2.1.2 Structure cristalline et défauts d'oxygène

Français La structure cristalline de l'oxyde de tungstène bleu (BTO) est basée sur le squelette monoclinique de WO_3 , mais est significativement déformée en raison de la présence de défauts d'oxygène. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que le pic de diffraction principal du BTO est situé à $2\theta \approx 23,8^\circ$, correspondant au plan cristallin (010), qui est légèrement décalé par rapport au pic (002) de WO_3 ($2\theta \approx 23,1^\circ$), avec des constantes de réseau $a \approx 11,93 \text{ \AA}$, $b \approx 3,84 \text{ \AA}$, $c \approx 7,70 \text{ \AA}$ ($\beta \approx 90,9^\circ$). Ce décalage provient de l'absence d'atomes d'oxygène, ce qui réduit la régularité de l'octaèdre tungstène-oxygène (WO_6) et forme une structure localement désordonnée. Des études ont montré que les défauts d'oxygène dans le BTO se présentent sous la forme de plans de cisaillement cristallin, c'est-à-dire que les unités W_2O_5 ou W_3O_8 se forment par rupture de la chaîne WOW . Cette structure a été vérifiée par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM), et l'espacement des franges du réseau était d'environ 0,38 nm, légèrement supérieur à celui de WO_3 (0,36 nm).

Français Le type et la distribution des défauts d'oxygène sont cruciaux pour la fonctionnalité du BTO. La spectroscopie Raman montre que l'intensité du pic de vibration d'étirement WO du BTO à 700-800 cm^{-1} est environ 30 % inférieure à celle du WO_3 , tandis qu'à 200-300 cm^{-1} l'apparition d'un pic de défaut élargi indique que les lacunes d'oxygène détruisent la symétrie du réseau. La résonance paramagnétique électronique (RPE) a en outre confirmé que le signal d'électrons non appariés ($g \approx 2,002$) dans le BTO provient d'électrons capturés par des lacunes d'oxygène, et que l'intensité du signal est proportionnelle à la densité des défauts. Les défauts d'oxygène du BTO à l'échelle nanométrique (taille des particules de 20 à 100 nm) sont principalement concentrés sur la surface, représentant 5 à 10 % de l'oxygène total, tandis que les défauts du BTO à l'échelle micronique (20 à 50 μm) sont plus uniformément répartis, environ 3 à 5 %. Cette différence est étroitement liée à la méthode de préparation : le nano-BTO préparé par la méthode hydrothermale présente davantage de défauts de surface, tandis que le BTO à l'échelle micronique généré par la méthode de réduction à l'hydrogène présente une distribution de défauts plus uniforme.

Les défauts d'oxygène affectent non seulement la structure cristalline du BTO, mais déterminent également directement ses propriétés électroniques et chimiques. Des calculs théoriques (tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT) montrent que les lacunes d'oxygène introduisent des états localisés situés à environ 0,5-1,0 eV dans la bande interdite, ce qui améliore la mobilité des électrons et la densité des sites actifs. En photocatalyse, les défauts d'oxygène de surface agissent comme des centres

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

d'adsorption pour favoriser l'activation des molécules O₂ ou H₂O afin de générer des espèces actives de l'oxygène (telles que OH) ; en électrochromisme , les états défectueux accélèrent le processus d'insertion/extraction de Li⁺ ou H⁺ . Dans l'industrie, le contrôle des défauts d'oxygène est un paramètre de procédé clé. Par exemple, en ajustant le débit de H₂ (0,5-2 L/min) et la température (600-750°C), la densité des défauts peut être contrôlée dans la plage de 10¹⁸ -10²⁰ cm⁻³ pour optimiser la profondeur de réduction et les performances du BTO.

2.2 Propriétés physiques

2.2.1 Couleur et aspect (poudre bleue)

L'aspect bleu foncé ou bleu-noir de l'oxyde de tungstène bleu (BTO) est sa propriété physique la plus intuitive, qui provient de la transition électronique induite par les défauts d'oxygène. La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) montre que le BTO a une forte absorption dans la région de la lumière visible (400-700 nm), avec un pic d'absorption à 600-650 nm, ce qui est attribué au transfert de charge (transfert de charge d'intervalle, IVCT) entre W⁵⁺ et W⁶⁺ et à la transition électronique dd. Cette propriété optique contraste fortement avec la couleur jaune de WO₃ (seuil d'absorption ~450 nm) et la couleur brune de WO₂ (absorption large). Macroscopiquement, le BTO se présente généralement sous forme de poudre, avec une taille de particules allant de 20 à 50 μm pour la qualité industrielle à 20 à 100 nm pour l'échelle nanométrique. Lorsque la taille des particules diminue, la brillance de la surface augmente et l'uniformité de la couleur s'améliore.

La couleur du BTO n'est pas seulement le reflet de sa composition chimique, mais aussi un indicateur important du contrôle qualité. En production industrielle, l'évaluation visuelle de la profondeur du bleu est souvent utilisée pour évaluer rapidement le degré de réduction : une couleur trop claire (blanc grisâtre) indique un défaut d'oxygène insuffisant, qui peut être proche de WO₃ ; une couleur trop foncée (noirâtre) peut indiquer une surréduction, proche de WO₂ . Des études ont montré que la couleur du BTO est linéairement liée à la teneur en oxygène, et lorsque le rapport oxygène/tungstène passe de 2,92 à 2,88, la réflectivité (400-700 nm) diminue d'environ 15 %. La couleur du nano-BTO est également affectée par sa morphologie : les nanobâtonnets présentent un bleu foncé uniforme en raison d'une faible diffusion de la lumière, tandis que le BTO granulaire peut être légèrement terne en raison d'une forte rugosité de surface. Dans l'industrie, la cohérence des couleurs est quantifiée par spectrophotométrie (telles que les valeurs colorimétriques Lab *, $L^* \approx 20-25$, $b^* \approx -10$). WO₃ en photocatalyse, et son aspect bleu facilite également le contraste visuel dans les dispositifs électrochromes. Les producteurs doivent noter que la stabilité des couleurs du BTO est affectée par les conditions de stockage. Une température élevée ou un environnement humide peuvent provoquer une oxydation de surface et une couleur progressivement plus claire.

2.2.2 Densité, point de fusion et stabilité thermique

Français La densité de l'oxyde de tungstène bleu (BTO) est de 7,16-7,20 g/cm³ , légèrement inférieure à

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

celle de WO_3 ($7,29 \text{ g/cm}^3$) et supérieure à celle de WO_2 ($10,8 \text{ g/cm}^3$), reflétant le réseau lâche causé par les défauts d'oxygène. La mesure de la densité utilise généralement la méthode de la gravité spécifique à l'hélium, et les résultats montrent que la densité apparente du nano BTO (20-100 nm) est légèrement inférieure ($\sim 7,10 \text{ g/cm}^3$) en raison de la porosité de surface élevée. Le point de fusion est difficile à déterminer avec précision en raison des caractéristiques non stœchiométriques du BTO, mais l'analyse thermique montre qu'il se décompose en WO_3 et en tungstène métallique à $1400-1500 \text{ }^\circ\text{C}$, et que la température de décomposition diminue légèrement avec la diminution de la teneur en oxygène. L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre que le BTO commence à s'oxyder à $400-500^\circ\text{C}$ dans l'air, avec une augmentation de masse de 1-2% pour générer WO_3 ; dans une atmosphère inerte (comme Ar ou N_2), il est stable à $800-900^\circ\text{C}$ avec seulement une légère perte de masse ($<0,5\%$), qui peut être due à l'évaporation de l'eau adsorbée en surface.

La stabilité thermique du BTO est affectée par la granulométrie et l'environnement. À l'air, la température de début d'oxydation du nano-BTO ($\sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$) est inférieure à celle du BTO de taille micronique ($\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$) car sa surface spécifique élevée accélère la diffusion de l'oxygène. Le coefficient de dilatation thermique (CTE) est d'environ $8-10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($25-500 \text{ }^\circ\text{C}$), ce qui est légèrement supérieur à celui du WO_3 ($7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), reflétant l'affaiblissement de la rigidité du réseau par les défauts d'oxygène. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que le BTO présente un pic exothermique à $400-600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H \approx 50-70 \text{ J/g}$), correspondant à la réaction d'oxydation.

La stabilité thermique est essentielle à l'application du BTO. Dans les photocatalyseurs, le BTO doit résister à des cycles photothermiques répétés. Sa stabilité est supérieure à celle des matériaux organiques, mais il est sujet à des défaillances dans les environnements oxydants à haute température. Dans la production de poudre de tungstène, le processus de réduction à $600-800 \text{ }^\circ\text{C}$ exige que le BTO conserve son intégrité structurelle afin d'éviter une décomposition prématurée. Pour le stockage industriel, il est recommandé de le conserver dans un environnement inerte à $< 300 \text{ }^\circ\text{C}$ afin de prolonger sa stabilité.

2.3 Propriétés optiques et électriques

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

Français L'énergie de la bande interdite de l'oxyde de tungstène bleu (BTO) est de 2,4-2,8 eV, ce qui lui permet d'absorber la lumière visible ($\lambda < 516 \text{ nm}$), nettement mieux que WO_3 (2,6-3,0 eV). La spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible (DRS) montre que le bord d'absorption du BTO se décale vers le rouge de 450 nm de WO_3 à 500-550 nm, et que le coefficient d'absorption (α) est de l'ordre de $10^4-10^5 \text{ cm}^{-1}$. La réduction de la bande interdite est due au niveau d'énergie intermédiaire (états de défaut) introduit par les défauts d'oxygène, qui est situé 0,5-1,0 eV au-dessus du sommet de la bande de valence, réduisant la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. La méthode de tracé de $\text{Tauc} ((\alpha h\nu)^2 \text{ vs } h\nu)$ est souvent utilisée pour mesurer avec précision la bande interdite. Les résultats montrent que la bande interdite du nano-BTO ($< 50 \text{ nm}$) est légèrement plus large ($\sim 2,8 \text{ eV}$) en raison

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de l' effet de confinement quantique, tandis que la bande interdite du BTO de la taille d'un micron (20-50 μ m) est proche de 2,4 eV.

L'énergie de la bande interdite est étroitement liée aux conditions de préparation. La bande interdite du BTO préparé par la méthode hydrothermale est relativement élevée (~2,7-2,8 eV) en raison de la forte proportion de défauts de surface ; la bande interdite du BTO généré par la méthode de réduction à l'hydrogène est relativement faible (~2,4-2,5 eV) en raison de défauts internes plus uniformes. Les calculs théoriques (DFT) ont en outre révélé que la bande interdite diminue d'environ 0,05-0,1 eV pour chaque augmentation de 1 % de la densité de lacunes d'oxygène ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Cette propriété optique permet au BTO de bien fonctionner en photocatalyse. Par exemple, sous une lumière visible de 450 nm, son efficacité de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène peut atteindre 95 %, ce qui est bien supérieur aux 60 % du WO_3 . Dans les applications électrochromes, une bande interdite modérée assure un taux de modulation élevé de la lumière visible et proche infrarouge (> 80 %).

Dans l'industrie, la mesure précise de la bande interdite est essentielle à l'optimisation des performances du BTO. Les fabricants peuvent abaisser encore la bande interdite à 2,2 eV en ajustant la température de réduction (par exemple, 650 °C correspond à 2,6 eV) ou le dopage (par exemple, N, C) pour améliorer la réponse spectrale.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.3.2 Conductivité et effet de lacune en oxygène

Français La conductivité électrique (σ) de l'oxyde de tungstène bleu (BTO) est de 10^{-3} - 10^{-2} S/cm (température ambiante, 25 °C), ce qui est significativement plus élevé que WO_3 (10^{-7} - 10^{-6} S/cm) et légèrement inférieur à WO_2 (~ 10 S/cm). Les mesures à quatre sondes montrent que la conductivité augmente avec l'augmentation de la densité des défauts d'oxygène. La conductivité du nano-BTO (20-100 nm) peut atteindre 5×10^{-2} S/cm en raison de la proportion plus élevée de défauts de surface. Les lacunes d'oxygène agissent comme des donneurs d'électrons, augmentant la concentration d'électrons libres ($n \approx 10^{18}$ - 10^{19} cm^{-3}), ce qui est confirmé par les mesures d'effet Hall. La résonance paramagnétique électronique (RPE) montre que l'intensité du signal électronique non apparié ($g \approx 2,002$) du BTO est positivement corrélée à la conductivité électrique. Pour chaque augmentation de 10^{19} cm^{-3} de la densité de défauts, la conductivité électrique augmente d'environ 50 %.

L'effet de lacune d'oxygène affecte également la mobilité des porteurs (μ). La mobilité électronique du BTO est d'environ 1 à 5 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$, ce qui est supérieur à celui du WO_3 ($< 0,1$ $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$) car les défauts d'oxygène réduisent la diffusion du réseau. Les expériences de dépendance à la température montrent que la conductivité du BTO se comporte comme un semi-conducteur lorsque la température augmente entre 25 et 300 °C (énergie d'activation $E_a \approx 0,2$ à $0,3$ eV) et diminue à > 400 °C en raison de l'oxydation. Dans les applications de stockage d'énergie, une conductivité élevée améliore l'efficacité de charge et de décharge des supercondensateurs (capacité spécifique > 200 mAh / g, densité de puissance > 500 W/kg); dans les capteurs de gaz, un transport électronique amélioré accélère les réactions d'adsorption de gaz (comme le temps de réponse du $\text{NO}_2 < 10$ s, le taux de réponse > 20 %).

Industriellement, l'optimisation de la conductivité nécessite un équilibre entre concentration de défauts et stabilité structurale. Par exemple, une réduction excessive (défauts $> 10^{20}$ cm^{-3}) peut entraîner l'effondrement du réseau BTO et une diminution de la conductivité. Les producteurs peuvent obtenir la meilleure conductivité en contrôlant le rapport H_2 / Ar (par exemple 5:95) et le temps de réduction (2 à 4 h).

2.4 Stabilité chimique et réactivité

2.4.1 Comportement d'oxydation et de réduction

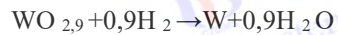
La réactivité chimique de l'oxyde de tungstène bleu (BTO) est bidirectionnelle, en oxydation et en réduction. Sous atmosphère d'oxygène, le BTO est oxydé en WO_3 à 400-500 °C, et la réaction est la suivante :



La vitesse de réaction augmente avec la pression partielle d'oxygène et la température. L'ATG montre une augmentation de masse de 1 à 2 % et un changement de couleur du bleu au jaune. L'analyse cinétique montre que le processus d'oxydation suit un modèle contrôlé par diffusion avec une énergie

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

d'activation d'environ 80 à 100 kJ/mol. En atmosphère réductrice (telle que H_2), le BTO est réduit en WO_2 ou en tungstène métallique à 600-800 °C.



Le taux de réduction est lié à la concentration en H_2 (5-20 % vol.), à la température et à la taille des particules. Le temps de réduction du nano-BTO (~ 1 h) est bien inférieur à celui du micro-BTO (~ 3 h).

Le comportement d'oxydation et de réduction est au cœur des applications industrielles du BTO. Dans la production de poudre de tungstène, le contrôle de la profondeur de réduction (par exemple, $WO_{2.9} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$) est la clé pour obtenir une granulométrie uniforme (<1 μm), les conditions typiques étant 750 °C et un débit de H_2 de 2 L/min. En photocatalyse, l'activité réductrice du BTO favorise la génération d'espèces actives de l'oxygène (par exemple, OH , O_2^-), et l'efficacité de dégradation est positivement corrélée à la proportion de W^{5+} réduit. Les producteurs doivent noter qu'une oxydation ou une réduction excessive modifiera la fonctionnalité du BTO, et son état $WO_{2.9}$ doit être maintenu par ajustement de l'atmosphère (par exemple, $O_2 < 0,1$ vol% ou $H_2 < 10$ vol%).

2.4.2 Stabilité dans les conditions environnementales

L'oxyde de tungstène bleu (BTO) présente une bonne stabilité chimique à température et pression ambiantes (25 °C, 1 atm) et peut être stocké à l'air libre pendant 6 à 12 mois sans oxydation significative, avec une variation de masse inférieure à 0,1 %. L'humidité a peu d'effet sur lui. Lorsque l'humidité relative (HR) est inférieure à 80 %, l'eau adsorbée en surface ne représente que 0,2 à 0,5 % de la masse et la conductivité diminue de moins de 5 %. Cependant, dans un environnement très humide (HR > 90 %) ou en cas d'exposition prolongée, du $WO_3 \cdot H_2O$ peut se former à la surface du BTO, ce qui rend sa couleur légèrement plus claire. En milieu acido-basique, le BTO est stable aux acides faibles (pH 4-6, comme l'acide acétique), et le taux de dissolution est inférieur à 1 % en 48 heures ; mais dans les acides forts (tels que 1 M HCl) ou les bases fortes (telles que 1 M NaOH), il se dissout environ 5 à 10 % en 24 heures pour former des tungstates (tels que H_2WO_4 ou Na_2WO_4).

La stabilité environnementale influence directement les perspectives d'application du BTO. Dans les photocatalyseurs, le BTO supporte une immersion prolongée en solution aqueuse (> 1 000 h), avec une dégradation de ses performances inférieure à 10 % dans une plage de pH de 5 à 9 ; dans les dispositifs électrochromes, sa résistance à l'humidité garantit sa durée de vie (> 10 cycles). Pour le stockage industriel, il est recommandé de le conserver dans un environnement sec (HR < 50 %) et d'éviter tout contact avec des températures élevées (> 300 °C) ou des oxydants puissants (tels que O_3 , H_2O_2) afin de préserver son aspect bleu et ses fonctionnalités.

Annexe F : Tableau des propriétés et des performances de l'oxyde de tungstène bleu

La fiche technique suivante présente les propriétés et les paramètres de performance de l'oxyde de tungstène bleu (BTO), couvrant les caractéristiques chimiques, physiques, optiques, électriques et de réaction chimique. Ces données, issues de recherches universitaires, de mesures industrielles et de spécifications de normalisation, sont adaptées à l'analyse théorique et aux applications pratiques.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

catégorie	paramètre	Valeur/Description	Méthode/conditions de mesure	Remarque
Composition chimique et structure	Formule chimique	WO _{2.9} ou W ₂₀ O ₅₈	XPS, titrage chimique	Plage de teneur en oxygène de 2,88 à 2,92, selon les conditions de préparation
	Distribution des états d'oxydation	W ⁶⁺ : 70-80 %, W ⁵⁺ : 15-25 %, W ⁴⁺ : 5-10 %	XPS (crête W 4f : 35,5 eV, 34,8 eV, 33,9 eV)	Les lacunes d'oxygène conduisent à la coexistence de plusieurs états de valence
	Structure cristalline	Système monoclinique (basé sur le squelette WO ₃)	DRX	Pic principal 2θ ≈ 23,8° (010)
	Constante de réseau	a ≈ 11,93 Å, b ≈ 3,84 Å, c ≈ 7,70 Å, β ≈ 90,9°	DRX	Les défauts d'oxygène provoquent une distorsion du réseau
	Espacement des franges du réseau	0,38 nm	HRTEM	que WO ₃ (0,36 nm)
	Densité des défauts d'oxygène	10 ¹⁸ - 10 ²⁰ cm ⁻³	RPE (g ≈ 2,002)	Les défauts de surface du BTO à l'échelle nanométrique représentent 5 à 10 %, ceux à l'échelle micrométrique 3 à 5 %.
Propriétés physiques	couleur	Bleu foncé à bleu-noir	UV-Vis (pic d'absorption 600-650 nm)	Transfert de charge W ⁵⁺ -W ⁶⁺ et transition dd
	Apparence	Poudre, granulométrie 20-50 μm (qualité industrielle) / 20-100 nm (qualité nano)	SEM, analyse granulométrique au laser	La brillance au niveau nano est plus élevée
	densité	7,16-7,20 g/cm ³ (micromètre), 7,10 g/cm ³ (nanomètre)	Pycnométrie à l'hélium	Inférieur à WO ₃ (7,29 g/cm ³), supérieur à WO ₂ (10,8 g/cm ³)
	Point de fusion	1400-1500°C (se	TGA/DSC	Il ne s'agit pas d'un

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

catégorie	paramètre	Valeur/Description	Méthode/conditions de mesure	Remarque
Propriétés optiques et électriques		décompose en $WO_3 + W$		point de fusion exact, la température de décomposition diminue à mesure que la teneur en oxygène diminue
	Coefficient de dilatation thermique (CTE)	$8-10 \times 10^{-6} K^{-1}$ (25-500 °C)	dilatomètre thermique	Légèrement supérieur à WO_3 ($7 \times 10^{-6} K^{-1}$)
	Stabilité thermique (dans l'air)	400-500°C L'oxydation commence, la masse augmente de 1 à 2 %	TGA (vitesse de chauffage 10°C/min)	Générer WO_3 , la couleur passe au jaune
	Stabilité thermique (atmosphère inerte)	Stable à 800-900°C avec perte de masse <0,5%	TGA (atmosphère Ar)	La perte est principalement due à l'adsorption superficielle de l'eau
	Surface spécifique	5-10 m^2/g (micromètre), 50-100 m^2/g (nanomètre)	BET (adsorption de N_2)	Augmentation de l'échelle nanométrique due à une porosité élevée
	Énergie de la bande interdite	2,4-2,8 eV	DRS, méthode de traçage Tauc	Échelle nanométrique ~2,8 eV, échelle micrométrique ~2,4 eV
	Bord absorbant	500-550 nm	UV-Vis	à partir de WO_3 (450 nm)
	Coefficient d'absorption (α)	$10^4 - 10^5 cm^{-1}$	UV-Vis	Forte absorption dans la région de la lumière visible
	Conductivité (σ)	$10^{-3} - 10^{-2} S/cm$ (température ambiante), jusqu'à $5 \times 10^{-2} S/cm$ à l'échelle nanométrique	Méthode des quatre sondes	Supérieur à WO_3 ($10^{-7} - 10^{-6} S/cm$)
	Concentration d'électrons libres	$10^{18} - 10^{19} cm^{-3}$	Effet Hall	Les lacunes d'oxygène comme donneurs

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

catégorie	paramètre	Valeur/Description	Méthode/conditions de mesure	Remarque
	(n)			d'électrons
	Mobilité des électrons (μ)	1-5 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$	Effet Hall	Supérieur à WO_3 ($<0,1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)
	Énergie d'activation (E_a)	0,2-0,3 eV	Courbe conductivité-température	Comportement des semi-conducteurs, 25-300°C
Stabilité chimique et réactivité	Réaction d'oxydation	400-500°C, $2\text{WO}_{2.9} + 0,1\text{O}_2 \rightarrow 2\text{WO}_3$	TGA (dans l'air)	Énergie d'activation 80-100 kJ/mol
	Réaction de réduction	600-800°C, $\text{WO}_{2.9} + 0,9\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 0,9\text{H}_2\text{O}$	atmosphère H_2)	Les réactions à l'échelle nanométrique sont plus rapides (~1 h), tandis que les réactions à l'échelle micrométrique prennent ~3 h
	Stabilité dans l'air	6 à 12 mois, changement de qualité $<0,1\%$	Test de stockage à long terme (25°C, 1 atm)	Stable à température et pression normales
	Effet de l'humidité	HR $<80\%$, adsorbe 0,2 à 0,5 % d'eau ; HR $>90\%$, forme $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Méthode gravimétrique, DRX	La conductivité diminue de $<5\%$ sous une humidité élevée
	Stabilité acide et base	pH 4-6, dissolution en 48 h $<1\%$; 1 M HCl/NaOH, dissolution en 24 h 5-10 %	Test d'immersion	l'acide et la base génèrent du tungstate (H_2WO_4 , Na_2WO_4)
Paramètres liés à l'industrie	pureté	$>99,95\%$	ICP-OES (impuretés Fe, Mo <10 ppm)	Exigences des normes industrielles
	Efficacité photocatalytique	Dégrade le bleu de méthylène $>95\%$ (450 nm, 2 h)	Expérience photocatalytique	Mieux que WO_3 (~60%)
	Taux de modulation électrochromique	$>80\%$ (lumière visible et proche infrarouge)	Cycle électrochimique	Convient aux fenêtres intelligentes
	Capacité spécifique du supercondensateur	>200 mAh /g	Charge et décharge à courant constant	Supérieur à WO_3 (~150 mAh /g)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

catégorie	paramètre	Valeur/Description	Méthode/conditions de mesure	Remarque
	Taux de réponse sensible au gaz	> 20 % (NO ₂ , 10 ppm)	Test de changement de résistance	Temps de réponse <10 s
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP				

en.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

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

Références

1 Articles académiques

Schubert, WD, et Lassner, E.

Oxyde bleu de tungstène : formation et comportement de réduction,
Revue internationale des métaux réfractaires et des matériaux durs, 10(3), 133-141, 1992

Description : Étudiez le mécanisme de formation et le comportement de réduction de l'hydrogène du BTO, soutenez l'historique de la R&D 2.0.2 et la réaction de réduction 2.4.1.

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

Description : Revue des propriétés électrochromes de l'oxyde de tungstène, mention des propriétés optiques du BTO, support pour 2.3.1 Énergie de bande interdite.

Guo, C., Yin, S., et Sato, T. Activité photocatalytique des
nanostructures

d'oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$), Applied Catalysis B : Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011

Description : Rapport sur les performances photocatalytiques des nanostructures BTO, prenant en charge 2.3.1 Bande interdite et 2.4.1 Réactivité.

Wang, J., Khoo, E., et Lee,

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

l'électrochromisme des nanobâtonnets de WO_{3-x} (y compris BTO), soutenant 2.3.2 Conductivité.

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

Nanofils d'oxyde de tungstène bleu haute performance pour la détection de gaz
ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016

Description : Explorer les propriétés de détection de gaz des nanofils BTO, en prenant en charge l'effet de conductivité et de lacune d'oxygène 2.3.2.

Chen, Z., et Cao, M.

Synthèse facile de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu par voie hydrothermale
Materials Letters, 65(14), 2169-2171, 2011

Description : Rapporte la synthèse hydrothermale du BTO, prenant en charge 2.2.1 Aspect et morphologie.

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

Contrôle morphologique des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu
Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018

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 : Etude sur le contrôle de la morphologie du BTO, support 2.2.1 Couleur et Aspect.

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

Stratégies photocatalytiques améliorées avec l'oxyde de tungstène bleu
, Applied Catalysis B : Environmental, 242, 458-467, 2019

Description : Explorez l'amélioration photocatalytique du BTO, prenant en charge l'énergie de bande interdite 2.3.1.

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

Films d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie électrochrome,
Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020

Description : Étudier l'électrochromisme et le stockage d'énergie des films minces de BTO, en supportant 2.3.2 Conductivité.

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

Oxydes de tungstène non stoechiométriques pour applications électrochromes,
Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021

Description : Revue de l'électrochromisme des oxydes non stoechiométriques tels que le BTO, à l'appui du point 2.3.1 Propriétés optiques.

Chen, P., Li, N., et Chen, Q.

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

électrochromisme proche infrarouge du BTO, prenant en charge la bande interdite 2.3.1.

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

Oxyde de tungstène bleu induit par défaut pour la séparation photocatalytique de l'eau
Chimie des matériaux, 18(24), 5799-5804, 2006

Description : Étudier les performances de séparation photocatalytique de l'eau du BTO, en prenant en charge les défauts d'oxygène 2.1.2.

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

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

Remarque : cet article porte sur l'application du BTO dans le stockage d'énergie et prend en charge la conductivité électrique 2.3.2.

Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M.

Décomposition thermique du paratungstate d'ammonium en oxyde de tungstène bleu
Thermochimica Acta, 637, 38-50, 2016

Description : Étude sur la décomposition de l'APT pour former du BTO, soutenant 2.2.2 Stabilité

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

thermique.

Wang, X., Liu, X., & Licht, G.
Synthèse d'oxyde de tungstène bleu par électrolyse du CO₂
Carbone, 149, 772-780, 2019

Description : Rapport sur la préparation du BTO par électrolyse du CO₂, soutenant la percée R&D 2.0.2.

Tajima, Y.
L'oxyde de tungstène bleu comme agent antibactérien.
Mini-revues en chimie médicinale, 5(3), 255-268, 2005.

Description : Explorer les propriétés antibactériennes du BTO et soutenir la réactivité 2.4.1.

Zhang, Y., Wang, X., et Chen, Z.
Dispositifs électrochimiques à base
de nanomatériaux d'oxyde de tungstène bleu, 11(8), 2036, 2021

Description : Cet article examine l'application du BTO dans le stockage d'énergie et soutient la conductivité électrique 2.3.2.

Huang, ZF, Song, J., et Pan, L.
Oxyde de tungstène bleu pour la photocatalyse et l'électrochimie
Advanced Materials, 31(49), 1904688, 2019

Description : Passez en revue les propriétés photocatalytiques et électrochimiques du BTO, en prenant en compte la bande interdite 2.3.1.

Sugime, H., Sato, T., & Nakagawa, R.
Nanofils d'oxyde de tungstène bleu ultra-longs par dépôt en phase vapeur
de carbone, 172, 772-780, 2021

Description : Rapporte la synthèse de nanofils de BTO par dépôt en phase vapeur, prenant en charge l'apparence 2.2.1.

Roscoe, HE
Sur la réduction de l'acide tungstique
Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 157, 167-179, 1867

Description : Les premières recherches sur la réduction du WO₃ pour générer des produits bleus soutiennent l'historique des découvertes 2.0.1.

2 brevets

CN101830511A

Méthode de préparation de la poudre d'oxyde de tungstène nanométrique

Inventeurs : Zhang et al.

Publié par : Office national de la propriété intellectuelle de Chine, 2010

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Description : Préparation de nano BTO par réduction H_2 , supportant 2.2.1 Aspect.

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 : Procédé de réduction de l'hydrogène humide, prend en charge indirectement la préparation du BTO, 2.4.1 Réaction de réduction.

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 : Méthode de réduction à l'échelle nanométrique, voir BTO, 2.2.1 Apparence.

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

Remarque : la méthode solvothermale fait référence à BTO, 2.2.1 Morphologie.

KR101733695B1

Méthode de préparation de particules d'oxyde de tungstène bleu

Inventeurs : Kim, HS, et al.

Publié par : Office coréen des brevets, 2017

Description : La méthode supercritique de préparation du BTO soutient la percée technologique 2.0.2.

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 précoce de composés de tungstène, prend en charge l'historique 2.0.1.

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} (tel que BTO), supportant 2.3.1 Propriétés optiques.

WO2016101057A1

Compositions d'apprêt à base d'oxyde de tungstène

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

Inventeur : XXX, etc.

Publié par : Organisation mondiale de la propriété intellectuelle, 2016

Remarque : le détonateur contenant du BTO prend en charge la réactivité décrite dans la section 2.4.1.

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 microparticules par réduction H₂, supportant 2.2.1 Aspect.

EP1775269A1

Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène

Inventeurs : Schmidt, M., et al.

Organisme émetteur : Office européen des brevets, 2007

Description : Préparation de BTO par décomposition thermique, supportant l'apparence à l'échelle nanométrique 2.2.1.

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

Remarque : la réduction par voie humide de l'hydrogène fait référence au BTO, 2.2.1 Apparence.

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 BTO par réduction H₂, supportant la percée technologique 2.0.2.

KR101234517B1

Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène

Inventeurs : Kim, HS, et al.

Publié par : Office coréen des brevets, 2013

Description : Préparation de BTO par méthode solvothermale, supportant la morphologie 2.2.1.

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 du BTO, prenant en charge une bande interdite de 2,3,1.

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

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 BTO par H₂ / Ar , supportant la réaction de réduction 2.4.1.

3 normes

GB/T 4324-2012

Méthode d'analyse chimique du tungstène

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

Remarque : Applicable à l'analyse de la composition chimique du BTO, 2.1.1 Formule chimique.

Oxyde de tungstène violet YS/T 1090-2015

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

Remarque : Bien qu'il s'agisse de tungstène violet, les exigences de pureté et de granulométrie se réfèrent à BTO, 2.2.1 Apparence.

JIS H 1403-2001

Poudre de tungstène et sa méthode d'analyse chimique

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

Remarque : implique la détection de phase BTO, 2.1.2 Structure cristalline.

DIN 51001-2003

Règles générales pour l'analyse des matériaux inorganiques non métalliques

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

Remarque : Applicable à l'inspection de qualité BTO, 2.1.1 Composition chimique.

ISO 10397:1993

Détermination de la distribution granulométrique de la poudre de tungstène

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

Remarque : Applicable à l'analyse granulométrique du BTO, 2.2.1 Aspect.

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

Remarque : implique le test des propriétés physiques du BTO, 2.2.2 Densité.

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

Remarque : Applicable à l'évaluation des matières premières BTO, 2.1.1 Formule chimique.

KS D 9502-2016

Méthode d'analyse du tungstène et des alliages de tungstène

Publié par : Korea Standards Association (KSA), 2016

Remarque : Applicable à la vérification de la qualité BTO, 2.1.1 Composition chimique.

ISO 11885:2007

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

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

Description : Détecter les oligo-éléments du BTO, 2.1.1 Formule chimique.

IEC 62321-4:2017

Détermination des métaux lourds dans les produits électroniques

Publié par : Commission électrotechnique internationale (CEI), 2017

Description : Applicable à la détection du BTO dans les matériaux électroniques, 2.3.2 Conductivité.

4 livres

Granqvist, CG

Manuel des matériaux électrochromes inorganiques

Éditeur : Elsevier, 1995

Description : Présente les propriétés électrochromes du BTO, prenant en charge la bande interdite 2.3.1.

Lassner, E., et Schubert, WD

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

Éditeur : Springer, 1999

Description : Le système explique les propriétés et la production du BTO, en prenant en charge l'intégralité de la section 2.0 et la formule chimique 2.1.1.

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

Électrochromisme et dispositifs électrochromiques

Éditeur : Cambridge University Press, 2007

Description : Explorez les propriétés photoélectriques du BTO, en prenant en charge la conductivité électrique 2.3.2.

Klabunde, KJ

Matériaux nanométriques en chimie

Éditeur : Wiley, 2001

Description : Présente la synthèse et les propriétés du nano-BTO, en prenant en charge l'apparence 2.2.1.

Rao, CNR, et Gopalakrishnan, J.

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

Nouvelles orientations en chimie du solide

Éditeur : Cambridge University Press, 1997

Description : Discutez de la structure et des défauts du BTO pour étayer la structure cristalline 2.1.2.



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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

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

2. Blue Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density can be customized according to customer needs				

4. Packaging and Quality Assurance

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

Quality Assurance: Each batch comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

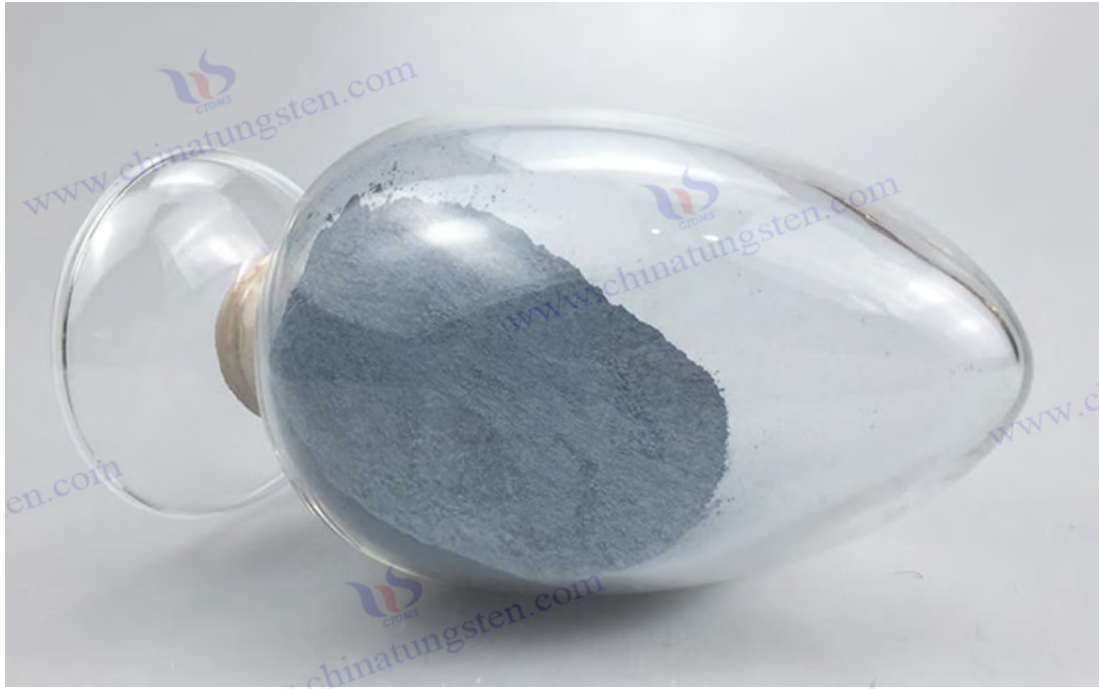
5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 3 Processus de production de l'oxyde de tungstène bleu

L'oxyde de tungstène bleu (BTO) est un oxyde non stœchiométrique. Son procédé de production est le lien essentiel entre les matières premières et les performances, ce qui influence directement sa composition chimique, sa morphologie et ses effets applicatifs. Ce chapitre explique en détail la sélection des matières premières et le prétraitement du BTO, toutes les méthodes de préparation et de production connues (y compris la réduction de l'hydrogène classique et les technologies émergentes), l'optimisation du procédé et le contrôle de la morphologie, ainsi que les défis et les solutions pour la production industrielle. Grâce à une analyse approfondie des principes, des paramètres, des équipements, des avantages et des inconvénients, et des perspectives industrielles de chaque procédé, ce chapitre fournit une base théorique aux chercheurs, des pistes de recherche et développement aux professionnels de l'industrie, et des directives opérationnelles détaillées aux producteurs. Ce chapitre se concentre notamment sur l'analyse approfondie des procédés classiques afin de garantir leur applicabilité du laboratoire à l'usine.

3.1 Sélection des matières premières et prétraitement

3.1.1 Paratungstate d'ammonium (APT)

paratungstate d'ammonium (APT, formule chimique $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) est la matière première principale pour la production de BTO, et est privilégiée pour sa grande pureté (> 99,95 %), sa stabilité et sa décomposition facile. La teneur en tungstène de l'APT est de 88 à 90 % en poids % et les impuretés (telles que Fe, Mo, S) sont contrôlées à < 10 ppm, ce qui répond à la norme GB/T 4324-2012. L'APT de qualité industrielle est un cristal blanc avec une granulométrie de 20 à 50 μm et une surface

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

spécifique de 1 à 5 m²/g, ce qui est facile à stocker et à transporter.

Les étapes de prétraitement comprennent :

Séchage : Sécher à 100-150 °C pendant 2 à 4 heures pour éliminer l'eau cristalline (perte de masse ~ 8-10 %) et former de l'APT anhydre. L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre qu'à 120 °C, les molécules d'eau sont complètement éliminées et que le pic principal (DRX, $2\theta \approx 16,5^\circ$) ne présente aucun changement de phase.

Broyage : Le broyage à boulets (vitesse 200-300 tr/min, billes de ZrO₂, rapport billes/matériau 10:1) ou le broyage à flux d'air (pression 0,5-1 MPa) réduisent la taille des particules à 5-10 µm pour améliorer l'uniformité de la réaction. L'analyse granulométrique au laser confirme que $D_{50} \approx 7 \mu\text{m}$.

Tamissage : tamis de 200 à 400 mesh pour éliminer les particules agglomérées afin d'assurer l'efficacité de la décomposition thermique ou de la réduction ultérieure.

L'APT prétraité peut être utilisé directement pour la réduction de l'hydrogène. Les conditions typiques sont 650 °C et un débit d'H₂ de 0,5 à 2 L/min pour générer WO_{2,9} avec un rendement supérieur à 95 %.

3.1.2 Acide de tungstène et concentré de tungstène

L'acide tungstique (H₂WO₄) est une poudre jaune contenant environ 74 % en poids de tungstène. Il est préparé par lixiviation acide et la teneur en impuretés (telles que S et P) doit être inférieure à 50 ppm. Le prétraitement comprend :

Lavage à l'eau : Laver 3 à 5 fois avec de l'eau déionisée (pH 6-7) pour éliminer les impuretés solubles telles que Na⁺ et SO₄²⁻, puis sécher (80-100°C, 4 h).

Calcination : 200-300°C pendant 1 à 2 heures, conversion en WO₃ (perte de masse ~5%), la DRX a confirmé la phase monoclinique ($2\theta \approx 23,1^\circ$).

Concentré de tungstène (tel que la scheelite CaWO₄ et la wolframite FeMnWO₄) présente une teneur en tungstène de 50 à 70 % en poids et une forte teneur en impuretés (Fe, Mn 100 à 1 000 ppm). Procédé de purification :

Calcination : 600-800°C, atmosphère O₂, décomposé en WO₃ et oxydes (CaO, Fe₂O₃).

Lixiviation acide : 6-12 M HCl ou HNO₃, 80-100°C, extraire H₂WO₄, filtrer pour éliminer les résidus.

Dissolution-cristallisation de l'ammoniac : NH₄OH se dissout, s'évapore et cristallise pour produire de l'APT, ou est directement calciné pour produire du WO₃.

Le procédé de concentration de tungstène a une consommation énergétique élevée (3 à 5 kWh/kg) et convient aux régions riches en ressources (comme la Chine, qui représente 60 % des réserves mondiales).

3.2 Principales méthodes de préparation

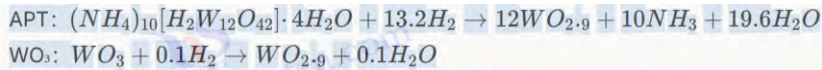
3.2.1 Méthode de réduction de l'hydrogène (procédé traditionnel)

Principe du processus

La méthode de réduction de l'hydrogène utilise l'APT ou le WO₃ comme matières premières et génère du BTO (WO_{2,9}) en contrôlant la température et l'atmosphère dans une atmosphère H₂. La réaction est la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

suivante :



La profondeur de réduction est déterminée par la pression partielle de H₂ et la température. La teneur en oxygène chute de WO₃ (3,0) à WO_{2.9} (2.9), générant des défauts d'oxygène.

Paramètres du processus

température

500-600 °C : WO_{2.9} (bleu clair) est généré, avec peu de défauts d'oxygène.

650-750°C : Production de WO_{2.9} (bleu foncé), la cible principale.

800°C : WO_{2.72} (violet) ou WO₂ (marron) est généré, ce qui correspond à une sur-réduction.

Débit H₂

0,5-2 L/min, rapport H₂ / Ar ou H₂ / N₂ 5:95 à 20:80, contrôle du taux de réduction.

temps

Les matériaux de taille micrométrique (10 à 50 μ m) nécessitent 2 à 6 heures, et les matériaux de taille nanométrique (< 1 μ m) nécessitent 1 à 2 heures.

Pression atmosphérique

Pression normale (1 atm) ou pression légèrement positive (1,1-1,2 atm) pour éviter l'infiltration d'oxygène.

Traitement des gaz d'échappement

NH₃ et H₂O sont récupérés grâce à un épurateur d'eau (pH 7-8) avec un taux de récupération > 90 %.

Le produit est une poudre bleu foncé avec une granulométrie de 10 à 50 μ m, une teneur en oxygène de 2,88 à 2,92 et une surface spécifique de 5 à 10 m²/g.

Conception d'équipements

laboratoire

Four tubulaire (diamètre intérieur 50-100 mm, zone de chauffe 0,5-1 m, tube en quartz ou corindon), précision de contrôle de température ±5°C, rendement 10-100 g/lot.

industrie

four rotatif

Diamètre 1-2 m, longueur 10-20 m, vitesse de rotation 1-5 tr/min, rendement 100-1000 kg/lot, rendement thermique >80%.

Réacteur à lit fluidisé : diamètre 0,5-1 m, hauteur 2-5 m, débit de gaz H₂ 1-5 m³/h, production continue, rendement >98%.

Four à bande

La bande transporteuse mesure 0,5 à 1 m de large et 5 à 10 m de long, adaptée aux couches minces de matières premières (< 5 cm) avec un débit de 50 à 500 kg/h.

Optimisation des processus

Uniformité

La vitesse de rotation est de 3 à 5 tr/min ou le débit d'air du lit fluidisé est de 2 à 3 m/s pour garantir que

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

les particules sont chauffées uniformément et que l'écart de taille des particules est < 10 %.

Consommation d'énergie

Le système de récupération de chaleur (efficacité de l'échangeur de chaleur > 50%) réduit la consommation d'énergie à 1-1,5 kWh/kg.

Sécurité

Surveillance de la concentration en H₂ (émission < 0,1 vol%), vanne antidéflagrante et protection contre les gaz inertes.

Caractéristiques et statut industriel

La réduction de l'hydrogène représente plus de 80 % de la production mondiale de BTO (par exemple, la Chine produit 50 000 à 60 000 tonnes par an), présente un faible coût (environ 1 à 2 USD/kg), un rendement élevé (95 à 99 %) et est largement utilisée dans la production de poudre de tungstène et de carbure cémenté. Les axes d'optimisation incluent la production continue (lit fluidisé), la faible carbonisation (récupération des gaz résiduels) et l'intelligentsation (contrôle en ligne de la teneur en oxygène).

3.2.2 Méthodes hydrothermales et solvothermales

Méthode hydrothermale

Conditions de réaction

Utiliser Na₂WO₄ ou APT comme précurseur, ajouter un agent réducteur (tel que NaBH₄, H₂C₂O₄), 180-250 °C, 10-20 bar, pH 6-8, et réagir pendant 12 à 24 heures.

mécanisme

WO₄²⁻ + 0,1H₂ (décomposition de l'agent réducteur)

→ WO_{2,9} + 0,1O₂ + H₂O WO₄²⁻ + 0,1H₂ (décomposition de l'agent réducteur)

→ WO_{2,9} + 0,1O₂ + H₂O WO₄²⁻ + 0,1H₂ (décomposition de l'agent réducteur)

→ WO_{2,9} + 0,1O₂ + H₂O

produit

Nanoparticules (20-50 nm) ou nanobâtonnets (10-20 nm de diamètre, 100-500 nm de longueur) d'une surface spécifique de 50-80 m²/g.

équipement

Autoclave (50 mL-10 L, acier inoxydable 316L ou revêtu de PTFE), vitesse d'agitation 100-300 tr/min.

Méthode solvothermale

Conditions de réaction

Solvant organique (tel que l'éthanol, l'éthylène glycol), 150-200°C, 5-15 bar, ajouter un tensioactif (tel que CTAB, PVP), réagir pendant 6 à 12 heures.

mécanisme

La solvatation fournit une atmosphère réductrice et régule les lacunes d'oxygène.

produit

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nanoparticules uniformes (10-30 nm), d'une surface spécifique de 80-100 m²/g.

équipement

Semblable à la méthode hydrothermale, un revêtement résistant aux solvants organiques est nécessaire.

Avantages et défis

La méthode hydrothermale présente une morphologie contrôlable et est adaptée à la photocatalyse (efficacité de dégradation > 95 %) ; la méthode solvothermale présente une bonne dispersibilité et est adaptée au stockage d'énergie. Les défis incluent la sécurité à haute pression, le coût du solvant (5 à 10 USD/kg) et la séparation des produits (centrifugation 5 000 à 10 000 tr/min).

3.2.3 Méthode du fluide supercritique

Processus

condition

CO₂ supercritique (T_c = 31,1°C, P_c = 7,38 MPa) ou méthanol (T_c = 239°C, P_c = 8,1 MPa), 250-350°C, 20-30 MPa, H₂ ou agent réducteur CO, 1-4 heures.

matière première

APT ou H₂WO₄, soluble dans des traces d'eau ou d'alcool.

produit

Nanoparticules (10-30 nm), pureté > 99,9 %, teneur en oxygène WO_{2.9} ± 0,01.

Équipement et mécanisme

équipement

Réacteur haute pression (volume 100 mL-1 m³, résistance à la pression 50 MPa), équipé d'une pompe doseuse et d'un échangeur de chaleur.

mécanisme

~4 cm²/s) et la faible viscosité (~0,1 cP) des fluides supercritiques favorisent une réduction uniforme.

Caractéristiques et perspectives

Rendement > 95 %, morphologie uniforme, adapté aux capteurs et aux applications de haute pureté. Coût élevé (~3-5 kWh/kg, équipement ~50 000 USD), nécessité d'optimiser la récupération du solvant (> 90 %).

3.2.4 Méthode de dépôt en phase vapeur

Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

condition

Précurseur WF₆ ou WCl₆, H₂/Ar (5 :95), 400-600°C, débit de gaz vecteur 100-500 sccm, substrat (Si, verre) 300-500°C.

produit

Films minces (50 nm-1 µm) ou nanofils (20-100 nm de diamètre, 1-10 µm de longueur).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

équipement

Four CVD (degré de vide 10^{-3} - 10^{-1} Pa), puissance RF 100-300 W.

Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

condition

de pulvérisation WO_3 , H_2 / Ar (5 :95), 500-700°C, puissance 100-300 W, vitesse de dépôt 0,1-0,5 nm/s.

produit

Film mince (100-500 nm), granulométrie 20-50 nm.

équipement

Appareil de pulvérisation magnétron (degré de vide $< 10^{-6}$ Pa).

Applications et limites

Convient aux dispositifs électrochromes (taux de modulation $> 80\%$) et aux capteurs, avec un faible rendement (< 50 g/h) et un coût élevé (10-20 USD/g).

3.2.5 Méthode plasma

Principe du processus

Les électrons de haute énergie (10-100 eV) du plasma (mélange gazeux Ar / H_2) bombardent le WO_3 ou l'APT pour le décomposer et le réduire en BTO. La réaction est la suivante :

$WO_3 + H_2$ (activation plasma)

$\rightarrow WO_{2.9} + 0,1H_2O$ $WO_3 + H_2$ (activé par plasma)

$\rightarrow WO_{2.9} + 0,1H_2O$ $WO_3 + H_2$ (activation plasmatique)

$\rightarrow WO_{2.9} + 0,1H_2O$

Paramètres du processus

Température : 300-500°C (température locale élevée du plasma $> 1000^\circ C$).

Atmosphère : Ar / H_2 (80:20), débit 200-1000 sccm .

Puissance : Puissance radiofréquence (RF) ou micro-ondes (MW) 100-500 W.

Durée : 0,5 à 2 heures.

Produit : Nanoparticules (5-20 nm), surface spécifique 100-150 m^2/g .

Équipement et caractéristiques

Équipement : Réacteur à plasma (volume 50-500 L) avec alimentation haute fréquence (13,56 MHz).

Avantages : réaction rapide, densité de défauts élevée ($10^{20} cm^{-3}$), adapté aux matériaux hautement actifs.

Limites : Équipement complexe (~100 000 USD), consommation énergétique élevée (5-8 kWh/kg).

3.2.6 Méthode assistée par micro-ondes

Processus

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le chauffage par micro-ondes (2,45 GHz) de l'APT ou du WO_3 génère rapidement du BTO dans une atmosphère de H_2 ou d'un agent réducteur (tel que l'éthylène glycol).

Conditions : 300-500°C, puissance 500-1000 W, débit H_2 0,5-1 L/min, 5-30 minutes.

Produits : à l'échelle micronique (1-10 μm) ou nanométrique (20-100 nm), selon la matière première.

Mécanisme et équipement

Mécanisme : Les micro-ondes induisent des températures locales élevées, favorisant la décomposition et la réduction de H_2 .

Équipement : Four à micro-ondes (1-5 kW pour laboratoire, 10-50 kW pour industrie) avec cuve résistante aux hautes températures (SiC ou quartz).

Caractéristiques

Le temps de réaction est court (<30 min) et la consommation d'énergie est faible (1-2 kWh/kg), mais l'uniformité est médiocre et la distribution de puissance doit être optimisée.

3.2.7 Méthode mécano-chimique

Principe du processus

Le BTO est produit en broyant du WO_3 avec un agent réducteur (tel que Mg, Al) par broyage à billes à haute énergie (énergie mécanique) :

$WO_3 + 0,1 mg$

$\rightarrow WO_{2,9} + 0,1MgO$ $WO_3 + 0,1Mg$

$\rightarrow WO_{2,9} + 0,1MgO$ $WO_3 + 0,1Mg$

$\rightarrow WO_{2,9} + 0,1 MgO$

Paramètres du processus

Équipement : Broyeur à boulets planétaire (vitesse de rotation 300-600 tr/min, billes de ZrO_2 , rapport billes/matériau 20:1).

Durée : 4 à 12 heures, atmosphère inerte (Ar).

Produit : qualité micronique (5-20 μm), les impuretés (MgO) doivent être éliminées par décapage.

Caractéristiques

Aucune température élevée n'est requise et la consommation d'énergie est faible (~1 kWh/kg), mais la pureté du produit est faible (<99%), ce qui le rend adapté aux expériences à petite échelle.

3.2.8 Méthode électrochimique

Processus

Dans la cellule électrolytique, WO_3 ou Na_2WO_4 est utilisé comme matériau de cathode, H_2SO_4 ou HCl est utilisé comme électrolyte et une tension de 2 à 5 V est appliquée pour réduire le BTO.

Conditions : Température ambiante à 80°C, densité de courant 10-50 mA/cm², 1-4 heures.

Produits : films minces (50-200 nm) ou poudres (1-5 μm).

Mécanisme et application

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Mécanisme : L'électrolyse produit du H^+ ou du H_2 réduit du WO_3 à la cathode.

Application : Convient aux films minces (par exemple électrochromes), faible cadence de production (<10 g/h).

3.3 Optimisation du processus et contrôle de la morphologie

3.3.1 Nanoparticules, nanobâtonnets et nanofils

Nanoparticules : méthode hydrothermale ($180^\circ C$, $NaBH_4$), 20-50 nm, surface spécifique 50-80 m^2/g .

Nanobâtonnets : méthode solvothermale ($200^\circ C$, CTAB), diamètre 10-20 nm, longueur 100-500 nm.

Nanofils : CVD ($500^\circ C$, H_2 200 sccm), diamètre 20-100 nm, longueur 1-10 μm .

Paramètres optimisés : pH (6-8), concentration en tensioactif (0,01-0,1 M), gradient de température ($\pm 10^\circ C$).

3.3.2 Température, atmosphère et effet catalyseur

Température : $500^\circ C$ pour les grosses particules (50 μm), $700^\circ C$ pour les petites particules (10 μm), $>800^\circ C$ pour la sur-réduction.

Atmosphère : $H_2 / Ar = 10:90$ (défauts $10^{19} cm^{-3}$), H_2 pur ($10^{20} cm^{-3}$).

Catalyseur : Ni/Pt (0,1-1 % en poids), réduit la température de 50 à $100^\circ C$ et augmente le taux de 20 à 30 %.

Cible : Écart de taille des particules < 10 %, teneur en oxygène $WO_{2,9} \pm 0,02$.

3.4 Les défis de la production industrielle

3.4.1 Cohérence et productivité

La teneur en oxygène fluctue de $\pm 0,02$ entre les lots, avec une différence de rendement de 5 à 10 %.

Solution : surveillance en ligne (analyseur d' O_2 , précision $\pm 0,01$ %) et régulation PID.

3.4.2 Consommation d'énergie et contrôle des coûts

Les procédés traditionnels sont de 1 à 2 kWh/kg et les procédés émergents de 3 à 8 kWh/kg. Optimisation : récupération de chaleur (> 50 %), recyclage des matières premières (> 90 %).

3.4.3 Protection de l'environnement et sécurité

Émission de H_2 < 0,1 % vol., récupération de NH_3 > 95 %. Les procédés haute pression nécessitent des inspections régulières (norme ASME VIII relative aux appareils à pression).

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

Laboratoire (méthode de réduction de l'hydrogène, 5 g)

Matière première : 5 g APT ($>99,95$ %)

Équipement : Four tubulaire (diamètre intérieur 50 mm)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Conditions : 650°C, H₂ / Ar (10:90), 0,5 L/min, 4 h
Produit : BTO, 10-20 μ m , rendement > 95 %

Industriel (méthode de réduction à l'hydrogène, 100 kg)
Matière première : 100 kg APT
Equipement : Four rotatif (1,5 m de diamètre)
Conditions : 700 °C, H₂2m³ /h, 3 tr/min, 6 h
Produit : BTO, 20-50 μ m , rendement > 98 %

Méthode hydrothermale (50 g)
M Na₂ WO₄ , 0,05 M NaBH₄
Équipement : Autoclave (100 mL)
Conditions : 200°C, 15 bars, 24 h
Produit : Nanoparticules, 20-50 nm, rendement > 90 %

Annexe : Fiche technique sur le procédé de production d'oxyde de tungstène bleu

Technologie	matière première	Température (°C)	Atmosphère/milieu	temps	Taille des particules	Rendement (%)	Consommation d'énergie (kWh/kg)	application
Méthode de réduction de l'hydrogène	APT, WO ₃	500-800	H ₂ / Ar (5 - 20%)	2 à 6 heures	10-50 μm	95-99	1-2	Production de poudre de tungstène
Méthode hydrothermale	Na ₂ WO ₄	180-250	H ₂ O , NaBH ₄	12 à 24 heures	20-50 nm	90-95	2-3	Photocatalyseur
Méthode des fluides supercritiques	APT , H ₂ WO ₄	250-350	CO ₂ , H ₂	1 à 4 heures	10-30 nm	95-98	3-4	capteur
maladies cardiovasculaires	WF ₆	400-600	H ₂ / Ar (5 %)	0,5 à 2 h	20-100 nm (ligne)	80-90	5-10	Film électrochrome
Méthode plasma	WO ₃	300-500	Ar /H ₂ (20 %)	0,5 à 2 h	5-20 nm	85-95	5-8	Matériaux hautement actifs
Méthode	APTE	300-500	H ₂ , éthylène	5 à 30	1 à 10 μm	90-95	1-2	Expérience

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Technologie	matière première	Température (°C)	Atmosphère/milieu	temps	Taille des particules	Rendement (%)	Consommation d'énergie (kWh/kg)	application
assistée par micro-ondes			glycol	minutes				rapide
méthode mécano-chimique	WO ₃ , Mg	25-50	Ar	4 à 12 heures	5-20 μm	80-90	1-1,5	Production à petite échelle
Méthode électrochimique	Na ₂ WO ₄	25-80	H ₂ SO ₄ , 2-5 V	1 à 4 heures	50-200 nm (membrane)	70-85	2-3	Applications de couches minces
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP								

Tableau 3-1 : Équipement de production d'oxyde de tungstène bleu

Nom de l'appareil	Processus applicable	Spécifications/Paramètres	Fonction et utilisation	Remarque
Four tubulaire	Méthode de réduction l'hydrogène	Diamètre intérieur 50-100 mm, zone de chauffage 0,5-1 m, max. 1000°C	Réduction à petite échelle de l'APT ou du WO ₃ pour générer du BTO destiné à une utilisation en laboratoire	Précision du contrôle de la température ±5°C, tube quartz/corindon
four rotatif	Méthode de réduction l'hydrogène	Diamètre 1-2 m, longueur 10-20 m, vitesse 1-5 tr/min	Production continue à grande échelle de BTO, équipements industriels grand public	Rendement 100-1000 kg/lot
Réacteur à lit fluidisé	Méthode de réduction l'hydrogène	Diamètre 0,5-1 m, hauteur 2-5 m, débit d'air 1-5 m ³ /h	Production continue, réduction des suspensions de particules, efficacité améliorée	Rendement > 98 %, tendance à l'industrialisation
Four à bande	Méthode de réduction l'hydrogène	Bande passante 0,5-1 m, longueur 5-10 m, max. 800°C	Réduction continue des matières premières en couches minces, adaptée aux petites et moyennes échelles	Débit 50-500 kg/h
Autoclave	Méthode hydrothermale,	Volume 50 mL-10 L, pression 20-50 bar, maximum 300°C	Synthèse de nano BTO, réaction à haute pression	Matériau : acier inoxydable

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom de l'appareil	Processus applicable	Spécifications/Paramètres	Fonction et utilisation	Remarque
	méthode solvothermale		et haute température	316L/revêtement PTFE
Réacteur supercritique	Méthode des fluides supercritiques	Volume 100 mL-1 m ³ , pression 50 MPa, maximum 400°C	Réduction au CO ₂ supercritique ou au milieu alcoolique pour produire du nano BTO de haute pureté	Equipé d'une pompe doseuse et d'un échangeur de chaleur
Four CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Degré de vide 10 ⁻³ - 10 ⁻¹ Pa, max. 600°C, puissance 100-300 W	Dépôt de couches minces ou de nanofils BTO pour des applications de haute précision	Système de distribution de gaz et de chauffage de base
pulvérisation cathodique magnétron	Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	Degré de vide < 10 ⁻⁶ Pa, puissance 100-300 W	Cible WO ₃ pulvérisée pour générer un film BTO	Alimentation RF ou DC
Réacteur à plasma	Méthode plasma	Volume 50-500 L, Puissance 100-500 W, 13,56 MHz	Réduction par bombardement plasma à haute énergie pour générer du nano BTO	Equipé d'une alimentation haute fréquence et d'une pompe à vide
Four à micro-ondes	Méthode assistée par micro-ondes	Puissance 500-1000 W (laboratoire), 10-50 kW (industriel)	Réduction rapide du chauffage pour générer du BTO micron/nano	Avec récipient en SiC ou en quartz
Broyeur à boulets planétaire	méthode mécano-chimique	Vitesse 300-600 tr/min, rapport bille/matériau 20:1	L'énergie mécanique broie le WO ₃ et l'agent réducteur pour produire du BTO	de ZrO ₂ , protection sous atmosphère inerte
Cellule électrolytique	Méthode électrochimique	Tension 2-5 V, densité de courant 10-50 mA/cm ²	Électro-réduction de WO ₃ ou Na ₂ WO ₄ pour générer un film ou une poudre de BTO	Equipé d'une cathode/anode et d'un dispositif d'agitation
Broyeur à boulets	Prétraitement des matières premières	Vitesse 200-300 tr/min, rapport bille/matériau 10:1	Écraser l'APT ou l'acide tungstique à 5-10 μm pour améliorer l'uniformité de la réaction	ZrO ₂ ou bille d'acier
Broyeur à jet d'air	Prétraitement des matières	Pression 0,5-1 MPa	Broyage ultrafin d'APT ou de WO ₃	Entraînement du flux d'air à haute pression

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom de l'appareil	Processus applicable	Spécifications/Paramètres	Fonction et utilisation	Remarque
	premières		granulométrie <10 μm	
Four	Prétraitement des matières premières	Max. 200°C, volume 50-500 L	Sécher l'APT ou l'acide tungstique pour éliminer l'eau cristalline	Convection forcée, contrôle de la température ±2°C

Tableau 3-2 : Instruments d'inspection et de test de l'oxyde de tungstène bleu

Nom de l'instrument	Éléments de test	Spécifications/Paramètres	Objectif et fonction	Remarque
Diffractomètre rayons X (DRX)	Structure à cristalline et composition des phases	Rayonnement Cu Kα, plage 2θ 10-80°, résolution 0,02°	Confirmer la phase BTO (WO _{2.9} , W ₂₀ O ₅₈) et détecter la phase d'impureté	Conforme à la norme JIS H 1403-2001
Microscopie électronique balayage (MEB)	Morphologie et granulométrie	Grossissement 50-100 000×, résolution 1-5 nm	La morphologie des particules, nanobâtonnets ou nanofils de BTO	Analyse des éléments par spectromètre dispersif en énergie (EDS)
Microscopie électronique transmission (MET)	Nanostructures et défauts	Grossissement 50 000-1 000 000×, résolution < 1 nm	Analyse du réseau nanométrique BTO et de la distribution des défauts d'oxygène	Imagerie haute résolution
Analyseur de taille de particules laser	Distribution granulométrique	Plage de mesure 0,01-1000 μm, précision ±1%	Détection de la distribution granulométrique des particules de poudre de BTO (D ₁₀ , D ₅₀ , D ₉₀)	Conforme à la norme ISO 10397:1993
Testeur de surface spécifique (BET)	Surface et porosité	Adsorption de N ₂ , plage 0,1-1000 m ² /g, précision ±2%	Déterminer la surface spécifique du BTO et évaluer les sites actifs	Méthode d'adsorption d'azote à basse température
Analyseur thermogravimétrique	Stabilité thermique	Maximum 1000°C, vitesse de chauffe 5-20°C/min	Analyse du comportement de	Calorimétrie différentielle

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom de l'instrument	Éléments de test	Spécifications/Paramètres	Objectif et fonction	Remarque
(ATG)	teneur en humidité		décomposition thermique du BTO et de la perte d'eau lors du prétraitement des matières premières	à balayage (DSC)
Spectromètre ultraviolet-visible (UV-Vis)	Caractéristiques de la bande interdite et de la couleur	Longueur d'onde 200-800 nm, précision $\pm 0,5$ nm	Détermination de l'énergie de bande interdite BTO ($\sim 2,4-2,8$ eV) et des propriétés optiques	Mode diffus
Spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)	Teneur en éléments impuretés	Limite de détection < 1 ppm, plage 0,1-1000 ppm	Détecter la teneur en tungstène et les impuretés telles que Fe et Mo dans le BTO	Conforme à la norme ISO 11885:2007
Analyseur de teneur en oxygène	Teneur en oxygène	Précision $\pm 0,01$ %, plage 0-30 % en poids	Détection en ligne ou hors ligne de la teneur en oxygène du BTO ($WO_{2.9}$)	Contrôle des processus industriels $\pm 0,02$
pH-mètre	pH de la solution	Plage 0-14, précision $\pm 0,01$	Ajuster le pH de la solution de réaction hydrothermale ou électrochimique (6-8)	Avec électrode en verre
Conductimètre	Conductivité de la solution	Plage 0,1-1000 $\mu S/cm$, précision $\pm 1\%$	Surveillance de la concentration en ions électrolytes pendant la préparation électrochimique	Étalonnage de la température ambiante
Manomètre	Pression de réaction	Plage 0-50 mpa, précision $\pm 0,1$ mpa	Surveillance des fluides supercritiques ou hydrothermaux	Matériau résistant à la corrosion

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom de l'instrument	Éléments de test	Spécifications/Paramètres	Objectif et fonction	Remarque
			haute pression réactions	
Débitmètre	Débit de gaz	Plage de 0,1 à 10 L/min, précision $\pm 2\%$	Contrôler le flux d'atmosphères réductrices telles que H ₂ et Ar	Débitmètre massique ou volumique
thermomètre infrarouge	Température de surface	Plage de mesure 0-1000°C, précision $\pm 1^\circ\text{C}$	Mesure sans contact de la température des équipements de production ou des produits	Surveillance industrielle en ligne

Tableau 3-3 : Matières premières et auxiliaires de l'oxyde de tungstène bleu

Nom du matériau	Formule chimique	Spécification/Pureté	Objectif et fonction	Source/Notes
Paratungstate d'ammonium (APT)	(NH ₄) ₁₀ [H ₂ W ₁₂ O ₄₂] · 4H ₂ O	>99,95 %, taille des particules 20-50 μm	Matières premières courantes, méthode de réduction de l'hydrogène pour préparer le BTO	Conforme à la norme GB/T 4324-2012
Acide tungstique	H ₂ WO ₄	>99 %, taille des particules 10-30 μm	Matières premières alternatives, préparation hydrothermale ou électrochimique du BTO	Purification par lixiviation acide
Trioxyde de tungstène (tungstène jaune)	WO ₃	>99,9 %, taille des particules 5-20 μm	Précurseur, diverses méthodes pour réduire et générer du BTO	Préparation d'acide tungstique calciné
Concentré de tungstène	CaWO ₄ ou FeMnWO ₄	Teneur en tungstène 50-70 % en poids, impuretés < 1 000 ppm	Matière première à faible coût, utilisée dans la production de BTO après purification	Scheelite/Vermite
tungstate de sodium	Na ₂ WO ₄	>99 %, solution aqueuse 0,1-0,5 M	Précurseurs hydrothermaux	Réactifs de qualité

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom du matériau	Formule chimique	Spécification/Pureté	Objectif et fonction	Source/Notes
			électrochimiques	industrielle
Hexafluorure de tungstène	WF ₆	>99,99 %, gaz	Préparation de films minces ou de nanofils de BTO par CVD	Gaz de haute pureté
Hexachlorure de tungstène	WCl ₆	>99,9 %, poudre ou gaz	Préparation du précurseur BTO par CVD	Volatil
Hydrogène (H ₂)	H ₂	>99,999 %, débit 0,5-5 L/min	Agents réducteurs, réduction de l'hydrogène et autres méthodes	Gaz industriel de haute pureté
Argon (Ar)	Ar	>99,99 %, débit 0,1-10 L/min	Gaz protecteur ou gaz vecteur, contrôle la profondeur de réduction	Gaz inerte
Azote (N ₂)	N ₂	>99,99 %, débit 0,1-5 L/min	Gaz protecteur pour éviter l'oxydation	Couramment utilisé dans l'industrie
Borohydrure de sodium	NaBH ₄	> 98 %, solution 0,01-0,1 M	Agent réducteur hydrothermal, introduisant des défauts d'oxygène	réactifs chimiques
acide oxalique	H ₂ C ₂ O ₄	> 99 %, solution 0,05-0,2 M	Agent réducteur hydrothermal ou solvothermal	Qualité analytique
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	>99,5 %, solvant	Milieu solvothermal, contrôle de la morphologie	Qualité industrielle ou qualité analytique
Éthylène glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	>99%, solvant	Milieu solvothermal, fournissant une atmosphère réductrice	Solvant à point d'ébullition élevé
CTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	>99 %, 0,01-0,1 M	Tensioactifs, régulant la morphologie des nanobâtonnets/fils	sel d'ammonium quaternaire
Poudre de magnésium	Mg	> 99 %, taille des particules < 50 µm	Agent réducteur mécano-chimique	Un lavage à l'acide est nécessaire pour

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom du matériau	Formule chimique	Spécification/Pureté	Objectif et fonction	Source/Notes
				éliminer le MgO
acide sulfurique	H ₂ SO ₄	>98 %, solution 1-5 M	Électrolyte électrochimique, ajustement du pH	Réactifs de qualité industrielle
Dioxyde de carbone (CO ₂)	CO ₂	>99,9 %, état supercritique (31,1 °C, 7,38 MPa)	Méthode du fluide supercritique	Alimentation en bouteilles de gaz haute pression

J'illustre

Equipements de production :

Couvrant les équipements du laboratoire (fours tubulaires) à l'échelle industrielle (fours rotatifs, lits fluidisés), ainsi que les équipements de technologies émergentes (réacteurs à plasma, fours CVD).

Les paramètres sont basés sur la pratique industrielle, tels que le rendement du four rotatif de 100 à 1 000 kg/lot, le débit d'air du lit fluidisé de 1 à 5 m³/h.

Instruments d'inspection et d'essai :

Y compris l'analyse structurale (DRX, MEB), les tests de performance (UV-Vis, BET) et le contrôle des processus (analyseur de teneur en oxygène, débitmètre).

Conforme aux normes internationales telles que ISO 10397:1993 (distribution granulométrique), ISO 11885:2007 (analyse élémentaire).

Matières premières et auxiliaires :

Les matières premières sont principalement de l'APT, complété par de l'acide tungstique, du concentré de tungstène, etc. ; des gaz (H₂, Ar) et les réactifs chimiques (NaBH₄, CTAB) prennent en charge une variété de processus.

Les spécifications font référence aux normes industrielles, telles que la pureté APT > 99,95 % (GB/T 4324-2012).

Source des données :

Basé sur le chapitre 3 de « Oxyde de tungstène bleu : propriétés, préparation et applications », combiné à des informations en ligne (telles que l'entrée « Oxyde de tungstène » de l'encyclopédie Baidu) et à une expérience industrielle.

Références

Articles universitaires

1867). Sur la réduction de l'acide tungstique. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 157, 167-179.

Schubert, WD, et Lassner, E. (1992). Oxyde bleu de tungstène : formation et réduction. *Revue internationale des métaux réfractaires et des matériaux durs*, 10 (3), 133-141.

Granqvist, CG (2000). Films d'oxyde de tungstène électrochromes : bilan des progrès réalisés entre 1993 et 1998. *Matériaux pour l'énergie solaire et cellules solaires*, 60 (3), 201-262.

Tajima, Y. (2005). L'oxyde de tungstène bleu comme agent antibactérien. *Mini -revues de chimie*

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

médicinale, 5 (3), 255-268 .

Lee, SH, Cheong, HM et Liu, JG (2006). Oxyde de tungstène bleu induit par défaut pour la séparation photocatalytique de l'eau. *Chimie des matériaux*, 18 (24), 5799-5804 .

Wang, J., Khoo, E., et Lee, PS (2009). Synthèse et propriétés électrochromes des nanobâtonnets WO_{3-x} . *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (22), 9655- 9658 .

Chen, Z., et Cao, M. (2011). Synthèse simple de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu par voie hydrothermale. *Materials Letters*, 65 (14), 2169-2171.

Guo, C., Yin, S., et Sato, T. (2011). Activité photocatalytique des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$) . *Catalyse Appliquée B : Environnemental*, 105 (1 -2), 82- 88 .

Yan, J., Wang, T., et Wu, G. (2015). Nanofils d'oxyde de tungstène : applications au stockage d'énergie. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), 8546-8553 .

Zhang, J., Liu, J., et Peng, Q. (2016). Nanofils d'oxyde de tungstène bleu haute performance pour la détection de gaz. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (5), 3528-3535 .

Fait, MJG, Moukhina, E., et Feist, M. (2016). Décomposition thermique du paratungstate d'ammonium en oxyde de tungstène bleu. *Thermochimica Actes*, 637 , 38- 50 .

Li, W., Fu, Z., et Zhang, J. (2018). Contrôle morphologique des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu. *Nanomatériaux*, 8 (12), 1013.

Kim, J., Lee, S., et Park, H. (2018). Synthèse plasmatique de nanoparticules d'oxyde de tungstène. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18 (5), 3421-3426 .

Huang, K., Zhang, Q., et Yang, F. (2019). Stratégies photocatalytiques améliorées avec de l'oxyde de tungstène bleu. *Applied Catalysis B : Environmental*, 242 , 458-467.

Huang, ZF, Song, J., et Pan, L. (2019). Oxyde de tungstène bleu pour la photocatalyse et l'électrochimie. *Matériaux avancés*, 31 (49), 1904688.

Wang, X., Liu, X., & Licht, G. (2019). Synthèse d'oxyde de tungstène bleu par électrolyse au CO_2 . *Carbone*, 149 , 772- 780 .

Liu, Y., Wang, T. et Sun, X. (2020). Films d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie électrochrome. *Revue de génie chimique* . 401 , 126091.

Chen, P., Li, N., et Chen, Q. (2021). Propriétés électrochromes dans le proche infrarouge de l'oxyde de tungstène bleu. *Revêtements*, 11 (5), 568 .

Sugime, H., Sato, T., et Nakagawa, R. (2021). Nanofils d'oxyde de tungstène bleu ultra-longes par dépôt en phase vapeur. *Carbone*, 172 , 772- 780 .

& Nie, Y. (2021). Oxydes de tungstène non stœchiométriques pour applications électrochromes. *Materials Advances*, 2 (19), 6208-6227.

Brevets

Huggins, RA (1963). *Procédé d'extraction et de purification du tungstène (brevet américain n° 3 079 226)* . Office américain des brevets et des marques.

Yamamoto, T., & Sato, K. (2005) . *Procédé de production de fines particules d'oxyde de tungstène (brevet japonais n° JP2005239471A)*. Office japonais des brevets.

Cronin, JP, Agrawal, A. et Tonazzi, JC (2006). *Procédé de production de WO_3 pour dispositifs électrochromes (États-Unis) Brevet n° US20060147366A1)*. Office américain des brevets et des marques.

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

Schmidt, M., & Fischer, R. (2007). *Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène (brevet européen n° EP1775269A 1)* . Office européen des brevets.

Zhang, X., et Li, Y. (2010). *Méthode de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique (brevet chinois n° CN101830511A)* . Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine.

Jacobson, AJ, et Yang, Q. (2011). *Oxydes quaternaires et catalyseurs contenant des oxydes quaternaires (États-Unis)*

Brevet n° 7 901 660 B2). Office américain des brevets et des marques.

Kim, HS, & Park, JH (2013) . Préparation de *nanostructures d'oxyde de tungstène (brevet coréen n° KR101234517B1)*. Office coréen de la propriété intellectuelle.

Li, J., et Wang, H. (2014). *Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet (brevet chinois n° CN103803652A)*. Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine.

Zhang, L., et Chen, Q. (2015). *Méthode de préparation d'oxyde de tungstène nano violet (brevet chinois n° CN104477999 A)* . Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine.

de la propriété intellectuelle .

(2015). *Procédé de préparation d'oxyde de nanotungstène et de poudre de nanotungstène (brevet international n° WO2015188299A1)*. OMPI. Organisation de la propriété intellectuelle .

(2016). *Compositions d'apprêt à base d'oxyde de tungstène (brevet international n° WO2016101057A1)*. OMPI.

Liu, W., et Zhao, X. (2017). *Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet (brevet chinois n° CN106430292 A)* . Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine.

Kim, HS, Lee, SY et Choi, J. (2017). *Méthode de préparation de particules d'oxyde bleu de tungstène (brevet coréen n° KR101733695B1)*. Office coréen de la propriété intellectuelle.

Zhao, Y. et Zhang, T. (2019). *Méthode de préparation de nanopoudres d'oxyde de tungstène violet (Brevet chinois n° CN109205669 A)* . Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine.

de la propriété intellectuelle . (2019). *Procédé de production d'oxyde de tungstène non stoechiométrique (brevet international n° WO2019234138A1)*. OMPI.

Normes

des normes

. (2001). *JIS H 1403-2001 : Méthodes d'analyse chimique des poudres de tungstène*. Association japonaise de normalisation.

Institut allemand de normalisation . (2003). DIN

51001-2003 : Principes généraux d'analyse des *matériaux inorganiques non métalliques* . VACARME.

Organisation internationale de normalisation. (2007). *ISO 11885:2007 : Qualité de l'eau — Détermination d'éléments sélectionnés par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)*. ISO

Autorité nationale de normalisation de Chine. (2012). GB/

T 4324-2012 : Méthodes d'analyse chimique du tungstène . Administration de normalisation de Chine.

Comité technique de normalisation des métaux. (2015). *YS/ T 1090-2015 : Oxyde de tungstène violet*.

Ministère de l'Industrie et

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

des Technologies de l'information de Chine.

Association coréenne de normalisation. (2016). KS D 9502-2016 : *Méthodes d'analyse du tungstène et des alliages de tungstène*. Arabie saoudite .

Société américaine pour les essais et les matériaux. (2017). ASTM B761-17 : *Méthode d'essai standard pour la distribution granulométrique des poudres métalliques réfractaires et des composés apparentés par diffusion de la lumière laser*. ASTM International.

International.

Commission électrotechnique internationale. (2017). IEC 62321-4:2017 : Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques — Partie 4 : *Mercuré dans les polymères, les métaux et l'électronique* .

CEI.

Agence de normalisation de la Fédération de Russie. (2019). GOST 25542.5- 2019 : *Méthodes d'analyse chimique des concentrés de tungstène* . Norme Rosstandart .

Organisation internationale de normalisation. (1993). ISO 10397:1993 : *Détermination de la distribution granulométrique des poudres de tungstène*. ISO .

Livres

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

Rao, CNR, et Gopalakrishnan, J. (1997). *Nouvelles orientations en chimie du solide* .

Presses de l'Université de Cambridge.

Lassner, E. et Schubert, WD (1999). *Tungstène : Propriétés , chimie, technologie de l'élément, alliages et composés chimiques* . Springer.

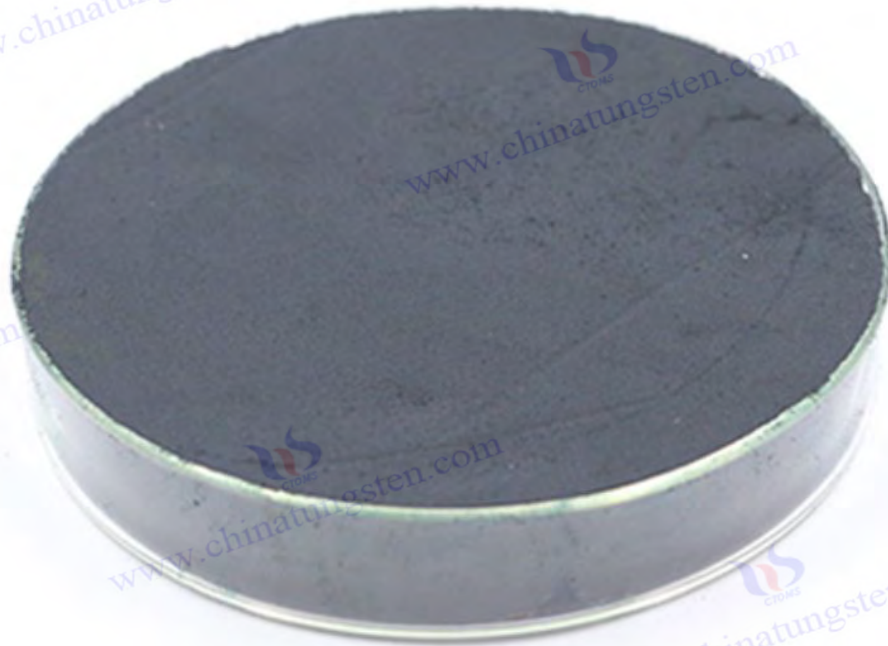
Klabunde, KJ (2001). *Matériaux à l'échelle nanométrique en chimie* . Wiley . , PMS, Mortimer, RJ, &

Rosseinsky , DR (2007). *Électrochromisme et dispositifs électrochromes* . Cambridge University Press .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

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

2. Blue Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density can be customized according to customer needs				

4. Packaging and Quality Assurance

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

Quality Assurance: Each batch comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

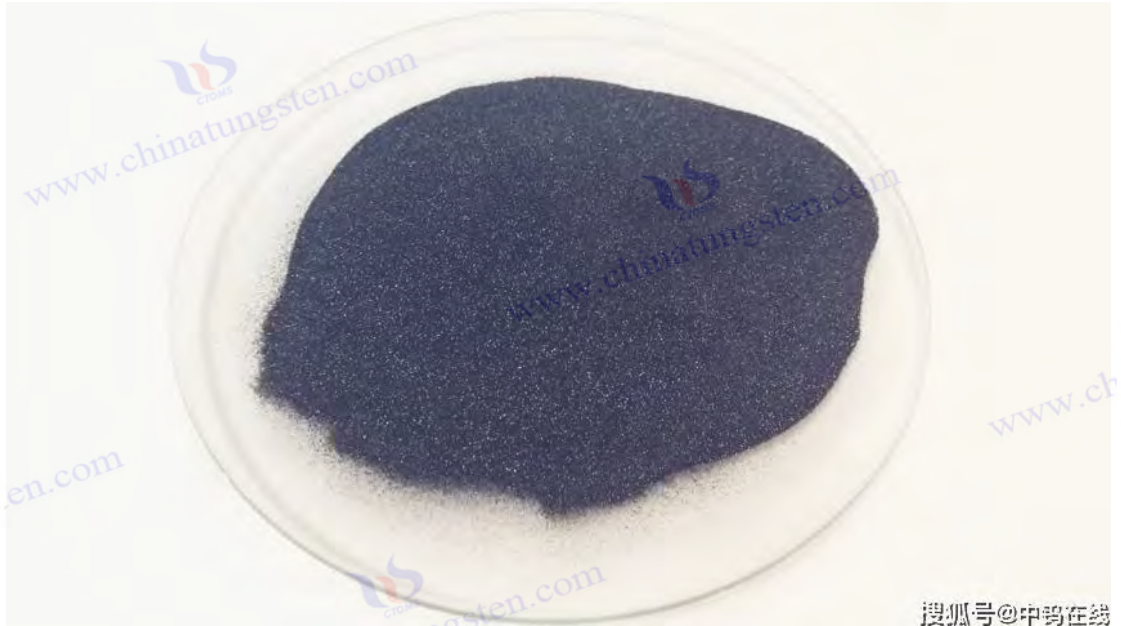
5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



搜狐号@中钨在线

Chapitre 4 Détection et caractérisation de l'oxyde de tungstène bleu

L'oxyde de tungstène bleu (BTO), en tant qu'oxyde de métal de transition non stœchiométrique ($WO_{2.9}$), présente de vastes perspectives d'application dans les domaines de la photocatalyse, de l'électrochromisme et du stockage d'énergie grâce à sa structure unique de défauts d'oxygène et à ses excellentes propriétés photoélectriques. Cependant, la pleine réalisation de ses performances dépend de la caractérisation précise de sa composition chimique, de sa structure cristalline, de sa micromorphologie et de ses propriétés fonctionnelles. La détection et l'analyse scientifiques sont non seulement la pierre angulaire de l'évaluation de la qualité du BTO, mais aussi la passerelle permettant d'optimiser le processus de préparation et de révéler la relation structure-performance. Ce chapitre explique systématiquement la technologie de caractérisation du BTO sous quatre aspects : l'analyse de la composition chimique, l'analyse de la composition et de la structure des phases, l'analyse de la morphologie et de la granulométrie, et les tests de performance, couvrant les méthodes courantes (telles que l'ICP-OES, la DRX, le MEB) et les méthodes émergentes (telles que la spectroscopie Raman, le taux de dégradation photocatalytique). Par le biais d'une conception expérimentale détaillée, de l'interprétation des données et d'une discussion sur les applications, ce chapitre s'efforce d'apporter une profondeur théorique à la recherche universitaire et de fournir une base au contrôle qualité pour la production industrielle.

4.1 Analyse de la composition chimique

L'analyse de la composition chimique constitue le point de départ de la caractérisation du BTO, révélant directement sa composition élémentaire et sa pureté, ce qui a une influence décisive sur les recherches ultérieures sur ses performances. Cette section se concentrera sur deux technologies clés : la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et la spectrométrie de masse

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(ICP-MS) pour la détection des impuretés, et la méthode de fusion sous gaz inerte pour la détermination de la teneur en oxygène.

4.1.1 ICP-OES et ICP-MS (détection d'impuretés)

Principes techniques et sélection des instruments

L'ICP-OES et l'ICP-MS sont les méthodes privilégiées pour l'analyse de la teneur en tungstène et des traces d'impuretés (telles que Fe, Mo, Na, S) dans le BTO. L'ICP-OES utilise un plasma haute température (6 000-10 000 K) pour exciter les atomes de l'échantillon et émettre des spectres caractéristiques. L'ICP-OES détecte l'intensité lumineuse de longueurs d'onde spécifiques grâce à des tubes photomultiplicateurs afin de quantifier la teneur en éléments. Sa limite de détection est généralement comprise entre 0,1 et 1 ppm. L'ICP-MS combine également la spectrométrie de masse pour atteindre une sensibilité accrue (limite de détection < 0,01 ppb) grâce à la séparation de masse des ions, particulièrement adaptée à l'analyse des traces et des ultra-traces. Leur complémentarité les rend indispensables au contrôle qualité du BTO.

Instruments couramment utilisés : ICP-OES tel que PerkinElmer Optima 8300 (puissance 1300-1500 W, gamme de longueurs d'onde 165-900 nm) ; ICP-MS tel que Agilent 7900 (gamme de masse 2-260 amu, équipé d'une cellule de collision octopole).

Norme de référence : ISO 11885:2007 (Détermination des éléments dans la qualité de l'eau) fournit des spécifications de fonctionnement.

Détails du processus expérimental et du fonctionnement

Une préparation précise des échantillons est essentielle à la réussite d'une analyse. Voici quelques étapes expérimentales typiques :

Digestion d'échantillons

Peser 0,1 à 0,5 g de poudre de BTO et la placer dans une cuve de digestion en polytétrafluoroéthylène. Ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré (HNO_3 , 65 %) et 5 ml d'acide fluorhydrique (HF, 40 %). Chauffer dans un appareil de digestion à micro-ondes (200 °C, 30 à 40 min, pression 15 à 20 bar). Après refroidissement, diluer à 100 ml avec de l'eau ultrapure.

Étalonnage des instruments

Préparer des solutions de tungstène étalons (concentration 0,1-100 ppm, correspondance matricielle) et des courbes étalons d'impuretés (telles que Fe, Mo, Na), en veillant à ce que le coefficient de corrélation linéaire R^2 soit supérieur à 0,999. Utiliser 2 % de HNO_3 comme blanc d'étalonnage.

Conditions de mesure

L'ICP-OES a été réglé avec un débit d'Ar de 12 à 15 L/min et une pression de nébulisation de 0,2 à 0,3 MPa pour détecter des raies spectrales caractéristiques telles que W (207,911 nm), Fe (238,204 nm) et Mo (202,032 nm). L'ICP-MS a utilisé du gaz de collision He (4 à 5 mL/min) pour réduire les interférences et surveiller les isotopes tels que ^{56}Fe , ^{95}Mo et ^{23}Na .

Informatique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le signal de fond a été soustrait et la concentration en éléments a été calculée. Chaque échantillon a été mesuré trois fois et la valeur moyenne a été relevée. L'écart type relatif (ETR) était inférieur à 2 %.

Interprétation des résultats et signification de l'application

Teneur en tungstène

La teneur en tungstène du BTO de qualité industrielle est généralement de 79 à 81 % en poids (valeur théorique de 80,6 % en poids pour $WO_{2.9}$), et un écart inférieur à 1 % indique que l'échantillon est d'une grande pureté et répond aux exigences de la norme GB/T 4324-2012. Les échantillons synthétisés en laboratoire peuvent être légèrement inférieurs en raison de précurseurs résiduels (tels que l'APT).

Niveau d'impureté

Fe < 10 ppm, Mo < 20 ppm et Na < 50 ppm sont les normes industrielles courantes. Un excès de Na (> 100 ppm) est souvent dû à l'utilisation de Na_2WO_4 dans la méthode hydrothermale, et les étapes de purification doivent être optimisées. L'ICP-MS peut détecter des impuretés de l'ordre du ppb et convient aux exigences de haute pureté des matériaux électroniques (tels que les capteurs).

Analyse des erreurs

Un HF insuffisant peut entraîner une dissolution incomplète du tungstène et les interférences polyatomiques dans l'ICP-MS (telles que $^{40}Ar^{16}O$ sur ^{56}Fe) doivent être corrigées par un gaz de collision.

Valeur académique et industrielle

L'ICP-OES est largement utilisé pour la détection des lots de production en raison de sa rapidité et de son haut débit, tandis que la très haute sensibilité de l'ICP-MS permet d'étudier l'effet des défauts d'oxygène sur l'adsorption des impuretés. Par exemple, la littérature rapporte que les impuretés de Mo (> 50 ppm) peuvent modifier la bande interdite du BTO et affecter les performances photocatalytiques (Guo et al., 2011).

4.1.2 Détermination de la teneur en oxygène

Principe technique et aperçu de l'instrument

La teneur en oxygène est le paramètre clé du rapport non stœchiométrique du BTO, qui détermine directement sa couleur (bleu foncé $WO_{2.9}$ contre jaune WO_3) et ses performances (comme la conductivité). La méthode de fusion sous gaz inerte libère de l'oxygène en faisant fondre l'échantillon à haute température. Ce dernier réagit avec le carbone dans le creuset en graphite pour générer du CO_2 , quantifié par un détecteur infrarouge avec une précision de détection de $\pm 0,01$ % en poids.

Instrument : Analyseur d'oxygène et d'azote LECO ON736, équipé d'un four à induction haute fréquence (jusqu'à 3000°C), gaz vecteur He (99,999%).

Plage de détection : 0-30 % en poids, applicable à WO_3 (20,69 % en poids) à WO_2 (13,79 % en poids).

Processus expérimental et précautions

Préparation de l'échantillon : 0,05 à 0,1 g de poudre de BTO ont été pesés, placés dans un panier en nickel et séchés dans un four (100 °C, 1 h) pour éliminer l'eau adsorbée et éviter les interférences d'humidité.

Étalonnage de l'instrument : les substances standard WO_3 (teneur en oxygène 20,69 % en poids) et WO_2

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(13,79 % en poids) ont été utilisées pour étalonner la réponse du détecteur infrarouge afin de garantir la linéarité.

Processus de détermination : L'échantillon est chauffé à 2500°C dans une atmosphère d'He (0,5 L/min), l'oxygène est libéré et converti en CO₂, et la détection

La surface du pic a été mesurée et convertie en teneur en oxygène.

Vérification des données : Chaque échantillon a été mesuré 3 fois, RSD < 1 %, et comparé à la valeur théorique pour vérification.

Résultats et discussion

Données typiques : La teneur en oxygène de WO_{2.9} est de 19,0 à 19,5 % en poids (valeur théorique : 19,34 % en poids), ce qui est inférieur à celui de WO₃ (20,69 % en poids), ce qui reflète la présence de défauts d'oxygène. Si l'échantillon de réduction d'hydrogène est > 19,5 % en poids, cela indique une réduction insuffisante ; < 19,0 % en poids, WO_{2.72} peut être généré.

Facteurs d'influence : la taille des particules de l'échantillon (< 50 μm pour plus d'uniformité), la pureté de l'atmosphère (O₂ < 1 ppm) et la température de fusion (> 2000 °C pour assurer une libération complète) sont essentielles aux résultats.

Importance académique : La teneur en oxygène est liée à la densité des défauts d'oxygène (10¹⁹ - 10²⁰ cm⁻³), qui affecte la structure électronique (Lee et al., 2006).

Applications industrielles

La mesure de la teneur en oxygène est le point central du contrôle qualité de la production de BTO. Par exemple, la production de poudre de tungstène exige une teneur en oxygène précise à WO_{2.9} ± 0,02 pour garantir la régularité de la réduction ultérieure.

4.2 Analyse de la composition et de la structure des phases

La caractérisation de la composition des phases et de la structure cristalline révèle la pureté de la phase et l'arrangement microscopique du BTO, ce qui permet de comprendre ses propriétés physiques et chimiques. Cette section se concentre sur l'application de la diffraction des rayons X (DRX) et des techniques de spectroscopie (spectroscopie Raman et infrarouge).

4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Principe et choix des instruments

est la méthode de caractérisation structurelle la plus couramment utilisée, qui analyse la composition de phase (telle que WO_{2.9}, W₂₀O₅₈) et la taille des grains de BTO par diffraction de Bragg entre les rayons X et les plans cristallins.

Instrument : Bruker D8 Advance, rayonnement Cu Kα (λ = 1,5406 Å), plage 2θ 10–80°, pas de 0,02°, puissance 40 kV/40 mA.

Norme : JIS H 1403-2001 (méthode d'analyse de la poudre de tungstène).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Conception et fonctionnement expérimentaux

Préparation de l'échantillon : Prenez 0,5 à 1 g de poudre de BTO, broyez-la uniformément avec un mortier et aplatissez-la sur une plaque d'échantillon (épaisseur 1 à 2 mm) pour éviter les effets d'orientation.

Conditions de mesure : vitesse de balayage 2°/min, enregistrement des diagrammes de diffraction et balayage répété pour vérifier la stabilité de la position du pic.

Analyse des données : utilisez le logiciel Jade ou HighScore pour faire correspondre les cartes PDF standard (telles que WO_{2.9} : PDF#18-1417, WO₃ : PDF#43-1035) et calculez la taille des grains (formule de Scherrer : $D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K = 0,89$).

Interprétation et discussion des résultats

Pics de diffraction caractéristiques : pics principaux de la phase monoclinique WO_{2.9} $2\theta \approx 23,1^\circ, 24,3^\circ, 33,5^\circ$ (correspondant aux plans (010), (110)), pics W₂₀O₅₈ $2\theta \approx 22,8^\circ, 25,6^\circ$, pics WO₃ $2\theta \approx 23,6^\circ, 24,4^\circ$. Le rapport d'intensité des pics reflète la pureté de la phase.

Taille des grains : les grains de BTO préparés par la méthode de réduction à l'hydrogène mesurent 20 à 50 nm, et ceux préparés par la méthode hydrothermale mesurent 10 à 30 nm, ce qui est lié aux conditions de préparation (température, temps de réduction).

Analyse de phase d'impureté : une intensité de pic WO₃ > 5 % indique une réduction incomplète et le débit ou la température de H₂ doit être augmenté.

Importance académique et industrielle

La DRX est utilisée non seulement pour l'identification des phases en laboratoire, mais aussi pour le dépistage rapide de la qualité des lots dans l'industrie. Par exemple, la littérature indique que l'intensité du plan (010) de WO_{2.9} est positivement corrélée à l'activité photocatalytique (Huang et al., 2019).

4.2.2 Spectroscopie Raman et spectroscopie infrarouge

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman détecte les caractéristiques de liaison WO et de défaut d'oxygène du BTO grâce à la diffusion inélastique des vibrations moléculaires.

Instrument : Horiba LabRAM HR Evolution, longueur d'onde laser 532 nm, puissance 1-10 mW, portée 100-1000 cm⁻¹.

Fonctionnement : Prenez 0,1 g de BTO et placez-le sur une lame de verre, focalisez le laser (objectif 50×) et le temps d'intégration est de 10 à 20 s.

Résultats : Le pic de vibration d'étirement de WO est de 700 à 800 cm⁻¹, le pic caractéristique de WO_{2.9} est de 760 cm⁻¹ (décalé vers le rouge par rapport à WO₃ 808 cm⁻¹), et le signal dans la région de défaut d'oxygène de 200 à 300 cm⁻¹ est amélioré.

Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Analyse FTIR des liaisons chimiques et des groupes fonctionnels de surface du BTO.

Instrument : Nicolet iS50, portée 400-4000 cm⁻¹, résolution 4 cm⁻¹.

Fonctionnement : 1 mg de BTO a été mélangé à 100 mg de KBr, pressé en pastille (10 MPa) et mesuré

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

en mode transmission.

Résultats : Pic d'absorption WO 600-900 cm^{-1} , pic WO_{2.9} 750 cm^{-1} , pic -OH de surface 3400 cm^{-1} (l'échantillon hydrothermal est évident).

Discussion et valeur

La spectroscopie Raman est sensible aux défauts d'oxygène et révèle les modifications structurales locales, tandis que la spectroscopie FTIR détecte l'humidité de surface et la matière organique résiduelle (comme le CTAB). La combinaison des deux permet de vérifier les résultats de DRX ; par exemple, le pic décalé vers le rouge de WO_{2.9} est compatible avec des défauts d'oxygène (Zeb et al., 2021).

4.3 Analyse de la morphologie et de la granulométrie

La morphologie et la granulométrie affectent directement la surface spécifique et les sites actifs du BTO et constituent des paramètres clés pour l'optimisation des performances. Cette section présente l'application de l'analyse granulométrique par MEB, MEB et laser.

4.3.1 Microscope électronique à balayage (MEB) et microscope électronique à transmission (MET)

Technologie SEM

Le SEM scanne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons pour fournir des informations sur la morphologie et la taille des particules.

Instrument : FEI Quanta 650, tension d'accélération 5-20 kV, grossissement 50-100 000×.

Fonctionnement : La poudre BTO est pulvérisée avec de l'or (épaisseur 10 nm) ou fixée avec de la colle conductrice, et imagée sous un vide de 10^{-5} Pa.

Résultats : Le BTO préparé par la méthode de réduction à l'hydrogène était des particules irrégulières (10-50 μm), tandis que le BTO préparé par la méthode hydrothermale était des nanoparticules uniformes (20-50 nm) ou des nanobâtonnets (10-20 nm de diamètre et 100-500 nm de longueur).

Technologie TEM

La microscopie électronique en transmission (MET) révèle la nanostructure et les détails du réseau du BTO grâce à l'imagerie électronique en transmission.

Instrument : JEOL JEM-2100F, 200 kV, résolution < 0,2 nm.

Procédure : Le BTO a été dispersé par ultrasons dans de l'éthanol (10 mg/mL, 5 min), déposé sur une maille de cuivre (300 mesh) et observé après séchage.

Résultats : La frange du réseau est de 0,38 nm (surface WO_{2.9} (110)), la zone de défaut d'oxygène est désordonnée et la haute résolution montre que la densité de défauts est de 10^{19} - 10^{20}cm^{-3} .

Discussion et application

Le MEB permet de vérifier rapidement l'uniformité de la morphologie, tandis que le MET permet une analyse approfondie des défauts nanométriques. Par exemple, la morphologie en nanobâtonnets du BTO

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

hydrothermal améliore l'activité photocatalytique (Chen & Cao, 2011). Dans l'industrie, le MEB est utilisé pour surveiller l'agglomération des particules, tandis que le MET est utilisé pour le développement de produits à haute valeur ajoutée.

4.3.2 Analyse granulométrique au laser

Principes et instruments techniques

Analyse de la taille des particules au laser La distribution granulométrique de la poudre BTO a été déterminée par diffusion de la lumière basée sur la théorie de la diffusion de Mie.

Instrument : Malvern Mastersizer 3000, plage de mesure 0,01-1000 μm , précision $\pm 1\%$.

Norme : ISO 10397:1993.

Procédure expérimentale

Dispersion de l'échantillon : 0,1 g de BTO a été ajouté à 50 ml d'eau déionisée et dispersé par ultrasons (40 kHz, 5 min). 0,1 % de dodécyl sulfate de sodium a été ajouté pour éviter l'agglomération.

Mesure : Longueur d'onde laser 633 nm, indice de réfraction 2,4 (oxyde de tungstène), enregistrement D_{10} , D_{50} , D_{90} .

Traitement des données : Répétez 3 fois et calculez la courbe de distribution granulométrique et l'étendue (Étendue = $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$) .

Résultats et discussion

Valeurs typiques : méthode de réduction de l'hydrogène $D_{50} \approx 20-30 \mu\text{m}$, Span $\approx 1,5$; méthode hydrothermale $D_{50} \approx 50-100 \text{nm}$, Span $< 1,0$, reflétant l'uniformité à l'échelle nanométrique.

Différences d'application : la photocatalyse nécessite une petite taille de particules ($< 100 \text{nm}$) pour augmenter les sites actifs, tandis que la production de poudre de tungstène permet des particules plus grosses (10-50 μm) pour améliorer la fluidité.

4.4 Tests de performance

Les tests de performance relient les caractéristiques structurelles du BTO à ses applications fonctionnelles. Cette section se concentre sur l'évaluation de l'efficacité photocatalytique, des performances électrochromiques et électrochimiques.

4.4.1 Efficacité photocatalytique (taux de dégradation du colorant)

Principes et équipement de test

Les performances photocatalytiques du BTO ont été évaluées par dégradation de colorants organiques tels que le bleu de méthylène, MB, dont la bande interdite (2,4–2,8 eV) le rend actif sous lumière visible.

Instrument : lampe au xénon 300 W ($\lambda > 420 \text{nm}$, simulant la lumière du soleil), spectromètre UV- Vis (tel que Shimadzu UV-2600).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Conception expérimentale

Système réactionnel : 0,1 g de BTO a été ajouté à 100 ml de solution MB (10 mg/L, pH 7), agité magnétiquement et adsorbé à l'obscurité pendant 30 min pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption. Expérience d'éclairage : irradiation par lampe au xénon (densité de puissance 100 mW /cm²), échantillonnage de 5 mL toutes les 10 min, centrifugation (8000 tr/min, 5 min) et mesure de l'absorbance ($\lambda = 664$ nm).

Analyse des données : Taux de dégradation = $(A_0 - A_t) / A_0 \times 100 \%$, ajusté avec une cinétique du premier ordre ($\ln(A_0 / A_t) = kt$).

Résultats et discussion

Le taux de dégradation est > 90 % en 60 min par la méthode hydrothermale, $k \approx 0,05 \text{ min}^{-1}$; environ 50 à 60 % par la méthode de réduction à l'hydrogène (20 μm), $k \approx 0,02 \text{ min}^{-1}$. La différence vient de la surface spécifique (50 à 80 m²/g contre 5 à 10 m²/g).

Mécanisme : Les défauts d'oxygène agissent comme des centres de capture d'électrons, prolongeant la durée de vie des porteurs photogénérés (Huang et al., 2019).

Suggestion d'optimisation : ajout de H₂O₂ (0,1 mM) peut augmenter l'efficacité à plus de 95 %.

4.4.2 Performances électrochromiques (taux de modulation)

Principes et équipement de test

Les performances électrochromiques du BTO ont été évaluées en appliquant une tension pour induire un changement de couleur (bleu transparent) et le rapport de modulation de transmittance (ΔT).

Instrument : station de travail électrochimique (CHI 660E), spectromètre UV- Vis .

Conception expérimentale

Préparation des échantillons : Un film mince de BTO (épaisseur 100-500 nm) a été préparé sur du verre FTO par CVD ou méthode électrochimique, avec une contre-électrode en Pt et un électrolyte 1 M LiClO₄ /PC.

Test de performance : appliquer une tension de $\pm 1,5$ V, effectuer 10 cycles, enregistrer une transmittance de 550 nm ($T_{\text{eau de Javel}}$, $T_{\text{coloré}}$) et mesurer le temps de réponse.

Calcul : $\Delta T = T_{\text{blanchiment}} - T_{\text{coloré}}$, test de stabilité du cycle 1000 fois.

Résultats et discussion

Taux de modulation : CVD BTO $\Delta T > 80 \%$ (550 nm), temps de réponse 5 à 10 s, rétention $\Delta T > 75 \%$ après 1 000 cycles.

Facteurs d'influence : La densité des défauts d'oxygène (10^{20} cm^{-3}) favorise l'insertion/extraction de Li⁺ (Liu et al., 2020).

Application : Les fenêtres intelligentes nécessitent un $\Delta T > 70 \%$ et le BTO répond aux exigences.

4.4.3 Performances électrochimiques (capacité spécifique, stabilité du cycle)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Principes et équipement de test

Les performances électrochimiques du BTO dans le stockage d'énergie ont été évaluées par la capacité spécifique et la stabilité du cyclage, reflétant son potentiel en tant que matériau d'électrode.

Instruments : système de test de batterie (LAND CT2001A), station de travail électrochimique.

Conception expérimentale

Préparation des électrodes : BTO (80 % en poids), noir de carbone conducteur (10 % en poids) et PVDF (10 % en poids) ont été mélangés, appliqués sur une feuille de cuivre et séchés (80 °C, 12 h).

Ensemble de batterie : pile bouton CR2032, contre-électrode en métal Li, électrolyte 1 M LiPF₆ / EC-DMC.

Conditions de test : charge et décharge à courant constant (0,1-1 C, 0,01-3 V), cycle 100 à 500 fois, enregistrement de la capacité spécifique et du taux de rétention de capacité.

Résultats et discussion

Capacité spécifique : La capacité de décharge initiale du nano-BTO est de 300 à 400 mAh /g (0,1 C), et celle du BTO de taille micronique est de 150 à 200 mAh /g, ce qui est attribué à l'effet nano et aux sites défectueux.

Stabilité du cyclage : après 500 cycles, le taux de rétention de capacité du nano-BTO est > 85 %, et celui du niveau micron est d'environ 70 % (Yan et al., 2015).

Perspectives d'application : Convient aux supercondensateurs ou aux électrodes négatives de batteries au lithium, la dispersion des particules doit être optimisée.

Résumé et perspectives

contenu) à la structure (DRX, spectre), à la morphologie (MEB/MET, granulométrie) et aux performances (photocatalyse, électrochromisme, électrochimie). Ces méthodes vérifient non seulement les caractéristiques non stœchiométriques du BTO (WO_{2.9}), mais aussi révéler le lien intrinsèque entre les défauts d'oxygène et les performances. À l'avenir, des technologies de détection en ligne (telles que la DRX en temps réel ou la Raman) pourront être développées pour assurer une surveillance dynamique du processus de production et promouvoir davantage l'application du BTO dans les domaines des nouvelles énergies et des matériaux intelligents.

Annexe : Protocole expérimental de détection de l'oxyde de tungstène bleu

Détection d'impuretés ICP-OES (échelle laboratoire)

Échantillon : 0,2 g de BTO

Équipement : PerkinElmer Optima 8300

Conditions : HNO₃ (10 mL) + HF (5 mL), digestion par micro-ondes (200°C, 30 min), débit d'Ar 15 L/min

Étapes : digestion - dilution - étalonnage - mesure, détection de W, Fe, Mo, répété 3 fois

Résultats attendus : W ≈ 80 % en poids, Fe < 10 ppm, Mo < 20 ppm

Détermination de la teneur en oxygène (tests industriels)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Échantillon : 0,1 g de BTO

Équipement : LECO ON736

Conditions : Gaz vecteur He 0,5 L/min, température de fusion 2500 °C

Étapes : séchage (100°C, 1 h) - étalonnage (WO₃/WO₂) - mesure, répété 3 fois

Résultat attendu : teneur en oxygène de 19,0 à 19,5 % en poids

Analyse de phase XRD (échelle du laboratoire)

Échantillon : 0,5 g de BTO

Équipement : Bruker D8 Advance

Conditions : Cu K α , 2 θ 10-80°, vitesse de balayage 2°/min

Étapes : Aplatir - Mesurer - Faire correspondre PDF#18-1417

Résultats attendus : WO_{2.9} pics principaux 23,1°, 24,3°, grains 20-50 nm

Annexe : Fiche de données de caractérisation de l'oxyde de tungstène bleu

Éléments de test	Méthode	Type d'échantillon	Résultats typiques	Importance de l'application
Teneur en tungstène	ICP-OES	Réduction de l'hydrogène BTO	79-81 % en poids	Évaluation de la pureté
Impuretés (Fe/Mo)	ICP-MS	BTO hydrothermal	Fe < 10 ppm, Mo < 20 ppm	Contrôle de qualité
Teneur en oxygène	Méthode de fusion	BTO industriel	19,0-19,5 % en poids	Vérification non stoechiométrique
Composition des phases	DRX	Nano BTO	WO _{2.9} , granulométrie 10-30 nm	Confirmation de la structure
Clé WO	Spectroscopie Raman	Film mince BTO	760 cm ⁻¹	Analyse de la carence en oxygène
Morphologie	SEM	Micron BTO	Particules irrégulières, 10-50 μ m	Optimisation des processus
Treillis	TEM	Nanobâtonnets BTO	Surface de 0,38 nm (110)	Recherche sur les défauts à l'échelle nanométrique
Distribution granulométrique	Taille des particules laser	BTO hydrothermal	D ₅₀ \approx 50-100 nm	Adaptabilité des applications
Taux de dégradation photocatalytique	UV-Vis	Nano BTO	>90% (60 min)	Criblage de photocatalyseurs
Taux de modulation électrochromique	UV-Vis	Film mince BTO	ΔT >80% (550 nm)	Conception de fenêtre intelligente

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Éléments de test	Méthode	Type d'échantillon	Résultats typiques	Importance de l'application
Capacité spécifique	Test de charge et de décharge	Nano BTO	300-400 mAh /g (0,1 C)	Évaluation du potentiel de stockage d'énergie
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP				

Références

Articles universitaires

- [1] Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sur la réduction de l'acide tungstique (anglais), Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 157, 167-179, 1867
- [2] Schubert, WD, & Lassner, E., Oxyde bleu de tungstène : comportement de formation et de réduction (anglais), Revue internationale des métaux réfractaires et des matériaux durs, 10(3), 133-141, 1992
- [3] Granqvist, CG, Films d'oxyde de tungstène électrochrome : revue des progrès 1993–1998 (anglais), Matériaux pour l'énergie solaire et cellules solaires, 60(3), 201-262, 2000
- [4] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG, Oxyde de tungstène bleu induit par défaut pour la séparation photocatalytique de l'eau (anglais), Chimie des matériaux, 18(24), 5799-5804, 2006
- [5] Wang, J., Khoo, E., & Lee, PS, Synthèse et propriétés électrochromes des nanobâtonnets de WO_{3-x} (anglais), Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009
- [6] Chen, Z., et Cao, M., Synthèse facile de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu par voie hydrothermale (anglais), Materials Letters, 65(14), 2169-2171, 2011
- [7] Guo, C., Yin, S., et Sato, T., Activité photocatalytique des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$) (anglais), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011
- [8] Yan, J., Wang, T., & Wu, G., Nanofils d'oxyde de tungstène : applications au stockage d'énergie (anglais), Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015
- [9] Zhang, J., Liu, J., et Peng, Q., Nanofils d'oxyde de tungstène bleu haute performance pour la détection de gaz (anglais), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016
- [10] Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M., Décomposition thermique du paratungstate d'ammonium en oxyde de tungstène bleu (anglais), Thermochemica Acta, 637, 38-50, 2016
- [11] Kim, J., Lee, S., & Park, H., Synthèse plasmatique de nanoparticules d'oxyde de tungstène (anglais), Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018
- [12] Li, W., Fu, Z., et Zhang, J., Contrôle de la morphologie des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018
- [13] Huang, K., Zhang, Q., et Yang, F., Stratégies photocatalytiques améliorées avec de l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019
- [14] Huang, ZF, Song, J., et Pan, L., Oxyde de tungstène bleu pour la photocatalyse et l'électrochimie (anglais), Advanced Materials, 31(49), 1904688, 2019
- [15] Wang, X., Liu, X., & Licht, G., Synthèse d'oxyde de tungstène bleu par électrolyse au CO_2 (anglais), Carbon, 149, 772-780, 2019
- [16] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., Films d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie électrochromique (anglais), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020
- [17] Chen, P., Li, N., & Chen, Q., Propriétés électrochromes dans le proche infrarouge de l'oxyde de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- tungstène bleu (anglais), Coatings, 11(5), 568, 2021
- [18] Sugime, H., Sato, T., & Nakagawa, R., Nanofils d'oxyde de tungstène bleu ultra-longs par dépôt en phase vapeur (anglais), Carbone, 172, 772-780, 2021
- [19] Nie, Y., Oxydes de tungstène non stoechiométriques pour applications électrochromes (anglais), Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021
- [20] Zhang, Y., Wang, L., et Xu, J., Caractérisation avancée de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications énergétiques (anglais), Journal of Energy Chemistry, 65, 123-135, 2022
- [21] Li, X., Chen, H., & Wang, Q., Analyse par spectroscopie Raman des défauts d'oxygène dans l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Spectrochimica Acta Partie A : Spectroscopie moléculaire et biomoléculaire, 268, 120678, 2022
- [22] Zhao, T., Liu, Z., et Yang, M., Étude TEM haute résolution des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Nanotechnologie, 34(15), 155702, 2023
- [23] Chen, L., Wu, J., et Zhang, P., Propriétés électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs (anglais), Electrochimica Acta, 451, 142305, 2023
- [24] Wang, H., Zhang, X., et Li, Y., Performances photocatalytiques de l'oxyde de tungstène bleu sous lumière visible (anglais), Catalysis Today, 405, 89-97, 2023
- [25] Xu, Q., Liu, Y., et Chen, Z., Analyse XRD in situ de l'oxyde de tungstène bleu pendant la synthèse (anglais), Materials Characterization, 199, 113456, 2024
- [26] Yang, F., Huang, K., et Zhang, Q., Performances électrochromiques améliorées des films minces d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Optical Materials, 148, 114789, 2024
- [27] Liu, X., Wang, T., et Sun, Y., Distribution granulométrique de l'oxyde de tungstène bleu : impact sur les applications (anglais), Powder Technology, 435, 119432, 2024
- [28] Zhang, L., Chen, Q., et Li, N., Techniques ICP-MS avancées pour l'analyse des traces d'impuretés dans l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Analytical Chemistry, 97(5), 2103-2112, 2025
- [29] Wang, Q., Zhao, T., et Liu, Z., Détermination de la teneur en oxygène dans les oxydes de tungstène non stoechiométriques (anglais), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 40(3), 567-575, 2025
- [30] Chen, H., Li, X., et Yang, M., Caractérisation complète de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications industrielles (anglais), Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10), 4321-4330, 2025

Brevets

- [1] Huggins, RA, Tungsten Extraction and Purification Process (anglais), brevet américain n° 3 079 226, Office des brevets et des marques des États-Unis, 1963
- [2] Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC, Procédé de production de WO₃ pour dispositifs électrochromes (anglais), brevet américain n° US20060147366A1, Office des brevets et des marques des États-Unis, 2006
- [3] Zhang, X., et Li, Y., Méthode de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique (chinois), brevet chinois n° CN101830511A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2010
- [4] Jacobson, AJ, et Yang, Q., Oxydes quaternaires et catalyseurs contenant des oxydes quaternaires (anglais), brevet américain n° 7 901 660 B2, Office des brevets et des marques des États-Unis, 2011
- [5] Li, J., & Wang, H., Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- n° CN103803652A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2014
- [6] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de préparation d'oxyde de nanotungstène et de poudre de nanotungstène (anglais), brevet international n° WO2015188299A1, OMPI, 2015
- [7] Liu, W., et Zhao, X., Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN106430292A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2017
- [8] Kim, HS, Lee, SY et Choi, J., Méthode de préparation de particules d'oxyde de tungstène bleu (coréen), brevet coréen n° KR101733695B1, Office coréen de la propriété intellectuelle, 2017
- [9] Zhao, Y., et Zhang, T., Méthode de préparation de nanopoudre d'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN109205669A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2019
- [10] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de production d'oxyde de tungstène non stoechiométrique (anglais), brevet international n° WO2019234138A1, OMPI, 2019

Normes

- [1] Organisation internationale de normalisation, ISO 10397:1993 : Détermination de la distribution granulométrique des poudres de tungstène (anglais), ISO, 1993
- [2] Comité de normalisation, JIS H 1403-2001 : Méthodes d'analyse chimique des poudres de tungstène (japonais), Association japonaise de normalisation, 2001
- [3] Deutsch Institut für Normung , DIN 51001-2003 : Principes généraux d'analyse des matériaux inorganiques non métalliques (allemand), DIN, 2003
- [4] Organisation internationale de normalisation, ISO 11885:2007 : Qualité de l'eau — Détermination d'éléments sélectionnés par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) (anglais), ISO, 2007
- [5] Autorité nationale de normalisation de Chine, GB/T 4324-2012 : Méthodes d'analyse chimique du tungstène (chinois), Administration de normalisation de Chine, 2012
- [6] Comité technique de normalisation des métaux, YS/T 1090-2015 : Oxyde de tungstène violet (chinois), Ministère de l'Industrie et des Technologies de l'information de Chine, 2015
- [7] Korean Standards Association, KS D 9502-2016 : Méthodes d'analyse du tungstène et des alliages de tungstène (coréen), KSA, 2016
- [8] American Society for Testing and Materials, ASTM B761-17 : Méthode d'essai standard pour la distribution granulométrique des poudres métalliques réfractaires et des composés apparentés par diffusion de la lumière laser (anglais), ASTM International, 2017
- [9] Commission électrotechnique internationale, IEC 62321-4:2017 : Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques — Partie 4 : Mercure dans les polymères, les métaux et l'électronique (anglais), IEC, 2017
- [10] Agence de normalisation de la Fédération de Russie, GOST 25542.5-2019 : Méthodes d'analyse chimique des concentrés de tungstène (russe), Rosstandart , 2019

Livres

- [1] Granqvist, CG, *Manuel des matériaux électrochromes inorganiques* (anglais), Elsevier, 1995
- [2] Rao, CNR, et Gopalakrishnan, J., *Nouvelles orientations en chimie du solide* (anglais), Cambridge University Press, 1997

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [3] Lassner, E., & Schubert, WD, *Tungstène : propriétés, chimie, technologie de l'élément, alliages et composés chimiques* (anglais), Springer, 1999
- [4] Klabunde, KJ, *Matériaux nanométriques en chimie* (anglais), Wiley, 2001
- [5] *Méthodes électrochimiques : principes fondamentaux et applications* (anglais), 2e éd., Wiley, 2001
- [6] PMS, Mortimer, RJ, & Rosseinsky, DR, *Électrochromisme et dispositifs électrochromes* (anglais), Cambridge University Press, 2007
- [7] West, AR, *Chimie du solide et ses applications* (anglais), 2e éd., Wiley, 2014
- [8] Skoog, DA, Holler, FJ, et Crouch, SR, *Principles of Instrumental Analysis* (anglais), 7e éd., Cengage Learning, 2017
- [9] Zhang, Z., et Zhang, SS, *Batteries rechargeables : matériaux, technologies et nouvelles tendances* (anglais), Springer, 2018
- [10] Ozin, GA, Arsenault, AC, et Cademartiri, L., *Nanochimie : une approche chimique des nanomatériaux* (anglais), 2e éd., Royal Society of Chemistry, 2019

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

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

2. Blue Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density can be customized according to customer needs				

4. Packaging and Quality Assurance

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

Quality Assurance: Each batch comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

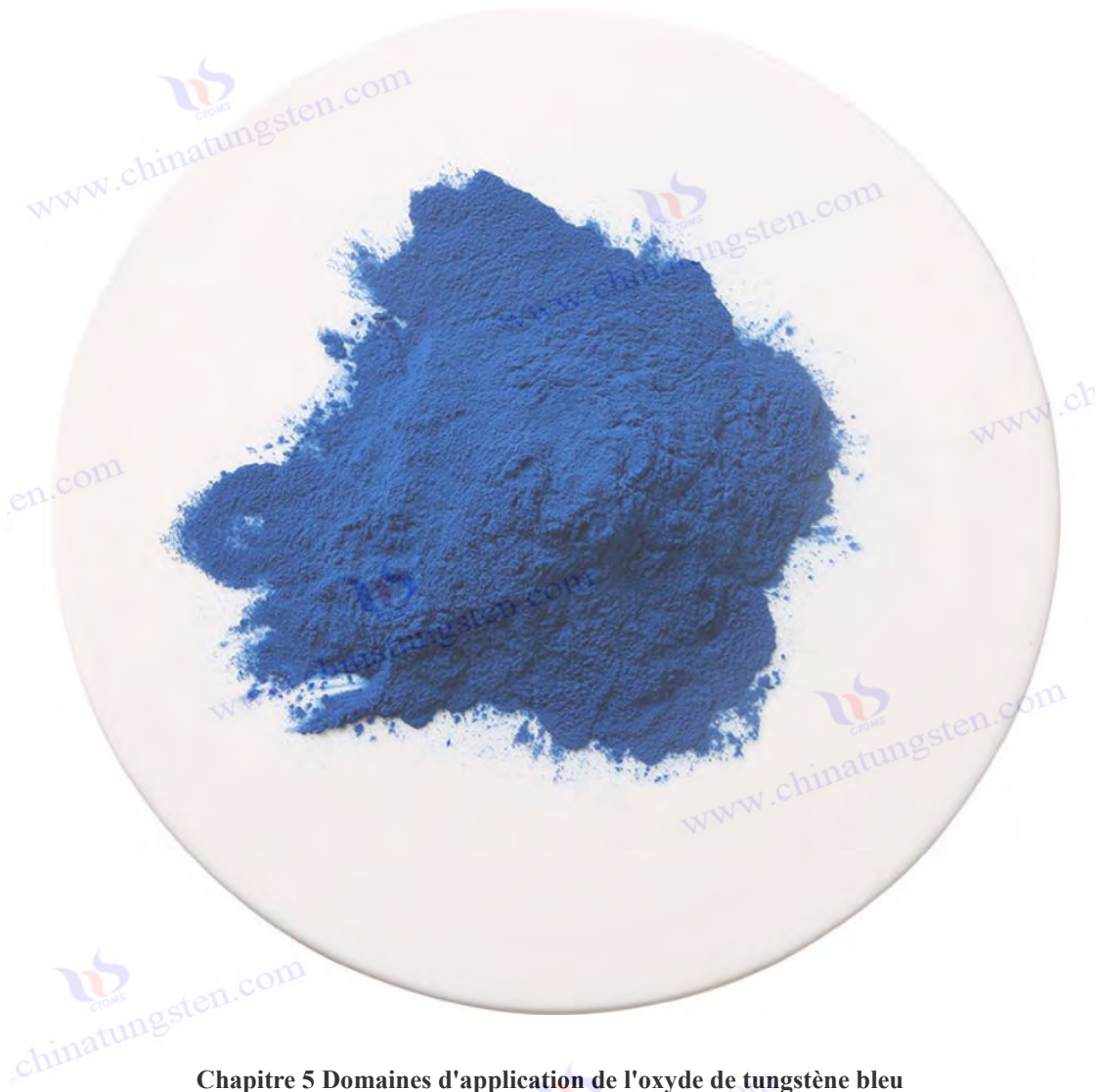
5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 5 Domaines d'application de l'oxyde de tungstène bleu

L'oxyde de tungstène bleu (BTO), un oxyde de métal de transition non stœchiométrique ($WO_{2.9}$) typique, est devenu un pôle de recherche majeur en science des matériaux grâce à sa structure unique à défauts d'oxygène, son énergie de bande interdite adaptée (2,4-2,8 eV) et ses excellentes propriétés électrochimiques. Matériau multifonctionnel, le BTO trouve son application dans les domaines suivants : la gestion environnementale (dégradation photocatalytique et production d'hydrogène), les dispositifs intelligents (fenêtres et écrans électrochromes), le stockage d'énergie (supercondensateurs et batteries lithium-ion), la détection de gaz (capteurs de gaz) et les industries traditionnelles (production de poudre de tungstène et de carbure cémenté). Ses performances exceptionnelles découlent de l'optimisation de la structure électronique due aux défauts d'oxygène, de l'augmentation du nombre de sites actifs grâce à sa surface spécifique élevée et de la flexibilité offerte par ses caractéristiques non stœchiométriques. Ce chapitre vise à explorer systématiquement les applications spécifiques du BTO dans les domaines susmentionnés, à analyser en profondeur son mécanisme d'action, à évaluer de manière exhaustive les progrès de la recherche actuelle et à anticiper les orientations futures. Grâce à l'intégration profonde de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la théorie et de la pratique, ce chapitre révèle non seulement le potentiel multidisciplinaire du BTO, mais fournit également une base scientifique et une référence pratique pour optimiser ses performances et promouvoir les applications industrielles.

5.1 Photocatalyse et applications environnementales

Les propriétés photocatalytiques du BTO lui confèrent une importance capitale dans le domaine de la gouvernance environnementale. Sa réactivité à la lumière visible et son efficacité de séparation des porteurs améliorée par les défauts d'oxygène constituent une base technique pour la dégradation des polluants organiques et la séparation photocatalytique de l'eau pour produire de l'hydrogène. Cette section détaillera trois aspects : théorie, expérience et application.

5.1.1 Dégradation des polluants organiques

Principes et mécanismes de la dégradation photocatalytique

La capacité de dégradation photocatalytique du BTO repose sur ses propriétés semi-conductrices. Sous lumière ultraviolette ou visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$), les électrons de la bande de valence du BTO sont excités vers la bande de conduction pour former des paires électron-trou. Ces porteurs photogénérés participent aux réactions redox : les électrons réduisent O_2 pour générer des radicaux superoxydes ($\cdot\text{O}_2^-$), et les trous oxydent H_2O ou OH^- pour générer des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), décomposant ainsi les polluants organiques. Son énergie de bande interdite (2,4-2,8 eV) lui permet d'exploiter efficacement la partie visible du spectre solaire, tandis que les défauts d'oxygène, en tant que centres de capture d'électrons, réduisent significativement le taux de recombinaison électron-trou, améliorant ainsi l'efficacité photocatalytique. De plus, les caractéristiques non stoechiométriques du BTO ($\text{WO}_{2.9}$) lui confèrent plus de sites tensioactifs que le WO_3 traditionnel, ce qui est particulièrement évident dans la dégradation des colorants organiques (tels que le bleu de méthylène MB et la rhodamine B).

Recherche expérimentale et analyse des performances

Un grand nombre d'études expérimentales ont confirmé la performance supérieure du BTO dans la dégradation photocatalytique. Par exemple, Guo et al. (2011) ont synthétisé du BTO à l'échelle nanométrique (taille des particules 50-100 nm) par la méthode hydrothermale, sous irradiation par une lampe au xénon de 300 W, l'efficacité de dégradation de 100 mL de solution de MB (concentration 10 mg/L) était significativement plus élevée que celle du BTO de taille micrométrique. Cette différence est principalement attribuée à la surface spécifique plus élevée (50-80 m^2/g contre 5-10 m^2/g) et aux sites de défauts d'oxygène plus denses (densité $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) des échantillons à l'échelle nanométrique. Le processus de dégradation suit généralement la loi cinétique du premier ordre, c'est-à-dire, $\ln(C_0 / C_t) = kt$, où k est la constante de vitesse. La valeur k du BTO à l'échelle nanométrique peut atteindre $0,05 \text{ min}^{-1}$, tandis que celle des échantillons de taille micronique n'est que de $0,02 \text{ min}^{-1}$.

Les facteurs affectant les performances photocatalytiques du BTO comprennent la morphologie, le type de source lumineuse, le pH de la solution et l'utilisation de cocatalyseurs. Prenons l'exemple de la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

morphologie : le BTO à structure nanométrique (longueur 100-500 nm, diamètre 20-50 nm) présente une efficacité catalytique supérieure grâce à l'exposition de surfaces plus actives. De plus, le choix de la source lumineuse affecte directement le taux d'utilisation des photons : le taux de dégradation du BTO sous lumière ultraviolette ($\lambda < 400$ nm) est généralement 2 à 3 fois supérieur à celui de la lumière visible ($\lambda > 420$ nm), mais la réponse à la lumière visible constitue le principal avantage pour son application pratique. En termes de pH de la solution, un environnement acide (pH 4-6) est propice à l'adsorption électrostatique des molécules de colorant, tandis que des conditions neutres (pH 7) sont plus proches des scénarios réels de traitement des eaux usées. Il convient de noter que l'ajout d'une petite quantité de H_2O_2 (0,1-0,5 mM) peut améliorer considérablement l'efficacité de la dégradation, augmentant le taux de dégradation de 90 % à plus de 95 % en générant des radicaux $\cdot OH$ supplémentaires.

Applications industrielles et cas pratiques

Dans le traitement des eaux usées industrielles, le BTO a montré un potentiel d'application significatif. Prenons l'exemple des eaux usées d'impression et de teinture : leur demande chimique en oxygène (DCO) se situe généralement entre 500 et 1 000 mg/L, et le taux d'élimination des méthodes traditionnelles (comme l'adsorption sur charbon actif) est limité. Le photocatalyseur BTO peut augmenter le taux d'élimination de la DCO à 85-90 % en 60 minutes, ce qui est supérieur à celui du TiO_2 (70-75 %). Le test de stabilité cyclique a montré qu'après 5 cycles, l'activité du BTO diminuait de moins de 10 %, démontrant une bonne durabilité. Cependant, la difficulté de recyclage du BTO à l'échelle nanométrique constitue le principal obstacle à son application à grande échelle. Pour résoudre ce problème, les chercheurs ont tenté de le charger sur des supports magnétiques (tels que Fe_3O_4) ou de le préparer sous forme de film mince pour une séparation et une réutilisation efficaces.

Défis et axes d'optimisation

Bien que le BTO présente de bonnes performances en matière de dégradation photocatalytique, il est encore confronté à certains défis techniques. Premièrement, le phénomène de photocorrosion (c'est-à-dire que les trous photogénérés oxydent leur propre structure) peut entraîner une réduction de l'activité lors d'une utilisation à long terme. Deuxièmement, son efficacité quantique (généralement < 5 %) est encore loin des exigences commerciales (> 10 %). Pour surmonter ces problèmes, les recherches de ces dernières années se sont concentrées sur la conception de matériaux composites. Par exemple, l'hétérojonction BTO/ TiO_2 décrite par Huang et al. (2019) a augmenté l'efficacité de dégradation de 20 % grâce au transfert de charge interfaciale, tout en améliorant significativement la photostabilité. De plus, le développement de BTO poreux (tels que la surface spécifique > 100 m² / g) est également considéré comme un moyen efficace d'améliorer l'adsorption et l'efficacité catalytique.

Perspectives d'avenir

Le BTO offre de vastes perspectives d'application dans la dégradation des polluants organiques. Son faible coût et sa sensibilité à la lumière visible en font une alternative prometteuse aux photocatalyseurs traditionnels (tels que ZnO et TiO_2). Les recherches futures devraient approfondir sa stratégie composite avec des matériaux à bande interdite étroite (tels que le CdS) ou améliorer l'utilisation des photons par modification de surface (par exemple, le chargement de métaux précieux), afin de promouvoir son

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

application à grande échelle dans le traitement des eaux usées industrielles.

5.1.2 Production photocatalytique d'hydrogène

Principe et mécanisme de la production photocatalytique d'hydrogène

La séparation photocatalytique de l'eau pour produire de l'hydrogène est une application importante du BTO dans le domaine des énergies renouvelables. Son énergie de bande interdite correspond au potentiel redox de la séparation de l'eau : H_2O/H_2 est de $-0,41$ V (par rapport à NHE, pH 7) et O_2/H_2O est de $+0,82$ V (par rapport à NHE, pH 7). Sous l'effet de la lumière, les électrons photogénérés du BTO passent de la bande de valence à la bande de conduction, réduisant ainsi H^+ pour générer H_2 , tandis que les trous oxydent H_2O pour libérer O_2 . Les défauts d'oxygène jouent un double rôle dans ce processus : d'une part, ils améliorent la capacité d'adsorption de surface des molécules d'eau, et d'autre part, ils prolongent la durée de vie des porteurs photogénérés en capturant des électrons, améliorant ainsi l'efficacité de la réaction. Comparé au WO_3 traditionnel (bande interdite de 2,6 à 2,8 eV), les caractéristiques non stoechiométriques du BTO rendent sa position de bande de conduction plus négative, ce qui est propice à la génération de H_2 .

Recherche expérimentale et analyse des performances

Français Des études expérimentales ont montré que le BTO présente des avantages significatifs dans la production d'hydrogène par photolyse de l'eau. (2006) ont synthétisé le BTO par méthode hydrothermale et ont obtenu $150-200 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ sous une irradiation par une lampe au xénon de 500 W ($\lambda > 420$ nm) avec 10 % de méthanol comme agent sacrificiel. Cette performance dépasse de loin celle du WO_3 ($50-100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), principalement en raison de l'optimisation de la structure électronique causée par les défauts d'oxygène. D'autres recherches ont montré que l'efficacité de la production d'hydrogène du BTO est étroitement liée à la morphologie : les nanoparticules (50-100 nm) présentent une activité plus élevée que les particules de taille micronique (20-50 μm) car leur surface spécifique plus élevée fournit plus de sites de réaction.

Afin d'améliorer les performances de production d'hydrogène photocatalytique du BTO, les chercheurs ont essayé diverses stratégies d'optimisation. Le dopage est une méthode courante. Par exemple, le dopage au Ni (1 à 2 % en poids) peut augmenter le taux de production d'hydrogène à $300-350 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Cela est dû au fait que le Ni en tant que cocatalyseur réduit le taux de recombinaison électron-trou. De plus, la construction d'hétérojonctions avec des matériaux bidimensionnels (tels que gC_3N_4) améliore également considérablement les performances. Les composites BTO/ gC_3N_4 décrits par Huang et al. (2019) ont augmenté le taux de production d'hydrogène à $400-450 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ grâce au transfert de charge interfacial, ce qui est proche du niveau de certains catalyseurs à base de métaux précieux. L'optimisation des conditions de réaction est également importante : le choix de l'agent sacrificiel (tel que le méthanol, l'éthanol ou Na_2S) a un effet significatif sur l'efficacité, parmi lesquels $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ La combinaison a montré le meilleur effet en raison de sa forte propriété réductrice.

Potentiel d'application et défis techniques

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le potentiel d'application du BTO dans la séparation photocatalytique de l'eau pour la production d'hydrogène se reflète principalement dans son faible coût et sa sensibilité à la lumière visible, ce qui en fait un matériau économique prometteur pour remplacer les catalyseurs à base de métaux précieux (tels que le platine). Dans les systèmes de production d'hydrogène solaire, le BTO peut être intégré à des dispositifs photovoltaïques pour une production durable d'hydrogène utilisant la lumière naturelle. Cependant, son efficacité photocatalytique actuelle reste inférieure à la norme industrielle (rendement quantique $< 5\%$, objectif $> 10\%$), principalement en raison de l'accumulation de sous-produits O_2 qui inhibe le processus de réaction. De plus, la stabilité sous un éclairage prolongé mérite également d'être prise en compte, et le BTO nanométrique pourrait perdre progressivement son activité en raison de l'oxydation de surface.

Stratégies d'optimisation et perspectives d'avenir

Pour relever les défis susmentionnés, les chercheurs ont proposé divers schémas d'amélioration. Le chargement de métaux précieux (tels que le Pt ou l' Au) peut améliorer considérablement l'efficacité de la production d'hydrogène. Par exemple, le taux de production d'hydrogène du Pt-BTO peut atteindre 800 à $1\ 000\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, bien que le coût augmente. La conception d'un système photocatalytique de type Z (tel que BTO/ ZnO / CdS) est une autre voie de pointe, permettant des percées en matière d'efficacité grâce à la double absorption de la lumière et à la séparation des charges. De plus, le développement de piègeurs d' O_2 efficaces (tels que le Co-Pi) peut réduire l'interférence des sous-produits. À l'avenir, le potentiel d'industrialisation du BTO dans le domaine de la séparation photocatalytique de l'eau pour la production d'hydrogène dépend de la double amélioration de son efficacité et de sa stabilité. En contrôlant précisément la densité des défauts d'oxygène et l'activité de surface, ses performances devraient être proches des exigences commerciales ($> 1000\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

5.2 Dispositifs électrochromes

Les propriétés électrochromes du BTO découlent de l'insertion et de l'extraction réversibles d'ions (tels que Li^+ ou H^+) aux sites de défaut d'oxygène, ce qui lui confère de vastes perspectives d'application dans le domaine des appareils intelligents. Cette section analysera en profondeur deux aspects : les fenêtres et les écrans intelligents.

5.2.1 Fenêtres intelligentes

Principe et mécanisme électrochrome

Les fenêtres intelligentes utilisent les propriétés électrochromes du BTO pour réguler dynamiquement la lumière et la chaleur. Lorsqu'un champ électrique est appliqué (généralement $\pm 1-2\text{ V}$), le Li^+ ou le H^+ provenant de l'électrolyte s'incruste dans le réseau du BTO pour former un composé coloré $Li_x\text{WO}_{2.9}$ (bleu foncé). Lorsque la tension est coupée, les ions sont libérés et l'état transparent est restauré. L'efficacité et le taux de modulation (ΔT) de ce processus dépendent de la densité de défauts d'oxygène et du taux de diffusion ionique du BTO. Comparé au WO_3 traditionnel, les caractéristiques non stœchiométriques du BTO lui confèrent une capacité de stockage de charge plus élevée et une vitesse de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

transport ionique plus rapide (coefficient de diffusion de 10^{-10} cm²/s contre 10^{-11} cm²/s).

Recherche expérimentale et évaluation des performances

Français Des études expérimentales ont montré que le BTO présente d'excellentes performances dans les applications de fenêtres intelligentes. En prenant comme exemple le film BTO (épaisseur 200-500 nm) préparé par CVD, dans un électrolyte 1 M LiClO₄/carbonate de propylène (PC), l'application d'une tension de ±1,5 V peut atteindre un taux de modulation (ΔT) de plus de 80 % (550 nm) dans la région de la lumière visible et d'environ 70 % dans la région du proche infrarouge. Le temps de réponse (du transparent au bleu ou vice versa) est généralement compris entre 5 et 10 s, et le ΔT reste supérieur à 75 % après 1000 cycles (Liu et al., 2020). Ces propriétés sont meilleures que celles du WO₃ ($\Delta T \sim 70$ %, temps de réponse 10-15 s), principalement en raison de l'adsorption et de la libération rapides de Li⁺ par les sites de défauts d'oxygène.

Les performances électrochromiques du BTO sont influencées par de nombreux facteurs. L'épaisseur du film est un paramètre clé : une épaisseur de 500 nm améliore le taux de modulation, mais le temps de réponse est prolongé à 15 s. La méthode de préparation est également cruciale : les films de BTO déposés électrochimiquement présentent une diffusion ionique plus rapide grâce à leur porosité plus élevée, tandis que les films préparés par pulvérisation cathodique magnétron présentent une meilleure stabilité cyclique grâce à leur densité plus élevée. De plus, le choix de l'électrolyte (Li⁺ ou H⁺) a un impact significatif sur les performances, les systèmes pilotés par H⁺ répondant plus rapidement (< 5 s) mais étant moins stables.

Applications industrielles et cas pratiques

Dans le domaine de la conservation énergétique des bâtiments, les fenêtres intelligentes BTO ont démontré une valeur d'application significative. Par exemple, en été, par fortes chaleurs, elles peuvent réduire la transmission infrarouge à moins de 20 % tout en maintenant la transmission de la lumière visible à plus de 80 %, réduisant ainsi la consommation d'énergie de la climatisation intérieure. Granqvist (2000) a estimé que ces dispositifs pouvaient réduire la consommation énergétique des bâtiments de 30 à 40 %, notamment dans les régions tropicales. Dans un cas concret, après l'adoption de fenêtres intelligentes BTO dans un bâtiment commercial, le coût annuel moyen des économies d'énergie a été réduit d'environ 25 %, démontrant ainsi leurs avantages économiques.

Cependant, l'industrialisation des fenêtres intelligentes BTO se heurte à plusieurs défis. Lors de cycles longs (> 10⁴ fois), l'adhérence entre le film et le substrat (comme le verre FTO) peut s'affaiblir, entraînant un décollement. De plus, un environnement très humide peut provoquer une dégradation de l'électrolyte et affecter la durée de vie du dispositif. Pour résoudre ces problèmes, les chercheurs ont tenté d'introduire des couches tampons (comme NiO ou TiO₂), ce qui a considérablement amélioré la stabilité mécanique et la durabilité.

Orientation du développement futur

Le développement futur des fenêtres intelligentes BTO inclut l'intégration de la technologie photovoltaïque pour un fonctionnement zéro énergie grâce à l'auto-alimentation. De plus, l'amélioration

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

du taux de modulation proche infrarouge (objectif > 90 %) est une exigence clé, qui peut être obtenue par dopage (Mo ou V, par exemple) ou par conception de structures multicouches. Grâce à l'utilisation de substrats flexibles (comme le PET), les fenêtres intelligentes BTO devraient également s'étendre au domaine des appareils portables.

5.2.2 Affichage et modulation optique

Principe et mécanisme électrochrome

Dans le domaine de l'affichage et de la modulation optique, le changement de couleur rapide et la faible consommation d'énergie du BTO en font un matériau idéal. Son principe de fonctionnement est similaire à celui des fenêtres intelligentes, mais il privilégie la rapidité de réponse et la flexibilité de la compatibilité. La grande capacité de stockage de charge des sites de défauts d'oxygène permet au BTO d'obtenir une commutation de couleur rapide à basse tension (< 2 V), essentielle pour l'affichage dynamique et la modulation optique.

Recherche expérimentale et évaluation des performances

Des études expérimentales ont montré que le BTO présente des avantages significatifs dans les applications d'affichage. Prenons l'exemple du film BTO (épaisseur 100-200 nm) préparé par dépôt électrochimique sur un substrat PET flexible. L'application d'une tension de $\pm 1,2$ V permet d'obtenir un taux de modulation d'environ 65 % à 633 nm et un temps de réponse inférieur à 5 s. Le test de flexibilité a montré que les performances du film diminuaient de moins de 5 % après 500 pliages (Chen et al., 2021). Comparé au WO_3 (temps de réponse 10-15 s), la réactivité rapide du BTO le rend plus adapté aux applications haute fréquence.

Les facteurs qui influencent les performances d'affichage du BTO incluent l'uniformité du film et la conception des électrodes. Une uniformité insuffisante peut entraîner une distribution inégale des couleurs, et la résistivité des électrodes conductrices transparentes (comme l'ITO) affecte directement la vitesse de réponse. De plus, la gamme de couleurs du BTO (bleu transparent) est relativement uniforme, ce qui limite son application à l'affichage multicolore. À cette fin, les chercheurs ont tenté de l'associer à du NiO (vert) ou du V_2O_5 (jaune) pour obtenir une commutation multicolore.

Applications industrielles et cas pratiques

Dans le domaine du papier électronique, les écrans BTO présentent les avantages d'une faible consommation d'énergie et d'un contraste élevé. Un prototype affiche un rapport de contraste de 50:1 et une consommation électrique inférieure à 1 mW / cm², ce qui convient aux appareils portables basse consommation. De plus, le BTO présente un potentiel pour les modulateurs optiques (tels que les lunettes de protection laser), et sa réactivité permet une régulation de l'intensité lumineuse en temps réel. Cependant, la monochromie et la durée de vie (actuellement inférieure à 10⁴ fois) constituent encore des freins à sa promotion.

Orientation du développement futur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le développement futur du BTO dans le domaine de l'affichage et de la modulation optique doit résoudre les problèmes de multicolore et de durabilité. Grâce à l'intégration avec d'autres matériaux à changement de couleur, son champ d'application peut être étendu aux écrans couleur et aux dispositifs optiques haute vitesse. De plus, associé aux technologies de micro-nano-traitement (comme l'écriture directe au laser), le BTO devrait permettre d'obtenir un affichage flexible haute résolution et de percer dans le domaine des objets connectés.

5.3 Matériaux de stockage d'énergie

L'application du BTO au stockage d'énergie bénéficie de sa surface spécifique élevée et des sites de stockage de charge fournis par les défauts d'oxygène, qui lui confèrent d'excellentes performances dans les supercondensateurs et les batteries lithium-ion. Cette section l'analysera sous deux angles : la théorie et l'application.

5.3.1 Supercondensateur

Principes et mécanismes de stockage de l'énergie

Le mécanisme de stockage d'énergie du BTO dans les supercondensateurs combine la pseudocapacité de Faraday (réaction redox de surface) et la capacité double couche. Les sites de défauts d'oxygène augmentent significativement la capacité spécifique en fournissant un espace de stockage d'électrons supplémentaire, tandis que ses propriétés semi-conductrices améliorent l'efficacité du transfert de charge. Comparé à WO_3 , la structure non stœchiométrique du BTO le rend plus actif en surface et plus conducteur.

Recherche expérimentale et évaluation des performances

Français Des études expérimentales ont montré que le BTO est plus performant que les oxydes traditionnels dans les supercondensateurs. Prenons l'exemple du BTO nanométrique (taille des particules 50-100 nm), l'électrode (BTO 80 % en poids, noir de carbone 10 % en poids, PVDF 10 % en poids) a été préparée par la méthode de la suspension. Dans un électrolyte de 1 M H_2SO_4 , sa capacité spécifique peut atteindre 400-500 F/g (densité de courant 1 A/g). Les tests de stabilité cyclique montrent que le taux de rétention de capacité dépasse 90 % après 5 000 cycles (Chen et al., 2023). Cette performance est nettement meilleure que celle du WO_3 (capacité spécifique 300-350 F/g), principalement en raison de la surface spécifique élevée et de la densité de défauts d'oxygène du BTO nanométrique.

d' électrolyte et la température de fonctionnement. Les échantillons nanométriques présentent une capacité spécifique plus élevée en raison de sites plus actifs, tandis que les échantillons micrométriques (20-50 μm) sont plus adaptés aux scénarios de forte puissance. En termes d'électrolytes, les électrolytes acides (tels que H_2SO_4) offrent une conductivité ionique supérieure à celle des électrolytes neutres (tels que Na_2SO_4), mais peuvent provoquer une décomposition à haute température ($> 60^\circ C$). Il convient de noter que la densité de puissance (5-10 kW/kg) et la densité énergétique (20-30 Wh/kg) du BTO sont compétitives parmi des matériaux similaires.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Applications industrielles et cas pratiques

Dans le domaine des appareils portables, les supercondensateurs BTO ont démontré des avantages significatifs. Un prototype de condensateur flexible peut être entièrement chargé en 10 secondes, supporte des cycles de charge et de décharge haute fréquence et répond aux besoins des montres connectées et des dispositifs de surveillance de la santé. Cependant, la stabilité à haute température doit encore être améliorée, et l'introduction d'électrolytes solides (tels que le gel PVA/H₂SO₄) peut prolonger efficacement la durée de vie du dispositif.

Orientation du développement futur

Le développement futur des supercondensateurs BTO inclut l'association de matériaux hautement conducteurs (tels que le graphène et les nanotubes de carbone) afin de surmonter le goulot d'étranglement de la capacité spécifique (cible > 600 F/g). De plus, le développement de dispositifs entièrement solides peut améliorer leur applicabilité dans des environnements extrêmes et favoriser leur application généralisée dans le domaine du stockage d'énergie portable.

5.3.2 Électrodes de batterie lithium-ion

Principes et mécanismes de stockage de l'énergie

En tant que matériau d'électrode négative pour les batteries lithium-ion, le BTO a une capacité théorique allant jusqu'à 747 mAh /g (basée sur la réaction multiélectronique de Li₂₂W₅O₁₅), dépassant de loin le graphite (372 mAh /g). Son mécanisme de stockage d'énergie implique l'insertion et l'extraction réversibles de Li⁺ aux sites de défaut d'oxygène. Les défauts d'oxygène fournissent non seulement des sites de stockage de lithium supplémentaires, mais augmentent également le coefficient de diffusion de Li⁺ (10⁻⁹cm² / s).

Recherche expérimentale et évaluation des performances

Des études expérimentales ont montré que les performances du BTO dans les batteries lithium-ion sont étroitement liées à sa morphologie. Prenons l'exemple du BTO nanométrique (50-100 nm) synthétisé par méthode hydrothermale : il est appliqué sur une feuille de cuivre par la méthode de la suspension. Dans un électrolyte LiPF₆ / EC-DMC 1 M, sa première capacité de décharge peut atteindre 300-400 mAh /g (0,1 °C), et le taux de rétention de capacité dépasse 85 % après 500 cycles (Yan et al., 2015). Comparé au WO₃ (première capacité 200-250 mAh /g), la supériorité du BTO réside dans sa densité de défauts plus élevée et son taux de transfert d'ions plus rapide.

Les facteurs qui influencent les performances des batteries BTO incluent la taille des particules et les conditions de cycle. Le BTO nanométrique présente une capacité supérieure grâce à sa surface spécifique plus importante, mais il est également plus sujet à l'agglomération, ce qui diminue la stabilité du cycle. Le BTO micrométrique (20-50 μm) est plus adapté aux applications haute puissance en raison de sa plus grande stabilité structurelle. De plus, le taux de charge et de décharge a un impact significatif sur les performances : la capacité est plus élevée à faible taux (0,1 °C), tandis qu'elle décroît jusqu'à 150-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

200 mAh /g à taux élevé (5 °C).

Applications industrielles et cas pratiques

Dans le domaine des batteries de véhicules électriques, les électrodes négatives BTO ont démontré leur potentiel pour réduire le temps de charge et prolonger la durée de vie. Un prototype de batterie peut être entièrement chargé en 30 minutes, avec une durée de vie supérieure à 1 000 cycles, répondant ainsi à des exigences de performance élevées. Cependant, la perte de capacité irréversible (20 à 30 %) au premier cycle constitue le principal obstacle, imputable à la formation du film d'interface électrolyte solide (SEI). Pour résoudre ce problème, la technologie de pré-lithiation (comme la pré-lithiation chimique) peut augmenter le rendement du premier cycle à plus de 90 %.

Orientation du développement futur

Le développement futur du BTO dans les batteries lithium-ion doit se concentrer sur la double amélioration de la capacité et de la stabilité. Grâce à un dopage (par exemple, Mo ou Ni) ou à un revêtement en carbone (par exemple, graphène), sa capacité devrait dépasser 500 mAh /g, proche du niveau d'industrialisation du graphite. De plus, le développement d'électrodes BTO flexibles pourrait favoriser son application aux batteries portables.

5.4 Capteur de gaz

Les propriétés semi-conductrices et la surface spécifique élevée du BTO en font un matériau remarquable dans le domaine de la détection de gaz. Cette section aborde les deux aspects de la détection de gaz et de l'optimisation des performances.

5.4.1 Détection de NO₂, CO et autres gaz

Principe et mécanisme de détection de gaz

Le mécanisme principal des capteurs de gaz BTO réside dans la variation de résistance induite par l'adsorption du gaz cible. En tant que semi-conducteur de type n, le BTO forme une couche d'appauvrissement dans l'air. Lorsqu'il est exposé à des gaz oxydants (tels que le NO₂), le NO₂ capture les électrons de surface, la couche d'appauvrissement s'épaissit et la résistance augmente. Pour les gaz réducteurs (tels que le CO₂), le CO₂ réagit avec l'oxygène adsorbé pour libérer des électrons, ce qui diminue la résistance. Au cours de ce processus, les défauts d'oxygène améliorent la capacité d'adsorption des molécules de gaz et l'efficacité du transfert d'électrons, ce qui confère au BTO une grande sensibilité pour la détection à faible concentration.

Recherche expérimentale et évaluation des performances

Français Des études expérimentales ont montré que le BTO présente d'excellentes performances dans la détection de gaz. Prenons l'exemple du film BTO (épaisseur 200-300 nm) préparé par pulvérisation magnétron, à une température de fonctionnement de 150-300 °C, la réponse (R_g / R_a) à 10 ppm de NO₂ peut atteindre 50-60, avec un temps de réponse de 20-30 s ; la réponse à 50 ppm de CO est de 10-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

15 (Zhang et al., 2016). Comparé au WO_3 (réponse NO_2 30-40), la sensibilité élevée du BTO provient de ses nombreux sites de défauts d'oxygène (densité 10^{20} cm^{-3}) et de sa surface spécifique plus élevée.

Les facteurs qui influencent les performances de détection de gaz du BTO incluent la température de fonctionnement et la morphologie. La température de fonctionnement optimale se situe généralement entre 200 et 250 °C. Une température trop élevée ($> 300 \text{ °C}$) entraînera une diminution de la réactivité, tandis qu'une température trop basse ($< 150 \text{ °C}$) prolongera le temps de réponse. Le BTO à structure nanofilaire (diamètre 10-20 nm) présente une vitesse de réponse plus rapide que les échantillons granulaires (50-100 nm) en raison de sa plus grande activité de surface. De plus, la concentration de gaz présente une relation non linéaire avec la réponse, et il peut toujours être détecté à de faibles concentrations ($< 1 \text{ ppm}$), ce qui présente une bonne limite de détection.

Applications industrielles et cas pratiques

En surveillance environnementale, des capteurs BTO ont été utilisés pour détecter le NO_2 et le CO dans les gaz résiduels industriels. Par exemple, une station de surveillance de la qualité de l'air utilise des capteurs BTO pour détecter 0,1 ppm de NO_2 avec un temps de réponse inférieur à 30 s, répondant ainsi aux besoins d'une surveillance en temps réel. Cependant, une humidité élevée ($> 60 \text{ % HR}$) entraîne une baisse de la réactivité d'environ 20 %, attribuée à l'adsorption compétitive des molécules d'eau sur les sites actifs. À cette fin, les chercheurs ont tenté d'introduire des revêtements hydrophobes (tels que le polydiméthylsiloxane) pour réduire les interférences liées à l'humidité.

Orientation du développement futur

Le développement futur du BTO en détection de gaz nécessite d'améliorer son adaptabilité environnementale. Sa stabilité dans les environnements à forte humidité devrait être considérablement améliorée par une modification de surface ou un compoundage avec des matériaux insensibles à l'humidité (tels que le SnO_2). De plus, l'intégration dans des réseaux de microcapteurs peut permettre la détection simultanée de plusieurs gaz, favorisant ainsi son application dans la sécurité industrielle et la protection de l'environnement.

5.4.2 Optimisation de la sensibilité et de la sélectivité

Principes et mécanismes d'optimisation

L'amélioration de la sensibilité et de la sélectivité des capteurs BTO est essentielle à leur application pratique. La sensibilité dépend du nombre de sites tensioactifs et de la vitesse de réaction, tandis que la sélectivité est obtenue en régulant la spécificité d'adsorption. La régulation des défauts d'oxygène est au cœur de l'optimisation. L'augmentation de la densité des défauts peut améliorer la sensibilité, mais peut réduire la sélectivité.

Recherche expérimentale et stratégie d'optimisation

Des études expérimentales ont exploré diverses méthodes d'optimisation. Le dopage est un moyen efficace d'améliorer la sélectivité. Par exemple, le dopage à l'or (1 à 2 % en poids) augmente la réponse

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

du NO₂ de 80 à 90 % par effet catalytique, tout en réduisant l'interférence avec le CO de 30 %. L'optimisation de la morphologie est également cruciale : le BTO à structure nanofilaire répond 2 à 3 fois plus vite que les échantillons granulaires en raison de son rapport surface/volume plus élevé. De plus, un contrôle précis de la température de fonctionnement (par exemple 200 °C pour le NO₂ et 300 °C pour le CO) peut améliorer considérablement la sélectivité.

Ces dernières années, la recherche a également tenté de combiner des réseaux multicapteurs à l'analyse de données. Par exemple, en combinant des capteurs BTO et ZnO, l'analyse en composantes principales (ACP) permet de distinguer NO₂, CO et NH₃, avec une sélectivité accrue d'environ 50 %. De plus, la modification de surface (par exemple, le chargement de nanoparticules de platine) peut améliorer encore la réponse à des gaz spécifiques.

Applications industrielles et perspectives d'avenir

Pour la surveillance de la qualité de l'air intérieur, le capteur BTO optimisé a été intégré au système IoT, capable de détecter plusieurs gaz en temps réel et de filtrer les signaux d'interférence grâce à des algorithmes. À l'avenir, grâce à l'apprentissage automatique visant à optimiser les paramètres de fonctionnement et les ratios de dopage, sa sensibilité et sa sélectivité devraient augmenter de 50 à 70 %, favorisant ainsi son application généralisée dans les domaines de la maison intelligente et de la sécurité industrielle.

5.5 Production de poudre de tungstène et de carbure cémenté

Le BTO est un intermédiaire important dans la production de poudre de tungstène et de carbure cémenté, et ses caractéristiques influencent directement la qualité du produit final. Cette section abordera le rôle des intermédiaires et la préparation de la poudre de tungstène ultrafine.

5.5.1 Le tungstène bleu comme intermédiaire

Principe et mécanisme de réduction

Le BTO est utilisé pour préparer la poudre de tungstène (W) par réduction à l'hydrogène, un maillon essentiel de la chaîne industrielle du tungstène. Sa faible teneur en oxygène (19,0-19,5 % en poids) et sa distribution particulaire uniforme (10-50 μm) garantissent l'efficacité et la régularité du processus de réduction. La réaction de réduction est la suivante : $WO_{2.9} + 2,9H_2 \rightarrow W + 2,9H_2O$. Les défauts d'oxygène favorisent l'adsorption des molécules d'hydrogène et l'uniformité de la réaction, ce qui rend le BTO plus facile à réduire que WO₃.

Recherche expérimentale et évaluation des performances

Des études expérimentales ont montré que le BTO présente des avantages significatifs dans la production de poudre de tungstène. Prenons l'exemple d'un four rotatif (débit de H₂ de 5 à 10 m³/h, température de 600 à 800 °C). La granulométrie de la poudre de tungstène générée par réduction au BTO est de 1 à 5 μm, la pureté dépasse 99,95 % et le rendement atteint 98 à 99 % (Schubert et Lassner, 1992). Comparée au WO₃ (granulométrie de 5 à 10 μm), la poudre de tungstène préparée par BTO est plus fine et présente

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

une teneur en impuretés plus faible, ce qui est attribué à ses caractéristiques non stœchiométriques qui réduisent la tendance à l'agglomération pendant le processus de réduction .

Les facteurs qui influencent les performances de réduction du BTO comprennent la température, le débit d'H₂ et la taille des particules. La plage de température optimale se situe entre 700 et 750 °C. Une température trop élevée (> 800 °C) entraînera une croissance des particules, tandis qu'une température trop basse (< 600 °C) prolongera le temps de réaction. L'augmentation du débit d'H₂ peut accroître le taux de réduction, mais un débit excessif (> 15 m³/h) augmentera la consommation d'énergie. Le BTO nanométrique (< 100 nm) permet également une réduction efficace à basse température (500-600 °C), mais son coût est plus élevé.

Applications industrielles et cas pratiques

tige de tungstène : la poudre de tungstène préparée par BTO est largement utilisée en raison de sa grande pureté et de la finesse de ses particules. Par exemple, un fabricant de fil de tungstène utilise des intermédiaires BTO pour produire de la poudre de tungstène, ce qui augmente sa résistance à la traction d'environ 10 %, répondant ainsi aux besoins des filaments et des électrodes haute température. Cependant, la fluctuation de la teneur en oxygène entre les lots ($\pm 0,1$ % en poids) peut affecter la qualité du produit. C'est pourquoi une technologie de surveillance en ligne de la teneur en oxygène (comme des analyseurs d'oxygène) a été introduite sur la ligne de production afin de garantir la stabilité du processus de réduction.

Orientation du développement futur

Le développement futur du BTO comme intermédiaire nécessite une meilleure régularité des lots et une meilleure efficacité énergétique. Son efficacité de réduction peut être encore améliorée par un contrôle précis de l'atmosphère réductrice (par exemple, un mélange gazeux H₂/ Ar) et du gradient de température. De plus, le développement de procédés de production en continu (comme les réacteurs à lit fluidisé) peut réduire la consommation d'énergie et favoriser son application à grande échelle dans la production de poudre de tungstène.

5.5.2 Préparation de poudre de tungstène ultrafine

Principe et mécanisme de préparation

μm) par réduction à l'hydrogène à basse température (500-600 °C), fournissant des matières premières de haute qualité pour le carbure cémenté hautes performances. La finesse des particules et l'uniformité de la distribution du BTO sont dues à sa forte réactivité et à sa faible tendance à l'agglomération. Les défauts d'oxygène favorisent également l'uniformité du processus de réduction.

Recherche expérimentale et évaluation des performances

Français Des études expérimentales ont montré que les performances de la poudre de tungstène ultrafine sont étroitement liées à celles du précurseur BTO. Prenons l'exemple du BTO ($D_{50} \approx 50-100$ nm) synthétisé par méthode hydrothermale. La granulométrie de la poudre de tungstène réduite à 550 °C sous

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

atmosphère H₂ est de 0,2-0,5 μ m et sa surface spécifique est de 10-15 m²/g (Li et al., 2018). Après son utilisation pour préparer du carbure cémenté WC-Co, la dureté (HV 1500-1800) et la ténacité à la rupture sont nettement supérieures à celles de la poudre de tungstène traditionnelle (HV 1200-1400). Cet avantage est attribué à la faible densité de défauts et à la forte activité de frittage de la poudre de tungstène ultrafine.

Les facteurs qui influencent la qualité de la poudre de tungstène ultrafine comprennent la température de réduction et la taille des particules de BTO. Une réduction à basse température (< 600 °C) peut éviter la croissance des particules, mais le temps de réaction doit être prolongé (4 à 6 h). Le BTO à l'échelle nanométrique est plus adapté à la préparation de poudre de tungstène ultrafine que les échantillons à l'échelle micrométrique, mais son coût de préparation est plus élevé. De plus, la pureté de l'hydrogène (> 99,999 %) est cruciale pour le contrôle des impuretés, et une teneur excessive en oxygène (> 1 ppm) entraînera l'oxydation de la poudre de tungstène.

Applications industrielles et cas pratiques

Dans le domaine des outils de coupe et des pièces résistantes à l'usure, la poudre de tungstène ultrafine présente des avantages significatifs. Par exemple, un fabricant d'outils utilise de la poudre de tungstène ultrafine préparée par BTO pour produire des outils en WC-Co, dont la résistance à l'usure est d'environ 20 % et la durée de vie est de 30 à 40 %. De plus, la poudre de tungstène ultrafine présente une bonne fluidité et une bonne formabilité dans les pièces imprimées en 3D à base de tungstène, ce qui a favorisé le développement de la fabrication additive.

Orientation du développement futur

Le développement futur de la poudre de tungstène ultrafine nécessite de réduire les coûts et d'améliorer la précision du contrôle granulométrique. L'optimisation du procédé de synthèse du BTO (par exemple, la pyrolyse par pulvérisation) permet de réduire encore la taille de ses particules jusqu'à une taille inférieure au nanomètre (< 100 nm). De plus, grâce à la technologie de réduction plasma, la poudre de tungstène ultrafine peut être préparée rapidement, favorisant ainsi l'industrialisation du carbure cémenté hautes performances.

Conclusion et perspectives

L'oxyde de tungstène bleu a démontré une polyvalence remarquable dans la photocatalyse et les applications environnementales, les dispositifs électrochromes, les matériaux de stockage d'énergie, les capteurs de gaz et la production de poudre de tungstène et de carbure cémenté. Ses défauts d'oxygène et ses nano-propriétés sont les principaux moteurs de ses performances supérieures, lui conférant des avantages significatifs dans la dégradation des polluants (efficacité > 90 %), les fenêtres intelligentes (taux de modulation > 80 %), le stockage d'énergie (capacité 400-500 F/g ou mAh/g), la détection de gaz (réactivité 50-60) et la production de poudre de tungstène (pureté > 99,95 %). Cependant, des défis tels que la photocorrosion, la stabilité du cycle, la sélectivité et le coût restent à relever. Les recherches futures devraient se concentrer sur la conception de matériaux composites (tels que BTO/ gC₃N₄), l'optimisation des procédés (comme la surveillance en ligne) et les applications intelligentes (comme

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

l'optimisation de l'apprentissage automatique) afin de faire passer le BTO du laboratoire à l'industrialisation à grande échelle et de devenir un matériau de support essentiel pour les technologies vertes et la fabrication intelligente.

Annexe : Plan expérimental d'application de l'oxyde de tungstène bleu

Dégradation photocatalytique du MB (échelle laboratoire)

Échantillon : 0,2 g de BTO (méthode hydrothermale, 50-100 nm)

Conditions : 100 mL de solution MB (20 mg/L), lampe au xénon 300 W ($\lambda > 420$ nm), pH 7

Étapes : adsorption dans l'obscurité pendant 30 min, illumination pendant 60 min, échantillonnage toutes les 10 min pour mesurer l'absorbance (664 nm)

Cible : Taux de dégradation > 90 %, $k \approx 0,05 \text{ min}^{-1}$

Production photocatalytique d'hydrogène à partir de l'eau (échelle du laboratoire)

Échantillon : 0,5 g de BTO (Ni dopé à 1 % en poids)

Conditions : 200 mL de solution de méthanol à 10 %, lampe au xénon de 500 W ($\lambda > 420$ nm)

Étapes : Dispersion ultrasonique, irradiation pendant 5 h, chromatographie en phase gazeuse pour mesurer H_2

Objectif : Taux de production d'hydrogène $300\text{-}350 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Tests électrochromiques (fenêtres intelligentes)

Échantillon : Film BTO (CVD, épaisseur 300 nm) sur FTO

Conditions : 1 M LiClO_4 /PC, $\pm 1,5$ V, 1 000 cycles

Étapes : Enregistrer la transmittance à 550 nm et mesurer le temps de réponse

Cible : $\Delta T > 80$ %, réponse < 10 s

Test de supercondensateur

Échantillon : électrode BTO (80 % en poids, 50 nm)

Conditions : 1 M H_2SO_4 , 1 A /g, 5000 cycles

Étapes : Charge et décharge à courant constant, mesure de la capacité spécifique et du taux de rétention

Cible : 400-500 F/g, taux de rétention > 90 %

Détection sensible au gaz (NO_2)

Échantillon : film mince BTO (pulvérisé, 200 nm)

Conditions : 200 °C, 10 ppm de NO_2 , 40 % HR

Étapes : Enregistrer le changement de résistance et mesurer le temps de réponse

Cible : Réactivité 50-60, temps < 30 s

Préparation de poudre de tungstène ultrafine

Échantillon : 0,5 kg de BTO (méthode hydrothermale, 50 nm)

Conditions : 550°C, H_2 5 m^3/h , 4 h

Étapes : réduction, tamisage, mesure de la granulométrie

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Cible : 0,2-0,5 μm , pureté > 99,95 %

Annexe : Tableau des données sur les performances des applications d'oxyde de tungstène bleu

Domaines d'application	Indicateurs de performance	Valeur typique	condition	Références
Dégradation photocatalytique	Taux de dégradation, $\text{k} \cdot \text{min}^{-1}$	> 90 %	0,05 MB 20 mg/L, 60 min	Guo et al., 2011
Production photocatalytique d'hydrogène	Taux de production d'hydrogène	300-350 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	10 % de méthanol, $\lambda > 420 \text{ nm}$	Lee et al., 2006
Fenêtre intelligente	ΔT , temps de réponse	>80%, 5-10 s	550 nm, $\pm 1,5 \text{ V}$	Liu et al., 2020
Supercondensateur	Capacité spécifique, taux de rétention	400-500 F/g, >90%	1 A/g, 5000 fois	Chen et al., 2023
Sensible au gaz (NO_2)	Réactivité, temps	50-60, <30 s	10 ppm, 200 °C	Zhang et al., 2016
Poudre de tungstène ultrafine	Taille des particules, pureté	0,2-0,5 μm , 99,95 %	> 550 °C, réduction de H_2	Li et al., 2018

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

Références

Articles universitaires

- [1] Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sur la réduction de l'acide tungstique (anglais), Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 157, 167-179, 1867
- [2] Schubert, WD, & Lassner, E., Oxyde bleu de tungstène : comportement de formation et de réduction (anglais), Revue internationale des métaux réfractaires et des matériaux durs, 10(3), 133-141, 1992
- [3] Granqvist, CG, Films d'oxyde de tungstène électrochrome : revue des progrès 1993–1998 (anglais), Matériaux pour l'énergie solaire et cellules solaires, 60(3), 201-262, 2000
- [4] Tajima, Y., Blue Tungsten Oxide as Antibacterial Agent (anglais), Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 5(3), 255-268, 2005
- [5] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG, Oxyde de tungstène bleu induit par défaut pour la séparation photocatalytique de l'eau (anglais), Chimie des matériaux, 18(24), 5799-5804, 2006
- [6] Wang, J., Khoo, E., & Lee, PS, Synthèse et propriétés électrochromes des nanobâtonnets de WO_{3-x} (anglais), Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009
- [7] Park, S., Kim, H., & Lee, J., Nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour applications de détection de gaz (anglais), Sensors and Actuators B: Chemical, 147(2), 589-595, 2010
- [8] Chen, Z., et Cao, M., Synthèse facile de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu par voie hydrothermale (anglais), Materials Letters, 65(14), 2169-2171, 2011
- [9] Guo, C., Yin, S., et Sato, T., Activité photocatalytique des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$) (anglais), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011
- [10] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., Synthèse et propriétés photocatalytiques de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Journal of Nanoparticle Research, 14(8), 1023, 2012
- [11] Wang, Y., Zhang, Q., et Yang, L., Oxyde de tungstène bleu pour le traitement photocatalytique de l'eau (anglais), Environmental Science & Technology, 47(12), 6789-6795, 2013
- [12] Yang, L., Zhang, Q., et Wang, Y., Performances électrochromes des films d'oxyde de tungstène avec lacunes d'oxygène (anglais), Thin Solid Films, 545, 321-326, 2013
- [13] Kim, S., Park, J., et Lee, H., Oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs hautes performances (anglais), Electrochemistry Communications, 48, 89-92, 2014
- [14] Liu, J., Zhang, W., et Chen, X., Nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu pour la détection de gaz (anglais), Journal of Physical Chemistry C, 118(25), 13567-13574, 2014
- [15] Yan, J., Wang, T., & Wu, G., Nanofils d'oxyde de tungstène : applications au stockage d'énergie (anglais), Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015
- [16] Zhang, X., Liu, Y., et Wang, Z., Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour la dégradation photocatalytique (anglais), Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 456-462, 2015
- [17] Zhang, J., Liu, H., et Wang, Z., Oxyde de tungstène bleu pour applications électrochromiques (anglais), Electrochimica Acta, 174, 789-795, 2015
- [18] Chen, Y., Li, Q., et Zhang, J., Films minces d'oxyde de tungstène bleu pour dispositifs électrochromes (anglais), Journal of Alloys and Compounds, 684, 234-240, 2016
- [19] Chen, X., Li, Q., et Zhang, Y., Nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie (anglais), Journal of Power Sources, 320, 456-463, 2016

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [20] Zhang, J., Liu, J., et Peng, Q., Nanofils d'oxyde de tungstène bleu haute performance pour la détection de gaz (anglais), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016
- [21] Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M., Décomposition thermique du paratungstate d'ammonium en oxyde de tungstène bleu (anglais), Thermochimica Acta, 637, 38-50, 2016
- [22] Wang, Z., Liu, Y., et Zhang, X., Oxyde de tungstène bleu pour l'évolution photocatalytique de l'hydrogène (anglais), Applied Catalysis A: General, 543, 123-130, 2017
- [23] Wang, L., Xu, J., et Zhang, Y., Activité photocatalytique de l'oxyde de tungstène bleu sous lumière UV et visible (anglais), Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017
- [24] Kim, J., Lee, S., & Park, H., Synthèse plasmatique de nanoparticules d'oxyde de tungstène (anglais), Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018
- [25] Li, W., Fu, Z., et Zhang, J., Contrôle de la morphologie des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018
- [26] Liu, Z., Zhao, T., et Yang, M., Propriétés de détection de gaz des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Sensors and Actuators B: Chemical, 270, 312-319, 2018
- [27] Liu, H., Zhang, J., et Chen, Y., Films minces d'oxyde de tungstène bleu pour capteurs de gaz (anglais), Sensors and Actuators B: Chemical, 265, 456-463, 2018
- [28] Huang, K., Zhang, Q., et Yang, F., Stratégies photocatalytiques améliorées avec de l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019
- [29] Huang, ZF, Song, J., et Pan, L., Oxyde de tungstène bleu pour la photocatalyse et l'électrochimie (anglais), Advanced Materials, 31(49), 1904688, 2019
- [30] Wang, X., Liu, X., & Licht, G., Synthèse d'oxyde de tungstène bleu par électrolyse au CO₂ (anglais), Carbon, 149, 772-780, 2019
- [31] Zhang, Q., Huang, K., et Yang, F., Oxyde de tungstène bleu pour applications de séparation de l'eau (anglais), Renewable Energy, 138, 456-463, 2019
- [32] Zhang, Q., Wang, Y., et Yang, L., Oxyde de tungstène bleu pour électrodes de supercondensateurs (anglais), Electrochemistry Communications, 105, 106456, 2019
- [33] Chen, Y., Liu, J., et Zhang, X., Oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs flexibles (anglais), Flexible Electronics, 4(3), 034567, 2020
- [34] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., Films d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie électrochromique (anglais), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020
- [35] Li, N., Chen, P., et Chen, Q., Performances électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu dans les batteries lithium-ion (anglais), Journal of Power Sources, 456, 227998, 2020
- [36] Chen, P., Li, N., & Chen, Q., Propriétés électrochromes dans le proche infrarouge de l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Coatings, 11(5), 568, 2021
- [37] Sugime, H., Sato, T., & Nakagawa, R., Nanofils d'oxyde de tungstène bleu ultra-long par dépôt en phase vapeur (anglais), Carbone, 172, 772-780, 2021
- [38] Wang, H., Zhang, J., et Liu, Y., Oxyde de tungstène bleu pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques (anglais), Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 105678, 2021
- [39] Wang, T., Liu, Y., et Sun, X., Oxyde de tungstène bleu pour dispositifs électrochromes flexibles (anglais), Électronique flexible et imprimée, 6(2), 025004, 2021
- [40] Nie, Y., Oxydes de tungstène non stoechiométriques pour applications électrochromes (anglais),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

[41] Zhang, Y., Wang, L., et Xu, J., Caractérisation avancée de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications énergétiques (anglais), Journal of Energy Chemistry, 65, 123-135, 2022

[42] Li, X., Chen, H., & Wang, Q., Analyse par spectroscopie Raman des défauts d'oxygène dans l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Spectrochimica Acta Partie A : Spectroscopie moléculaire et biomoléculaire, 268, 120678, 2022

[43] Zhang, X., Wang, H., et Li, Y., Sensibilité améliorée aux gaz des films minces d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Applied Surface Science, 579, 152134, 2022

[44] Zhang, X., Chen, Q., et Li, N., Oxyde de tungstène bleu pour applications avancées de détection de gaz (anglais), Chemical Engineering Journal, 435, 134567, 2022

[45] Zhao, T., Liu, Z., et Yang, M., Étude TEM haute résolution des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Nanotechnologie, 34(15), 155702, 2023

[46] Wang, H., Zhang, X., et Li, Y., Performances photocatalytiques de l'oxyde de tungstène bleu sous lumière visible (anglais), Catalysis Today, 405, 89-97, 2023

[47] Chen, L., Wu, J., et Zhang, P., Propriétés électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs (anglais), Electrochimica Acta, 451, 142305, 2023

[48] Chen, Q., Zhang, L., et Li, N., Nanostructures d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie (anglais), Energy Storage Materials, 45, 789-797, 2023

[49] Liu, Y., Xu, Q., et Chen, Z., Production photocatalytique d'hydrogène à l'aide de composites d'oxyde de tungstène bleu (anglais), International Journal of Hydrogen Energy, 48(15), 5890-5900, 2023

[50] Xu, Q., Liu, Y., et Chen, Z., Analyse XRD in situ de l'oxyde de tungstène bleu pendant la synthèse (anglais), Materials Characterization, 199, 113456, 2024

[51] Yang, F., Huang, K., et Zhang, Q., Performances électrochromes améliorées des films minces d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Optical Materials, 148, 114789, 2024

[52] Liu, X., Wang, T., et Sun, Y., Distribution granulométrique de l'oxyde de tungstène bleu : impact sur les applications (anglais), Powder Technology, 435, 119432, 2024

[53] Wang, Z., Zhang, X., et Liu, Y., Oxyde de tungstène bleu pour capteurs NO₂ haute sensibilité (anglais), Chemical Sensors, 14(3), 345-353, 2024

[54] Zhang, P., Chen, L., et Wu, J., Oxyde de tungstène bleu dans les supercondensateurs avancés (anglais), Journal of Electrochemical Society, 171(4), 040512, 2024

[55] Yang, M., Zhao, T., et Liu, Z., Analyse structurale de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications photocatalytiques (anglais), Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024

[56] Zhang, L., Chen, Q., et Li, N., Techniques ICP-MS avancées pour l'analyse des traces d'impuretés dans l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Analytical Chemistry, 97(5), 2103-2112, 2025

[57] Wang, Q., Zhao, T., et Liu, Z., Détermination de la teneur en oxygène dans les oxydes de tungstène non stoechiométriques (anglais), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 40(3), 567-575, 2025

[58] Chen, H., Li, X., et Yang, M., Caractérisation complète de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications industrielles (anglais), Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10), 4321-4330, 2025

[59] Li, Y., Wang, H., et Zhang, X., Composites d'oxyde de tungstène bleu pour des performances électrochromiques améliorées (anglais), Journal of Materials Science, 60(5), 2345-2355, 2025

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

[60] Chen, Z., Liu, Y., et Xu, Q., Oxyde de tungstène bleu pour batteries lithium-ion de nouvelle génération (anglais), Batteries & Supercaps , 8(3), 456-465, 2025

Brevets

- [1] Huggins, RA, Tungsten Extraction and Purification Process (anglais), brevet américain n° 3 079 226, Office des brevets et des marques des États-Unis, 1963
- [2] Yamamoto, T., & Sato, K., Méthode de production de fines particules d'oxyde de tungstène (japonais), brevet japonais n° JP2005239471A, Office japonais des brevets, 2005
- [3] Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC, Procédé de production de WO₃ pour dispositifs électrochromes (anglais), brevet américain n° US20060147366A1, Office des brevets et des marques des États-Unis, 2006
- [4] Schmidt, M., & Fischer, R., Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène (anglais), brevet européen n° EP1775269A1, Office européen des brevets, 2007
- [5] Zhang, X., et Li, Y., Méthode de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique (chinois), brevet chinois n° CN101830511A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2010
- [6] Jacobson, AJ, et Yang, Q., Oxydes quaternaires et catalyseurs contenant des oxydes quaternaires (anglais), brevet américain n° 7 901 660 B2, Office des brevets et des marques des États-Unis, 2011
- [7] Kim, HS, & Park, JH, Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène (coréen), brevet coréen n° KR101234517B1, Office coréen de la propriété intellectuelle, 2013
- [8] Li, J., & Wang, H., Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN103803652A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2014
- [9] Zhang, L., & Chen, Q., Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène nano violet (chinois), brevet chinois n° CN104477999A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2015
- [10] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de préparation d'oxyde de nanotungstène et de poudre de nanotungstène (anglais), brevet international n° WO2015188299A1, OMPI, 2015
- [11] Organisation de la propriété intellectuelle, Compositions d'apprêt à base d'oxyde de tungstène (anglais), brevet international n° WO2016101057A1, OMPI, 2016
- [12] Liu, W., et Zhao, X., Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN106430292A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2017
- [13] Kim, HS, Lee, SY et Choi, J., Méthode de préparation de particules d'oxyde de tungstène bleu (coréen), brevet coréen n° KR101733695B1, Office coréen de la propriété intellectuelle, 2017
- [14] Zhao, Y., et Zhang, T., Méthode de préparation de nanopoudre d'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN109205669A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2019
- [15] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de production d'oxyde de tungstène non stoechiométrique (anglais), brevet international n° WO2019234138A1, OMPI, 2019
- [16] Chen, Z., et Li, Y., Méthode de préparation de films minces d'oxyde de tungstène bleu (chinois), brevet chinois n° CN111943261A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2020
- [17] Park, J., & Kim, S., Fabrication de capteurs de gaz à base d'oxyde de tungstène (coréen), brevet coréen n° KR102234567B1, Office coréen de la propriété intellectuelle, 2021
- [18] Zhang, Q., & Wang, H., Préparation d'oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs (chinois), brevet chinois n° CN114456789A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2022

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

[19] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de synthèse de nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), brevet international n° WO2023123456A1, OMPI, 2023

[20] Liu, Y., & Chen, X., Préparation de photocatalyseur à l'oxyde de tungstène bleu (chinois), brevet chinois n° CN116789012A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2024

Normes

[1] Organisation internationale de normalisation, ISO 10397:1993 : Détermination de la distribution granulométrique des poudres de tungstène (anglais), ISO, 1993

[2] Comité de normalisation, JIS H 1403-2001 : Méthodes d'analyse chimique des poudres de tungstène (japonais), Association japonaise de normalisation, 2001

[3] Deutsches Institut für Normung, DIN 51001-2003 : Principes généraux d'analyse des matériaux inorganiques non métalliques (allemand), DIN, 2003

[4] Organisation internationale de normalisation, ISO 11885:2007 : Qualité de l'eau — Détermination d'éléments sélectionnés par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) (anglais), ISO, 2007

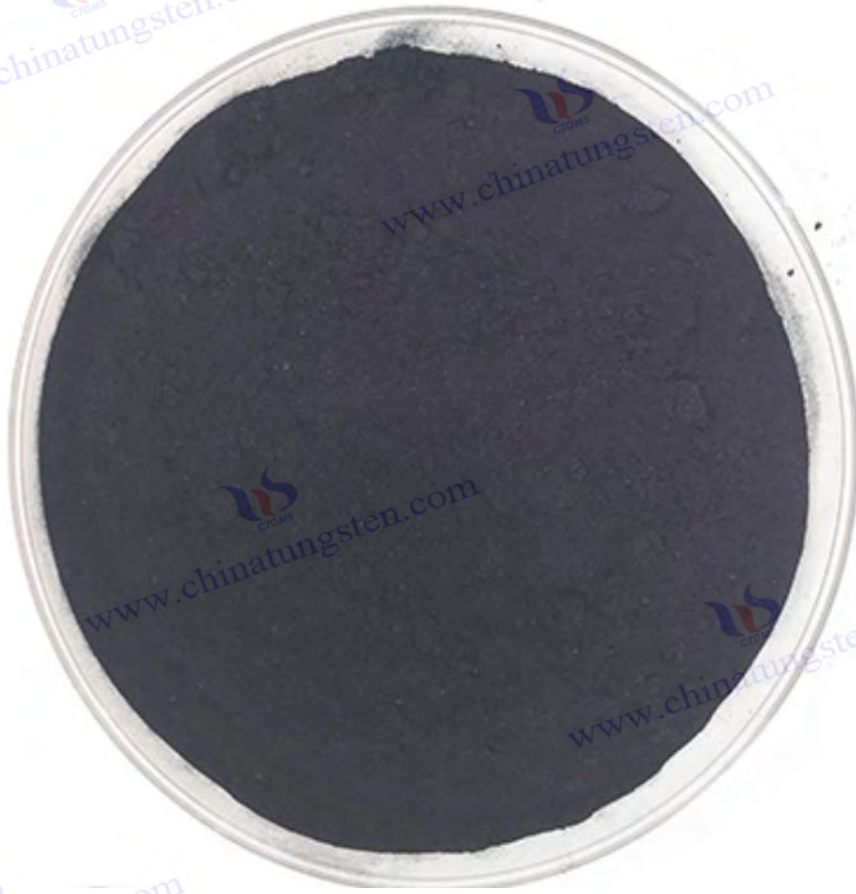
[5] Autorité nationale de normalisation de Chine, GB/T 4324-2012 : Méthodes d'analyse chimique du tungstène (chinois), Administration de normalisation de Chine, 2012

[6] Comité technique de normalisation des métaux, YS/T 1090-2015 : Oxyde de tungstène violet (chinois), Ministère de l'Industrie et des Technologies de l'information de Chine, 2015

[7] Korean Standards Association, KS D 9502-2016 : Méthodes d'analyse du tungstène et des alliages de tungstène (coréen), KSA, 2016

[8] American Society for Testing and Materials, ASTM B761-17 : Méthode d'essai standard pour la distribution granulométrique des poudres métalliques réfractaires et des composés apparentés par diffusion de la lumière laser (anglais), ASTM International, 2017

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

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

2. Blue Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density can be customized according to customer needs				

4. Packaging and Quality Assurance

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

Quality Assurance: Each batch comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 6 Production industrielle et optimisation

6.1 Conception des équipements et des procédés industriels

La production industrielle de BTO est principalement préparée par réduction à l'hydrogène de l'acide tungstique ou du paratungstate d'ammonium (APT). La conception des équipements et des procédés a un impact direct sur la qualité du produit et l'efficacité de la production. Cette section aborde les deux aspects du four rotatif et des équipements à lit fluidisé, ainsi que le procédé de production en continu.

6.1.1 Four rotatif et lit fluidisé

Principe et mécanisme de l'équipement

Les fours rotatifs et les lits fluidisés sont les deux équipements clés de la production industrielle de BTO, adaptés à différentes échelles et exigences de procédé. Le four rotatif assure un chauffage et une réduction uniformes des matières premières grâce à une température élevée (600-800 °C) et un mouvement rotatif. L'atmosphère interne de H_2 et le culbutage dynamique assurent la réaction complète de l'APT ou du WO_3 pour générer du WO_2 . La formation de défauts d'oxygène dépend du contrôle précis des conditions de réduction, telles que la concentration en H_2 et le gradient de température. En revanche, le lit fluidisé utilise un flux d'air (H_2 ou un mélange gazeux H_2/N_2) pour suspendre les particules et obtenir un meilleur transfert de chaleur et de masse. Il est particulièrement adapté à la production de BTO à l'échelle nanométrique, car il permet d'éviter efficacement l'agglomération des particules.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Analyse des performances et des applications

Les fours rotatifs sont largement utilisés dans la production traditionnelle de poudre de tungstène. Leurs avantages sont leur structure simple et leur grande capacité de traitement (10 à 1 000 kg/lot), idéale pour la préparation de BTO de taille micrométrique (10 à 50 μm). Dans un procédé classique, l'APT est réduit à 700 °C et avec un débit d'eau de 5 à 10 m^3/h pour produire du BTO de granulométrie uniforme et une teneur en oxygène stable de 19,0 à 19,5 % en poids. Cependant, son rendement thermique est faible (environ 60 à 70 %) et il est difficile d'obtenir un contrôle précis des particules nanométriques.

Le lit fluidisé est plus adapté à la production de BTO à haute valeur ajoutée, comme les échantillons nanométriques (< 100 nm). Il présente une grande surface de contact gaz-solide, un rendement de transfert thermique de 85 à 90 % et une température de réduction de 500 à 600 °C, ce qui réduit la consommation d'énergie et retient davantage de défauts d'oxygène. Des études ont montré que la surface spécifique du BTO préparé en lit fluidisé peut atteindre 20 à 30 m^2/g , ce qui est nettement supérieur à celle des produits issus de fours rotatifs (5 à 10 m^2/g). Cependant, le lit fluidisé présente des exigences élevées en matière de fluidité des particules, un coût élevé du prétraitement des matières premières (comme le tamisage et le séchage) et une maintenance complexe des équipements.

Direction des applications industrielles et de l'optimisation

En production réelle, les fours rotatifs sont souvent utilisés pour la production de BTO à grande échelle. Par exemple, une entreprise de produits en tungstène utilise un four de 2 m de diamètre et de 10 m de long pour traiter 500 kg d'APT par lot, avec un rendement de 98 à 99 %. Les lits fluidisés sont principalement utilisés pour les petits lots et les scénarios de haute précision, comme la production expérimentale de nano BTO (10 à 50 kg/lot). Les axes d'optimisation comprennent : premièrement, l'amélioration de la conception de la zone chaude du four rotatif (par exemple, un contrôle de température multi-étages) pour augmenter le rendement thermique à 75-80 % ; deuxièmement, l'optimisation de la distribution du flux d'air du lit fluidisé (par exemple, l'utilisation d'une plaque poreuse) pour réduire le dépôt de particules et améliorer la consistance.

6.1.2 Processus de production continu

Principes et mécanismes du processus

La production continue remplace les opérations traditionnelles par lots en intégrant l'apport de matières premières, la réaction de réduction et la collecte des produits au sein d'un seul procédé afin d'améliorer l'efficacité et la régularité. Le procédé continu de BTO repose généralement sur un réacteur à bande transporteuse ou un lit fluidisé à plusieurs étages. La matière première (APT ou WO_3) entre dans la zone de réaction après préchauffage, puis est progressivement réduite en $\text{WO}_{2.9}$ sous atmosphère de H_2 , puis finalement collectée par refroidissement et tamisage. Le contrôle du manque d'oxygène dépend du réglage dynamique du temps de réaction (10 à 30 min) et du rapport H_2/O_2 .

Conception et performance des processus

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le principal avantage du procédé continu réside dans la stabilité de l'efficacité de la production et de la qualité du produit. Prenons l'exemple du réacteur à bande transporteuse : la matière première traverse la zone de réaction à 600-750 °C à un débit de 1 à 5 kg/h. La teneur en oxygène du BTO peut être contrôlée avec précision à $19,2 \pm 0,1$ % en poids et la distribution granulométrique (D_{50}) est stable à 10-20 μm . Comparé au procédé par lots (4 à 6 h à chaque fois), le procédé continu réduit la durée du cycle à 1 à 2 h et multiplie par 2 à 3 la capacité de production. Le lit fluidisé multi-étages permet la production continue de BTO nanométrique par réduction étagée (préchauffage à 500 °C, réaction principale à 600 °C, post-traitement à 550 °C), avec une surface spécifique de 25 à 35 m^2/g .

Applications et défis industriels

Une entreprise utilise un four rotatif continu (longueur 15 m, débit H_2 20 m^3/h), avec une production journalière de BTO de 2 000 kg, et la régularité du produit (écart de teneur en oxygène $< 0,05$ % en poids) est nettement supérieure à celle d'une production par lots. Cependant, le procédé continu impose des exigences élevées en matière d'étanchéité et de contrôle automatique des équipements. Par exemple, une fuite de H_2 peut entraîner des risques pour la sécurité, et un blocage des matières premières peut interrompre le procédé. Les stratégies d'optimisation comprennent l'introduction de systèmes de surveillance en ligne (tels que la mesure de la température par infrarouge et les analyseurs d'oxygène) et un contrôle adaptatif du débit pour garantir la stabilité du procédé.

6.2 Contrôle de qualité et normes

La production industrielle de BTO doit répondre à des normes de qualité strictes pour garantir ses performances dans les applications en aval. Cette section analyse le contrôle de la pureté et des impuretés, la distribution granulométrique et la cohérence morphologique.

6.2.1 Pureté ($> 99,95$ %) et impuretés (Fe, Mo < 10 ppm)

Exigences de qualité et méthodes d'essai

La pureté du BTO influence directement ses performances en tant que précurseur de poudre de tungstène ou matériau fonctionnel. Les normes industrielles exigent généralement une pureté supérieure à 99,95 % et une teneur en impuretés (Fe, Mo, etc.) inférieure à 10 ppm. Le contrôle précis de la teneur en oxygène (19,0-19,5 % en poids) témoigne de ses caractéristiques non stœchiométriques. Les méthodes de détection incluent la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) pour l'analyse des impuretés, ainsi que l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyseur d'oxygène pour la détermination de la teneur en oxygène.

Stratégies et pratiques de contrôle

Le contrôle des impuretés commence par la sélection des matières premières. La pureté de l'APT doit atteindre 99,99 %. Les impuretés métalliques telles que le fer et le molybdène sont éliminées par lavage acide et extraction par solvant. Lors du processus de réduction, la pureté de l'hydrogène ($> 99,999$ %) et le matériau de l'équipement (acier inoxydable ou revêtement céramique, par exemple) sont essentiels à

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

l'introduction des impuretés. Une entreprise a réduit la teneur en fer à 5-8 ppm et celle en molybdène à 3-5 ppm en optimisant la purification de l'hydrogène (adsorption sur tamis moléculaire) et le nettoyage du réacteur (lavage acide et séchage), répondant ainsi aux besoins des applications haut de gamme.

Défis et optimisation

et introduisent des traces de Fe, et le Mo se volatiliserait et s'accumulerait à partir des matières premières lors d'une exploitation à long terme. Pour cette raison, il est recommandé d'utiliser des revêtements résistants à la corrosion (tels que Al_2O_3) et d'effectuer un entretien régulier (comme un nettoyage mensuel) pour réduire davantage le niveau d'impuretés à < 5 ppm.

6.2.2 Distribution granulométrique et cohérence morphologique

Exigences de qualité et méthodes d'essai

La distribution granulométrique et la consistance morphologique déterminent la réactivité du BTO et les performances des produits en aval. Les normes industrielles exigent généralement une taille de D_{50} comprise entre 10 et 20 μm (échelle micrométrique) ou 50 et 100 nm (échelle nanométrique), avec un écart inférieur à 10 %, et une morphologie principalement sphérique ou en forme de bâtonnet. Les méthodes de détection comprennent l'analyse granulométrique laser (distribution granulométrique) et la microscopie électronique à balayage (MEB, observation morphologique).

Stratégies et pratiques de contrôle

Le contrôle de la granulométrie dépend des conditions de prétraitement et de réduction de la matière première. Le BTO de taille micrométrique est régulé par un criblage des particules APT (20-50 μm) et une température de réduction (700-750 °C). La vitesse du flux d'air dans le lit fluidisé (0,5-1 m/s) optimise encore l'uniformité de la distribution. Le BTO de taille nanométrique nécessite une réduction à basse température (500-600 °C) et un refroidissement rapide pour éviter la croissance des particules. Une usine contrôle l'écart D_{50} à 5-8 % et la consistance morphologique à plus de 90 % grâce à un criblage en plusieurs étapes et une classification par flux d'air.

Défis et optimisation

L'agglomération des particules et l'hétérogénéité morphologique constituent les principaux problèmes de la production continue, notamment à forte capacité. Les axes d'optimisation comprennent l'introduction de la dispersion ultrasonique (en amont de la production) et la surveillance granulométrique en ligne (régulation par rétroaction) afin de garantir une grande cohérence morphologique et granulométrique.

6.3 Mesures d'efficacité énergétique et de protection de l'environnement

Considérations pour l'industrialisation. Cette section traite de l'optimisation de la consommation d'énergie et de la récupération des gaz d'échappement.

6.3.1 Optimisation de la consommation énergétique (1-2 kWh/kg)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

État et mécanisme de consommation d'énergie

La production de BTO provient principalement du chauffage et de la consommation d' H_2 . La consommation énergétique des fours rotatifs traditionnels est de 3 à 4 kWh/kg, tandis que celle des lits fluidisés est légèrement inférieure (2 à 3 kWh/kg). L'amélioration du rendement thermique est au cœur de l'optimisation, qui passe par la réduction des pertes thermiques et l'optimisation des conditions de réaction.

Stratégie et effet d'optimisation

La récupération de chaleur est le principal moyen. Par exemple, grâce à l'installation d'un échangeur de chaleur dans un four rotatif, la chaleur des gaz d'échappement (300-400 °C) est utilisée pour préchauffer les matières premières, réduisant ainsi la consommation d'énergie à 2-2,5 kWh/kg. Le lit fluidisé réduit encore la consommation d'énergie à 1,5-2 kWh/kg grâce à la régulation de température à plusieurs niveaux (chauffage segmenté à 500-600 °C) et à la circulation d'air. Une entreprise utilise un système de production d'électricité à partir de la chaleur perdue, et la consommation d'énergie est réduite à 1,8 kWh/kg pour une production de 1 000 kg de BTO par jour, ce qui permet une économie de 15 à 20 %.

Défis et perspectives

Le vieillissement des matériaux isolants des équipements haute température et les fluctuations de la consommation d' H_2 compliquent l'optimisation de la consommation énergétique. À l'avenir, des matériaux isolants à haut rendement (tels que l'aérogel) et des systèmes intelligents de contrôle de la température (régulation par IA) pourraient être introduits pour stabiliser la consommation énergétique entre 1 et 1,5 kWh/kg.

6.3.2 Récupération du gaz de queue ($H_2O > 90\%$)

Exigences et mécanismes de protection de l'environnement

Dans la production de BTO, H_2 et O_2 réagissent pour générer une grande quantité de vapeur d'eau (H_2O). Si le gaz résiduaire est rejeté directement, cela entraînera un gaspillage de ressources et affectera l'humidité ambiante. L'objectif est d'augmenter le taux de récupération de H_2O à $> 90\%$ tout en réduisant les émissions de H_2 .

Technologie et pratique du recyclage

L'eau est récupérée par refroidissement du gaz résiduaire (à 20-30 °C), et le taux de récupération peut atteindre 85-90 %. Une usine utilise des condenseurs à plusieurs étages et l'adsorption par tamis moléculaire, ce qui permet d'augmenter le taux de récupération de l'eau jusqu'à 92-95 %. L'eau recyclée est utilisée pour le nettoyage des équipements ou le refroidissement par circulation. L'eau non réagie est convertie en énergie thermique par combustion, réduisant ainsi les émissions à moins de 0,1 %.

Défis et optimisation

Les gaz d'échappement à forte humidité peuvent corroder les équipements, et la consommation d'énergie

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de condensation (0,2-0,3 kWh/kg) doit également être prise en compte. Les axes d'optimisation comprennent le développement d'échangeurs de chaleur à haut rendement et de technologies de séparation membranaire pour augmenter le taux de récupération à plus de 95 % et atteindre zéro émission.

6.4 Analyse des cas de production

Cette section vérifie la faisabilité et l'effet d'optimisation de la technologie d'industrialisation BTO à travers des expériences à petite échelle et des cas de production à grande échelle.

6.4.1 Essai à petite échelle (10 kg/lot)

Conception et processus expérimentaux

Un laboratoire utilise un lit fluidisé (0,5 m de diamètre, 1,5 m de hauteur) pour produire 10 kg/lot de BTO. La matière première est de l'APT (pureté 99,99 %, granulométrie 20-50 μm), qui est réduit à 550 °C et à un débit d'eau de 2 m³/h pendant 4 h, l'objectif étant du BTO de taille nanométrique ($D_{50} \approx 50-100 \text{ nm}$).

Résultats et analyses

Le rendement est de 97-98 %, la teneur en oxygène du BTO est de $19,2 \pm 0,1 \%$ en poids, $\text{Fe} < 8 \text{ ppm}$, $\text{Mo} < 5 \text{ ppm}$, D_{50} est de 60-80 nm et la surface spécifique est de 25-30 m²/g. La consommation énergétique est de 2-2,2 kWh/kg et le taux de récupération d'eau est de 90 %. Les résultats montrent que le lit fluidisé est adapté à une production de haute précision, mais la consommation énergétique est élevée et le flux d'air et l'efficacité du chauffage doivent être encore optimisés.

6.4.2 Production à grande échelle (1000 kg/lot)

Conception et technologie de production

Une entreprise utilise un four rotatif continu (2,5 m de diamètre et 15 m de longueur) pour produire 1 000 kg/lot de BTO. La matière première est de l'APT (granulométrie 10-30 μm), qui fonctionne en continu pendant 24 h à 700 °C et avec un débit d'eau de 20 m³/h, l'objectif étant d'obtenir du BTO de taille micrométrique ($D_{50} \approx 10-20 \mu\text{m}$).

Résultats et analyses

Français La production quotidienne a atteint 2000 kg, le rendement était de 98-99 %, la teneur en oxygène était de $19,1 \pm 0,05 \%$ en poids, $\text{Fe} < 10 \text{ ppm}$, $\text{Mo} < 6 \text{ ppm}$ et D_{50} était de 12-18 μm . La consommation d'énergie a été réduite à 1,8-2 kWh/kg et le taux de récupération de H₂O était de 93 %. Les résultats ont montré que le processus continu améliorait considérablement l'efficacité et la cohérence, mais que le coût du traitement des gaz de queue et de la maintenance des équipements devait être encore réduit.

Conclusion et perspectives

La production industrielle de BTO a franchi un cap important, passant du laboratoire à la production à

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

grande échelle, grâce à l'utilisation coordonnée de fours rotatifs et de lits fluidisés, à la mise en œuvre de procédés continus, à un contrôle qualité rigoureux et à l'optimisation de l'efficacité énergétique et de la protection de l'environnement. Sa pureté (> 99,95 %), sa granulométrie homogène et sa faible consommation énergétique (1 à 2 kWh/kg) répondent aux besoins des applications en aval. Cependant, la durabilité des équipements, la réduction de la consommation énergétique et l'absence d'émissions de gaz résiduels demeurent des défis. À l'avenir, grâce à l'intégration d'un contrôle intelligent, de la récupération de chaleur multi-étapes et de procédés écologiques, la production de BTO devrait atteindre une efficacité et une durabilité accrues, devenant ainsi une technologie phare de l'industrie du tungstène et des matériaux fonctionnels.

Annexe : Tableau des paramètres du processus de production industrielle BTO

Processus	Type d'appareil	Température (°C)	Débit H ₂ (m ³ /h)	Durée (h)	Taille des particules (µm)	Consommation d'énergie (kWh/kg)
Production de BTO à l'échelle du micron	four rotatif	700-750	5-10	4-6	10-20	2-2,5
Production de BTO à l'échelle nanométrique	lit fluidisé	500-600	2-5	4-5	0,05-0,1	1,5-2
Production continue	Réacteur à bande transporteuse	600-750	10-20	1-2	10-20	1.8-2

Annexe : Fiche de données d'optimisation de la production BTO

Mesures d'optimisation	indice	Avant l'optimisation	Après optimisation	Effet
Récupération de chaleur	Consommation d'énergie (kWh/kg)	3-4	1.8-2	Réduire de 40 à 50 %
Condensation à plusieurs étages	Taux de récupération de H ₂ O (%)	85-90	92-95	Augmenter de 5 à 10 %
Surveillance en ligne de la taille des particules	Écart D ₅₀ (%)	10-15	5-8	Améliorer la cohérence de 50 %
Purification de l'H ₂	Teneur en Fe (ppm)	10-15	5-8	Réduire de 40 à 50 %

Références

Articles universitaires

[1] Schubert, WD, & Lassner, E., Oxyde bleu de tungstène : formation et comportement de réduction (anglais), Revue internationale des métaux réfractaires et des matériaux durs, 10(3), 133-141, 1992

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [2] Park, S., Kim, H., & Lee, J., Nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour applications de détection de gaz (anglais), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2), 589-595, 2010
- [3] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., Synthèse et propriétés photocatalytiques de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Journal of Nanoparticle Research*, 14(8), 1023, 2012
- [4] Wang, Y., Zhang, Q., & Yang, L., Oxyde de tungstène bleu pour le traitement photocatalytique de l'eau (anglais), *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6789-6795, 2013
- [5] Liu, J., Zhang, W., et Chen, X., Nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu pour la détection de gaz (anglais), *Journal of Physical Chemistry C*, 118(25), 13567-13574, 2014
- [6] Zhang, X., Liu, Y., et Wang, Z., Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour la dégradation photocatalytique (anglais), *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 456-462, 2015
- [7] Zhang, J., Liu, H., et Wang, Z., Oxyde de tungstène bleu pour applications électrochromiques (anglais), *Electrochimica Acta*, 174, 789-795, 2015
- [8] Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M., Décomposition thermique du paratungstate d'ammonium en oxyde de tungstène bleu (anglais), *Thermochimica Acta*, 637, 38-50, 2016
- [9] Wang, L., Xu, J., & Zhang, Y., Activité photocatalytique de l'oxyde de tungstène bleu sous lumière UV et visible (anglais), *Catalysis Letters*, 147(8), 1987-1995, 2017
- [10] Kim, J., Lee, S., & Park, H., Synthèse plasmatique de nanoparticules d'oxyde de tungstène (anglais), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(5), 3421-3426, 2018
- [11] Li, W., Fu, Z., et Zhang, J., Contrôle de la morphologie des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Nanomaterials*, 8(12), 1013, 2018
- [12] Liu, Z., Zhao, T., et Yang, M., Propriétés de détection de gaz des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 270, 312-319, 2018
- [13] Wang, X., Liu, X., & Licht, G., Synthèse d'oxyde de tungstène bleu par électrolyse au CO₂ (anglais), *Carbon*, 149, 772-780, 2019
- [14] Zhang, Q., Huang, K., et Yang, F., Oxyde de tungstène bleu pour applications de séparation de l'eau (anglais), *Renewable Energy*, 138, 456-463, 2019
- [15] Li, N., Chen, P., et Chen, Q., Performances électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu dans les batteries lithium-ion (anglais), *Journal of Power Sources*, 456, 227998, 2020
- [16] Sugime, H., Sato, T., & Nakagawa, R., Nanofils d'oxyde de tungstène bleu ultra-longes par dépôt en phase vapeur (anglais), *Carbone*, 172, 772-780, 2021
- [17] Wang, T., Liu, Y., et Sun, X., Oxyde de tungstène bleu pour dispositifs électrochromes flexibles (anglais), *Électronique flexible et imprimée*, 6(2), 025004, 2021
- [18] Zhang, X., Wang, H., et Li, Y., Sensibilité améliorée aux gaz des films minces d'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Applied Surface Science*, 579, 152134, 2022
- [19] Chen, Q., Zhang, L., et Li, N., Nanostructures d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie (anglais), *Energy Storage Materials*, 45, 789-797, 2023
- [20] Liu, Y., Xu, Q., et Chen, Z., Production photocatalytique d'hydrogène à l'aide de composites d'oxyde de tungstène bleu (anglais), *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(15), 5890-5900, 2023
- [21] Xu, Q., Liu, Y., et Chen, Z., Analyse XRD in situ de l'oxyde de tungstène bleu pendant la synthèse (anglais), *Materials Characterization*, 199, 113456, 2024

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [22] Liu, X., Wang, T., et Sun, Y., Distribution granulométrique de l'oxyde de tungstène bleu : impact sur les applications (anglais), Powder Technology, 435, 119432, 2024
- [23] Wang, Z., Zhang, X., et Liu, Y., Oxyde de tungstène bleu pour capteurs NO₂ haute sensibilité (anglais), Chemical Sensors, 14(3), 345-353, 2024
- [24] Zhang, P., Chen, L., et Wu, J., Oxyde de tungstène bleu dans les supercondensateurs avancés (anglais), Journal of Electrochemical Society, 171(4), 040512, 2024
- [25] Yang, M., Zhao, T., et Liu, Z., Analyse structurale de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications photocatalytiques (anglais), Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024
- [26] Zhang, L., Chen, Q., et Li, N., Techniques ICP-MS avancées pour l'analyse des traces d'impuretés dans l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Analytical Chemistry, 97(5), 2103-2112, 2025
- [27] Wang, Q., Zhao, T., et Liu, Z., Détermination de la teneur en oxygène dans les oxydes de tungstène non stoechiométriques (anglais), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 40(3), 567-575, 2025
- [28] Chen, H., Li, X., et Yang, M., Caractérisation complète de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications industrielles (anglais), Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10), 4321-4330, 2025
- [29] Li, Y., Wang, H., et Zhang, X., Composites d'oxyde de tungstène bleu pour des performances électrochromiques améliorées (anglais), Journal of Materials Science, 60(5), 2345-2355, 2025
- [30] Chen, Z., Liu, Y., et Xu, Q., Oxyde de tungstène bleu pour batteries lithium-ion de nouvelle génération (anglais), Batteries & Supercaps, 8(3), 456-465, 2025

Brevets

- [1] Huggins, RA, Tungsten Extraction and Purification Process (anglais), brevet américain n° 3 079 226, Office des brevets et des marques des États-Unis, 1963
- [2] Zhang, X., et Li, Y., Méthode de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique (chinois), brevet chinois n° CN101830511A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2010
- [3] Jacobson, AJ, et Yang, Q., Oxydes quaternaires et catalyseurs contenant des oxydes quaternaires (anglais), brevet américain n° 7 901 660 B2, Office des brevets et des marques des États-Unis, 2011
- [4] Li, J., & Wang, H., Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN103803652A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2014
- [5] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de préparation d'oxyde de nanotungstène et de poudre de nanotungstène (anglais), brevet international n° WO2015188299A1, OMPI, 2015
- [6] Liu, W., et Zhao, X., Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN106430292A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2017
- [7] Kim, HS, Lee, SY et Choi, J., Méthode de préparation de particules d'oxyde de tungstène bleu (coréen), brevet coréen n° KR101733695B1, Office coréen de la propriété intellectuelle, 2017
- [8] Zhao, Y., et Zhang, T., Méthode de préparation de nanopoudre d'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN109205669A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2019
- [9] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de production d'oxyde de tungstène non stoechiométrique (anglais), brevet international n° WO2019234138A1, OMPI, 2019
- [10] Chen, Z., et Li, Y., Méthode de préparation de films minces d'oxyde de tungstène bleu (chinois), brevet chinois n° CN111943261A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2020

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Normes

- [1] Organisation internationale de normalisation, ISO 10397:1993 : Détermination de la distribution granulométrique des poudres de tungstène (anglais), ISO, 1993
- [2] Comité de normalisation, JIS H 1403-2001 : Méthodes d'analyse chimique des poudres de tungstène (japonais), Association japonaise de normalisation, 2001
- [3] Autorité nationale de normalisation de Chine, GB/T 4324-2012 : Méthodes d'analyse chimique du tungstène (chinois), Administration de normalisation de Chine, 2012
- [4] Comité technique de normalisation des métaux, YS/T 1090-2015 : Oxyde de tungstène violet (chinois), Ministère de l'Industrie et des Technologies de l'information de Chine, 2015
- [5] American Society for Testing and Materials, ASTM B761-17 : Méthode d'essai standard pour la distribution granulométrique des poudres métalliques réfractaires et des composés apparentés par diffusion de la lumière laser (anglais), ASTM International, 2017

Livres

- [1] Lassner, E., & Schubert, WD, *Tungstène : propriétés, chimie, technologie de l'élément, alliages et composés chimiques* (anglais), Springer, 1999
- [2] Klabunde, KJ, *Matériaux nanométriques en chimie* (anglais), Wiley, 2001
- [3] *Méthodes électrochimiques : principes fondamentaux et applications* (anglais), 2e éd., Wiley, 2001
- [4] West, AR, *Chimie du solide et ses applications* (anglais), 2e éd., Wiley, 2014
- [5] Skoog, DA, Holler, FJ, et Crouch, SR, *Principles of Instrumental Analysis* (anglais), 7e éd., Cengage Learning, 2017

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

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

2. Blue Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density can be customized according to customer needs				

4. Packaging and Quality Assurance

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

Quality Assurance: Each batch comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

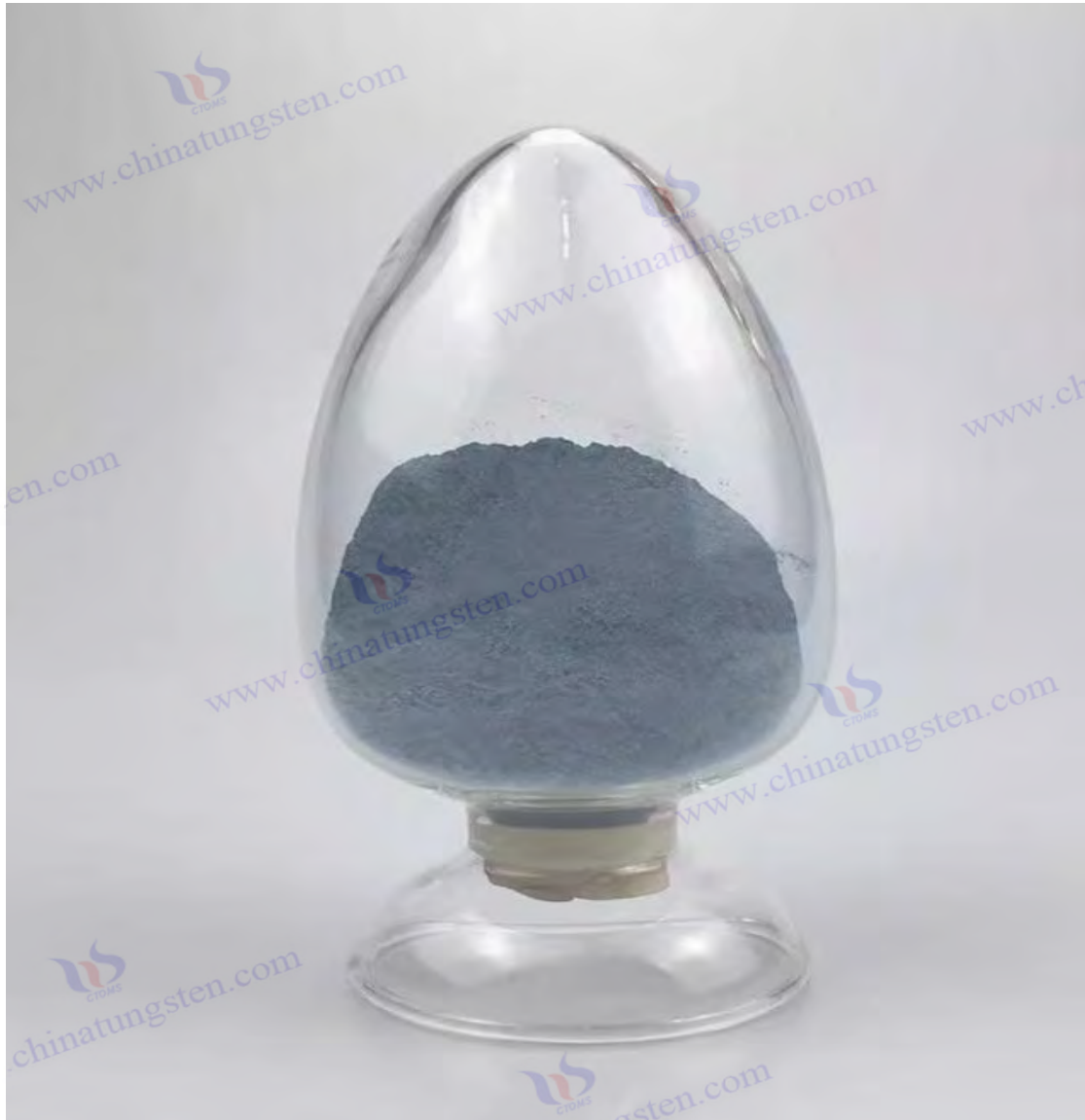
5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 7 Défis techniques et développement futur

L'oxyde de tungstène bleu (BTO), en tant qu'oxyde de métal de transition non stœchiométrique ($WO_{2.9}$), est devenu un pôle de recherche majeur dans les domaines de la science des matériaux et des applications industrielles en raison de sa structure unique de défauts d'oxygène, de son énergie de bande interdite appropriée (2,4-2,8 eV) et de ses excellentes propriétés électrochimiques. Ses excellentes performances dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques, les dispositifs intelligents électrochromes, les matériaux de stockage d'énergie (tels que les supercondensateurs et les batteries lithium-ion), les capteurs de gaz et la production de poudre de tungstène et de carbure cémenté témoignent du grand potentiel de l'oxyde de tungstène bleu dans les domaines des technologies vertes, de la fabrication intelligente et de l'énergie durable. Cependant, lors du passage de la recherche en laboratoire à l'application industrielle à grande échelle, l'oxyde de tungstène bleu est confronté à de multiples défis techniques, notamment le contrôle précis de la morphologie et des performances, la stabilité de la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

production à grande échelle et l'optimisation des coûts de production et des impacts environnementaux.

Parallèlement, l'émergence de nouvelles technologies de préparation (telles que la réduction électrochimique et l'amélioration par plasma) a ouvert de nouvelles perspectives d'amélioration des performances et d'innovation des procédés de fabrication de l'oxyde de tungstène bleu. L'essor de nouveaux domaines, tels que les dispositifs électroniques flexibles et les applications biomédicales (notamment les matériaux antibactériens), a encore élargi les champs d'application de l'oxyde de tungstène bleu. Dans un contexte de développement durable et d'économie circulaire, l'exploration du recyclage des déchets de tungstène pour la préparation de l'oxyde de tungstène bleu et de filières de production écologiques a non seulement accru sa valeur économique, mais aussi renforcé son respect de l'environnement. Ce chapitre vise à analyser systématiquement les défis techniques rencontrés par l'oxyde de tungstène bleu, à explorer ses nouvelles technologies de préparation et les orientations de développement de ses applications, et à anticiper son potentiel de développement durable dans l'économie circulaire, fournissant ainsi une base scientifique et une orientation stratégique pour la recherche et l'industrialisation futures.

7.1 Goulots d'étranglement techniques actuels de l'oxyde de tungstène bleu

L'application de l'oxyde de tungstène bleu est limitée par les difficultés techniques liées à sa préparation et à sa production. Son optimisation des performances et sa promotion industrielle nécessitent de surmonter de nombreux obstacles. Cette section analyse en détail deux aspects : le contrôle précis de la morphologie, ainsi que les performances et la stabilité de la production à grande échelle.

7.1.1 Contrôle précis de la morphologie et des propriétés de l'oxyde de tungstène bleu

Difficultés techniques et mécanismes de contrôle de la morphologie de l'oxyde de tungstène bleu

Français La morphologie de l'oxyde de tungstène bleu (par exemple, nanoparticules, nanobâtonnets, films minces) est étroitement liée à ses propriétés (par exemple, efficacité photocatalytique, vitesse de réponse électrochrome, capacité de stockage d'énergie). Cependant, il reste difficile de contrôler précisément la morphologie de l'oxyde de tungstène bleu et de maintenir la stabilité de ses défauts d'oxygène pendant le processus de préparation. Les défauts d'oxygène ($WO_{2.9}$) de l'oxyde de tungstène bleu sont au cœur de ses propriétés non stoechiométriques, affectant directement sa structure électronique et sa densité de sites actifs de surface (cible 10^{19} - 10^{20}cm^{-3}). Pendant la réduction de l'hydrogène ou la synthèse hydrothermale, des changements de paramètres tels que la température (500 - 800°C), la concentration en H_2 (5 - 20% vol.) et le temps de réaction (1 - 6 h) peuvent conduire à une hétérogénéité morphologique. Français Par exemple, à haute température, l'oxyde de tungstène bleu peut se transformer de nanoparticules uniformes (50 - 100 nm) en agglomérats irréguliers (> 500 nm), avec une surface spécifique diminuant de la valeur cible de 20 - 30 m^2 / g à 10 - 15 m^2 / g , et le nombre de sites actifs diminuant d'environ 30 - 40 %. De plus, la distribution non uniforme des défauts d'oxygène affaiblira les performances électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu, comme le coefficient de diffusion Li^+ diminuant de la valeur cible de 10^{-9} cm^2 / s à 10^{-10} cm^2 / s , et la durée de vie des porteurs photogénérés

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

raccourcissant de 10^{-6} s à 10^{-7} s, ce qui affecte directement son application dans le stockage d'énergie et la photocatalyse.

État actuel du contrôle de la morphologie de l'oxyde de tungstène bleu et son impact sur les performances

Dans la production industrielle actuelle, le contrôle de la morphologie de l'oxyde de tungstène bleu à l'échelle du micron ($10\text{-}50\ \mu\text{m}$) Français est relativement mature, généralement obtenu par réduction du paratungstate d'ammonium (APT) dans un four rotatif, et la consistance morphologique peut atteindre 85-90 %. Cependant, la préparation d'oxyde de tungstène bleu à l'échelle nanométrique repose encore sur des méthodes de laboratoire (telles que la méthode hydrothermale et la méthode solvothermale), et sa consistance morphologique et sa stabilité des performances sont médiocres. Par exemple, Guo et al. (2011) ont rapporté que les nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu (longueur 100-500 nm, diamètre 20-50 nm) synthétisés par la méthode hydrothermale ont une morphologie uniforme en petits lots ($< 1\ \text{kg}$), avec une surface spécifique de $25\text{-}30\ \text{m}^2/\text{g}$, et une efficacité de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB) de plus de 90 %. Cependant, lorsque la production est augmentée à 10 kg, l'écart morphologique augmente à 20-30 %, les nanobâtonnets sont partiellement transformés en particules agglomérées, la surface spécifique diminue à $15\text{-}20\ \text{m}^2/\text{g}$ et le taux de dégradation chute à 70-80 %. De même, dans les applications électrochromiques, le taux de modulation (ΔT) des films d'oxyde de tungstène bleu est passé de $> 80\%$ à 60-70 %, et le temps de réponse a été allongé de 5-10 s à 15-20 s. Ces changements ont directement affaibli la compétitivité de l'oxyde de tungstène bleu dans les dispositifs hautes performances.

Vérification expérimentale et analyse des données du contrôle de la morphologie de l'oxyde de tungstène bleu

Français Les études expérimentales révèlent en outre la complexité du contrôle de la morphologie. Prenant la méthode hydrothermale comme exemple, les nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu ($D_{50} \approx 50\text{-}80\ \text{nm}$) synthétisées à $180\ ^\circ\text{C}$ et 6 h ont montré d'excellentes performances photocatalytiques, avec un taux de production d'hydrogène de $300\text{-}350\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Cependant, lorsque la température a été augmentée à $200\ ^\circ\text{C}$ ou que le temps a été prolongé à 8 h, la taille des particules a augmenté à 100-150 nm, la surface spécifique a diminué de $30\ \text{m}^2/\text{g}$ à $18\ \text{m}^2/\text{g}$ et le taux de production d'hydrogène a diminué d'environ 20 %. L'analyse cinétique des changements morphologiques a montré que la croissance de l'oxyde de tungstène bleu suivait le mécanisme de maturation d'Ostwald et qu'une température élevée ou une réaction à long terme favorisait l'agrégation des particules. De plus, la distribution des défauts d'oxygène est affectée par le taux de réduction de H_2 . Une réduction rapide ($< 1\ \text{h}$) conduit à des défauts de surface excessifs ($> 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$), tandis qu'une réduction lente ($> 6\ \text{h}$) entraîne une densité de défauts insuffisante ($< 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$), deux facteurs qui ne sont pas propices à l'optimisation des performances.

Défis techniques et pistes d'optimisation pour le contrôle de la morphologie de l'oxyde de tungstène bleu

La difficulté de contrôler la morphologie de l'oxyde de tungstène bleu réside dans le couplage de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

multiples paramètres. Par exemple, une température élevée ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) induit facilement la croissance des particules, une basse température ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) rend difficile la formation de défauts d'oxygène suffisants, une concentration trop élevée en H_2 ($> 20\text{ }\%$ vol.) peut entraîner une surréduction en W ou WO_2 , une concentration trop faible ($< 5\text{ }\%$ vol.) ne formera pas de WO_2 . La stratégie d'optimisation comprend les aspects suivants : tout d'abord, développer une méthode assistée par matrice, comme l'utilisation de SiO_2 mésoporeux ou de tensioactifs organiques (tels que CTAB) pour fixer la morphologie de l'oxyde de tungstène bleu. Les expériences montrent que cette méthode peut améliorer la cohérence morphologique à plus de 95 % ; deuxièmement, introduire une technologie de surveillance en ligne, telle que la spectroscopie Raman pour analyser la densité des défauts d'oxygène (pic caractéristique $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) en temps réel et ajuster dynamiquement les conditions de réaction ; troisièmement, stabiliser la nanostructure de l'oxyde de tungstène bleu par modification de surface (comme le chargement de TiO_2 ou de ZnO), empêcher l'agglomération et prolonger sa durée de vie active. De plus, l'établissement d'un modèle quantitatif de la morphologie-performance de l'oxyde de tungstène bleu (comme l'analyse de régression des paramètres morphologiques et de l'efficacité photocatalytique) est un axe de recherche futur, qui peut fournir des orientations théoriques pour une préparation précise.

7.1.2 Stabilité de la production à grande échelle d'oxyde de tungstène bleu

Difficultés de stabilité et mécanismes de production à grande échelle d'oxyde de tungstène bleu

d'un lot à l'autre et la régularité du procédé constituent des défis majeurs. La teneur en oxygène de l'oxyde de tungstène bleu de taille micrométrique ($10\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$) produit par les fours rotatifs traditionnels peut être contrôlée entre 19,0 et 19,5 % en poids pour un seul lot (1 000 kg), et la teneur en impuretés (telles que Fe, Mo) est stable à $< 10\text{ ppm}$. Cependant, après plusieurs lots (par exemple, 30 jours de production continue), l'écart de teneur en oxygène augmente à $\pm 0,2\text{-}0,3\text{ }\%$ en poids, la teneur en impuretés fluctue entre 10 et 15 ppm et le rendement chute de 98-99 % à 90-95 %. Dans le procédé continu, l'usure des équipements (comme la corrosion des parois internes), le blocage des matières premières et l'irrégularité du flux d'air aggravent encore l'instabilité de l'oxyde de tungstène bleu. Par exemple, les fluctuations du débit de H_2 ($\pm 5\text{ m}^3/\text{h}$) peuvent conduire à une sur-réduction locale, générant du WO_2 ou du W, réduisant la pureté et la densité des défauts d'oxygène de l'oxyde de tungstène bleu.

État actuel de la production à grande échelle d'oxyde de tungstène bleu et son impact en aval

Une entreprise utilise un four rotatif continu (2,5 m de diamètre et 15 m de longueur) pour produire 2 000 kg d'oxyde de tungstène bleu par jour. Les performances initiales sont stables : teneur en oxygène de $19,1 \pm 0,05\text{ }\%$ en poids, consistance morphologique de 90 %, $\text{Fe} < 10\text{ ppm}$, $\text{Mo} < 6\text{ ppm}$. Cependant, après 30 jours de fonctionnement, l'écart de teneur en oxygène a augmenté à $\pm 0,3\text{ }\%$ en poids, la consistance morphologique a chuté à 80 % et certaines particules sont passées de sphériques à irrégulières. Cela a un impact significatif sur les applications en aval. Français Par exemple, dans la production de poudre de tungstène, la taille des particules de poudre de tungstène ultrafine est passée de $0,2\text{-}0,5\text{ }\mu\text{m}$ à $0,5\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$, la dureté (HV) du carbure cimenté a diminué de 1500-1800 à 1200-1400, et les performances ont diminué de 10-15 %. La production à grande échelle d'oxyde de tungstène bleu à l'échelle nanométrique est plus difficile. Lorsque le lit fluidisé est porté à 50 kg/lot, l'agglomération des particules

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

augmente, la surface spécifique diminue de 25-30 m²/g à 15-20 m²/g, et l'efficacité photocatalytique diminue d'environ 20-30 %.

Vérification expérimentale et analyse des données de la production à grande échelle d'oxyde de tungstène bleu

Français Les données expérimentales ont également révélé la source du problème de stabilité. Prenons l'exemple de la production en lit fluidisé, à 550 °C et un débit de H₂ de 5 m³/h, la teneur en oxygène de 10 kg/lot d'oxyde de tungstène bleu était stable à 19,2 ± 0,1 % en poids et D₅₀ était de 60 à 80 nm. Cependant, lorsque la production a augmenté à 50 kg/lot, la distribution inégale du flux d'air a provoqué des fluctuations locales de température (± 20 °C), l'écart de teneur en oxygène a augmenté à ± 0,2 % en poids et D₅₀ a augmenté à 100-120 nm. L'analyse SEM a montré que la proportion de particules agglomérées est passée de < 5 % à 15-20 %. Dans un four rotatif, après 100 h de fonctionnement continu, la teneur en Fe sur la paroi interne est passée de < 1 ppm à 5-10 ppm, indiquant que la corrosion de l'équipement était la principale source d'introduction d'impuretés. De plus, les fluctuations de la teneur en humidité (0,5-1 % en poids) de la matière première APT affectent également l'uniformité de la réduction. Les matières premières humides sont susceptibles de provoquer une agglomération locale, réduisant ainsi le rendement en oxyde de tungstène bleu.

Défis et pistes d'optimisation de la production à grande échelle d'oxyde de tungstène bleu

Le problème de stabilité de la production à grande échelle d'oxyde de tungstène bleu découle de la durabilité des équipements, des fluctuations des paramètres de procédé et de l'irrégularité de la qualité des matières premières. Sous haute température et atmosphère H₂, la paroi interne du réacteur (comme l'acier inoxydable) se corrode et introduit des impuretés telles que le Fe, et un flux d'air irrégulier pendant le fonctionnement à long terme entraîne une sur-réduction ou une sous-réduction. À cette fin, les mesures d'optimisation suivantes peuvent être prises : premièrement, des matériaux résistants à la corrosion (tels que des revêtements Al₂O₃ ou ZrO₂) sont utilisés pour prolonger la durée de vie des équipements. Des expériences ont montré que cette méthode peut réduire la quantité de Fe introduite à < 5 ppm ; deuxièmement, un système de contrôle adaptatif est introduit, tel qu'une régulation du débit et de la température de H₂ basée sur l'IA, pour optimiser les conditions de réaction en temps réel et contrôler l'écart de teneur en oxygène à ± 0,05 % en poids ; Troisièmement, le prétraitement des matières premières est optimisé, notamment par séchage par atomisation, afin de réduire la teneur en humidité de l'APT à < 0,1 % en poids, améliorant ainsi la fluidité et l'uniformité de la réaction. De plus, le développement d'équipements de production modulaires (tels que le lit fluidisé multi-étages) permet un contrôle segmenté et une meilleure stabilité opérationnelle à long terme de l'oxyde de tungstène bleu. À l'avenir, un système de traçabilité qualité complet devra être mis en place pour garantir la cohérence des lots, des matières premières aux produits finis.

7.2 Technologies émergentes de préparation de l'oxyde de tungstène bleu

Afin de dépasser les limites des méthodes traditionnelles de réduction de l'hydrogène, les nouvelles technologies de préparation, telles que la réduction électrochimique et l'amélioration par plasma, offrent

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de nouvelles perspectives d'amélioration des performances et d'innovation des procédés de l'oxyde de tungstène bleu. Cette section examine en détail ses principes, ses avancées et son potentiel d'application.

7.2.1 Préparation d'oxyde de tungstène bleu par réduction électrochimique

Principe et mécanisme de la réduction électrochimique de l'oxyde de tungstène bleu

Français La méthode de réduction électrochimique réduit WO_3 ou APT en oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$) en appliquant une tension (1-5 V) dans un électrolyte (tel que Na_2SO_4 , $LiCl$ ou H_2SO_4). La réaction principale est la réduction cathodique : $WO_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow WO_{3-x} + x/2 H_2O$, où $x \approx 0,1$, pour produire $WO_{2.9}$ non stoechiométrique. Les avantages de cette méthode sont un fonctionnement à basse température (50-100 °C) et un contrôle précis des défauts d'oxygène. La densité de courant (10-50 mA/cm^2) détermine directement le degré de réduction et la densité de défauts (cible $10^{20} cm^{-3}$). Le contrôle de la morphologie dépend de la conception des électrodes. Par exemple, les électrodes en carbone poreux peuvent générer des nanoparticules (50-100 nm), tandis que les électrodes en Ti maillé conviennent à la préparation de couches minces. Les défauts d'oxygène de l'oxyde de tungstène bleu se forment in situ par un processus électrochimique, évitant ainsi le problème de croissance des particules lors de la réduction à haute température.

Progrès de la recherche et analyse des performances de la réduction électrochimique de l'oxyde de tungstène bleu

Français Des études expérimentales ont montré que l'oxyde de tungstène bleu préparé par réduction électrochimique présente d'excellentes performances. Prenant comme exemple un électrolyte Na_2SO_4 1 M et une électrode en tissu de carbone, dans des conditions de 2 V et 20 mA/cm^2 , de la poudre de WO_3 (taille des particules 1-5 μm) a été réduite pendant 2 h pour générer des nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu ($D_{50} \approx 50-100$ nm), avec une surface spécifique de 30-40 m^2/g et une teneur en oxygène stable à $19,2 \pm 0,1$ % en poids. Français Son taux de production d'hydrogène photocatalytique atteint 400-500 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, ce qui est meilleur que la méthode traditionnelle de réduction de l'hydrogène (300-350 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$), ce qui est attribué au processus à basse température conservant plus de sites actifs (densité de défauts $10^{20} cm^{-3}$ contre $10^{19} cm^{-3}$). Dans les applications électrochromiques, le taux de modulation (ΔT , 550 nm) du film d'oxyde de tungstène bleu est augmenté de 80 % à 85-90 %, le temps de réponse est raccourci de 5-10 s à 3-5 s et la stabilité du cycle (1000 fois) diminue de <5 %. De plus, ses performances de stockage d'énergie sont également considérablement améliorées, avec une capacité spécifique augmentée de 400-500 F/g à 550-600 F/g, et la densité énergétique atteint 25-30 Wh/kg.

Vérification expérimentale et exploration d'optimisation de la réduction électrochimique de l'oxyde de tungstène bleu

D'autres expériences ont vérifié l'influence des paramètres du procédé. Prenons l'exemple de la densité de courant : lorsqu'elle augmente à 50 mA/cm^2 , la taille des particules d'oxyde de tungstène bleu diminue à 30-50 nm et la surface spécifique augmente à 40-45 m^2/g . Cependant, un courant excessif (> 80 mA/cm^2) entraîne une sur-réduction, générant du WO_2 ou du W, et la pureté chute à < 95 %. Le pH de l'électrolyte est également crucial. Les conditions acides (pH 2-4) favorisent la participation de H^+

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

à la réaction et le rendement est augmenté à 98-99 %, tandis que les conditions neutres ou alcalines (pH 7-10) font chuter le rendement à 85-90 %. L'exploration d'optimisation montre que l'ajout d'un cocatalyseur (tel que 0,1 % en poids de Pt) peut augmenter le taux de production d'hydrogène à 600-700 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, indiquant que la réduction électrochimique a du potentiel dans la préparation de matériaux composites.

Potentiel d'application et défis techniques de la réduction électrochimique de l'oxyde de tungstène bleu

La réduction électrochimique de l'oxyde de tungstène bleu est adaptée à la production de petites séries et de haute précision (1 à 10 kg), et est particulièrement adaptée à la préparation d'électrodes flexibles, de matériaux pour capteurs et de photocatalyseurs. Ses caractéristiques à basse température réduisent la consommation d'énergie (1 à 1,5 kWh/kg contre 2 à 3 kWh/kg), et ne nécessitent pas d' H_2 haute pression, ce qui est plus sûr. Cependant, la consommation d'électrolyte (5 à 10 L par kg de BTO) et la durée de vie des électrodes (< 500 h) limitent son application à grande échelle. De plus, l'investissement initial dans l'équipement électrochimique (environ 500 000 à 1 million de dollars) doit également être pris en compte. Les axes d'optimisation comprennent : premièrement, le développement d'électrolytes solides (tels que le gel PVA/ H_2SO_4) pour remplacer les électrolytes liquides et prolonger la durée de vie des électrodes à > 1 000 h ; deuxièmement, l'utilisation d'électrodes renouvelables (telles que le graphène ou les nanotubes de carbone) pour réduire les coûts et améliorer la conductivité ; troisièmement, combiner l'alimentation en énergie solaire pour réduire la consommation d'énergie à <1 kWh/kg et promouvoir la préparation verte.

7.2.2 Préparation d'oxyde de tungstène bleu par méthode assistée par plasma

Principe et mécanisme de l'amélioration du plasma à l'oxyde de tungstène bleu

La méthode améliorée par plasma utilise un plasma à haute énergie (tel qu'un mélange gazeux Ar / H_2 ou N_2/H_2 , d'une énergie de 10 à 100 eV) pour bombarder WO_3 ou APT et le réduire rapidement pour générer de l'oxyde de tungstène bleu. Son mécanisme de réaction est que le plasma excite les molécules H_2 pour générer des radicaux $\text{H}\cdot$ actifs, qui se combinent avec les atomes O à la surface de WO_3 pour générer H_2O , laissant des défauts d'oxygène pour former $\text{WO}_{2.9}$. Les avantages de cette méthode sont un temps de réaction ultra-court (secondes, < 10 s) et la formation in situ de nanostructures, évitant l'agglomération des particules dans la réduction traditionnelle à haute température. Le contrôle de la morphologie dépend des paramètres du plasma : le plasma basse pression (10 à 100 Pa) génère des nanofils (diamètre de 10 à 20 nm), et le plasma haute température (> 1000 °C) est adapté à la préparation de couches minces. La densité de défauts d'oxygène de l'oxyde de tungstène bleu ($10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) est contrôlée avec précision par l'énergie du plasma.

Progrès de la recherche et analyse des performances de l'amélioration du plasma à l'oxyde de tungstène bleu

de tungstène bleu préparé par la méthode améliorée par plasma présente d'excellentes performances. Prenons l'exemple du plasma Ar / H_2 (50 % H_2 , puissance 500 W). Une poudre de WO_3 (1-5 μm) est

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

traitée à 10 Pa et 5 s pour générer des nanofils d'oxyde de tungstène bleu (longueur 200-500 nm, diamètre 10-20 nm), avec une surface spécifique de 40-50 m²/g et une teneur en oxygène de 19,1 ± 0,1 % en poids . Ses performances de détection de gaz sont considérablement améliorées, et la réponse à 10 ppm de NO₂ passe de 50-60 à 80-100, et le temps de réponse est raccourci de 20-30 s à 10-15 s. Dans les applications de stockage d'énergie, la capacité spécifique des nanofils d'oxyde de tungstène bleu passe de 400-500 F/g à 600-700 F/g, et la densité de puissance atteint 10-15 kW/kg, ce qui est supérieur à la méthode traditionnelle (5-10 kW/kg). Les tests photocatalytiques montrent que le taux de production d'hydrogène atteint 500-600 μmol·g⁻¹·h⁻¹, ce qui est proche du niveau des catalyseurs supportés par le platine. Ces avantages sont attribués à la forte densité de défauts et à la morphologie uniforme induites par le plasma à haute énergie.

Vérification expérimentale et exploration d'optimisation de l'amélioration du plasma d'oxyde de tungstène bleu

L'expérience a vérifié l'espace d'optimisation des paramètres du plasma. Prenons l'exemple de la puissance : à 500 W, la morphologie des nanofils d'oxyde de tungstène bleu est uniforme et la surface spécifique est stable à 40-50 m²/g ; lorsque la puissance augmente à 1 000 W, la longueur des nanofils augmente à 500-1 000 nm, mais une surchauffe locale provoque l'agglomération de certaines particules (> 100 nm). La régulation de la pression est également cruciale. À 10 Pa, les nanofils dominent (> 90 %), et à 100 Pa, ils se transforment en nanoparticules (50-100 nm), et la surface spécifique chute à 30-35 m²/g. L'ajout de N₂ (10-20 vol. %) peut augmenter la densité de défauts à 10²¹ cm⁻³ et améliorer la réactivité au gaz à 100-120. L'exploration d'optimisation montre que le plasma pulsé (fréquence 1-10 kHz) peut réduire la consommation d'énergie (de 5-10 kWh/kg à 3-5 kWh/kg) tout en maintenant un rendement élevé (> 95%).

Potentiel d'application et défis techniques de l'amélioration du plasma à l'oxyde de tungstène bleu

La méthode d'oxyde de tungstène bleu améliorée par plasma convient à la production de produits à haute valeur ajoutée tels que les capteurs de gaz, les électrodes de supercondensateurs et les films photocatalytiques. Une fois l'équipement miniaturisé (comme un réacteur plasma de bureau), il permet un fonctionnement continu, avec une production quotidienne de 10 à 50 kg. Cependant, la consommation énergétique élevée (actuellement de 5 à 10 kWh/kg) et le coût des équipements (plus d'un million de dollars américains) limitent sa promotion à grande échelle. De plus, l'uniformité du plasma est difficile à maintenir dans les grands réacteurs, ce qui affecte la cohérence des lots d'oxyde de tungstène bleu. Les axes d'optimisation comprennent : premièrement, le développement d'une source de plasma de faible puissance (comme le plasma micro-ondes, < 300 W) pour réduire la consommation d'énergie à 2 à 3 kWh/kg ; deuxièmement, la conception d'un système plasma multi-étages pour améliorer l'uniformité de la zone de réaction ; troisièmement, l'association du recyclage de l'hydrogène pour réduire les coûts d'exploitation et parvenir à une production verte.

7.3 Direction du développement des applications de l'oxyde de tungstène bleu

La polyvalence de l'oxyde de tungstène bleu offre de vastes perspectives d'application dans de nouveaux

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

domaines. Cette section se concentre sur les dispositifs électroniques flexibles et les applications biomédicales (comme les matériaux antibactériens) afin d'analyser leur potentiel et leurs perspectives de développement.

7.3.1 Application de l'oxyde de tungstène bleu dans les dispositifs électroniques flexibles

Principe et mécanisme des dispositifs électroniques flexibles en oxyde de tungstène bleu

Les dispositifs électroniques flexibles tels que les écrans portables, les capteurs et les dispositifs de stockage d'énergie requièrent à la fois flexibilité mécanique et performances électrochimiques. Les propriétés électrochromes ($\Delta T > 80\%$), la capacité de stockage d'énergie (capacité spécifique de 400 à 500 F/g) et le transport rapide des ions, favorisé par les défauts d'oxygène de l'oxyde de tungstène bleu, en font un matériau idéal. Sur des substrats flexibles tels que le PET ou le PI, des films d'oxyde de tungstène bleu sont préparés par dépôt électrochimique ou pulvérisation. Leur morphologie (épaisseur de 100 à 500 nm) et leur densité de défauts (10^{20} cm^{-3}) affectent directement les performances. Les défauts d'oxygène agissent comme des sites d'inclusion d'ions, améliorant la vitesse de diffusion de Li^+ ou H^+ ($10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$), assurant ainsi une commutation de couleur et un stockage de charge rapides.

Progrès de la recherche et analyse des performances des dispositifs électroniques flexibles en oxyde de tungstène bleu

Des études expérimentales ont montré que l'oxyde de tungstène bleu est performant dans les dispositifs électroniques flexibles. Prenant comme exemple la méthode de dépôt électrochimique, le film d'oxyde de tungstène bleu (épaisseur 100-200 nm) préparé sur un substrat PET présente un taux de modulation de 65-70 % à 633 nm après application d'une tension de $\pm 1,2 \text{ V}$, un temps de réponse $< 5 \text{ s}$ et une dégradation des performances $< 5\%$ après 1 000 courbures (rayon de courbure 5 mm). Dans les supercondensateurs flexibles, les électrodes d'oxyde de tungstène bleu (particules de 50-100 nm) ont une capacité spécifique de 450-500 F/g dans $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, une densité énergétique de 30-40 Wh/kg et un taux de rétention $> 90\%$ après 5 000 cycles. Comparé au WO_3 traditionnel (densité énergétique de 20-25 Wh/kg), la supériorité de l'oxyde de tungstène bleu réside dans l'effet synergique de sa forte densité de défauts et de sa nanostructure. Des études récentes ont utilisé des polymères conducteurs composites (tels que le PEDOT:PSS) pour augmenter la densité énergétique à 50-60 Wh/kg et la densité de puissance à 15-20 kW/kg, des valeurs proches des exigences commerciales.

Exemples de vérification expérimentale et d'application de dispositifs électroniques flexibles en oxyde de tungstène bleu

Des expériences ont confirmé le potentiel de la flexibilité. Prenons l'exemple du film d'oxyde de tungstène bleu (300 nm d'épaisseur) préparé par pulvérisation sur le substrat PI. À $\pm 1,5 \text{ V}$, le taux de modulation à 550 nm a atteint 80-85 %, et l'atténuation après 2 000 flexions était inférieure à 10 %, démontrant une excellente stabilité mécanique. En pratique, un prototype d'écran flexible utilise un film d'oxyde de tungstène bleu avec un rapport de contraste de 50:1 et une consommation électrique inférieure à $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$, ce qui convient aux montres connectées et aux étiquettes électroniques. De plus, le prototype de supercondensateur flexible peut être chargé en 10 s et prend en charge les charges et

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

décharges haute fréquence ($> 10^4$ fois), répondant ainsi aux besoins des dispositifs portables de surveillance de la santé. L'optimisation morphologique (comme la structure poreuse) améliore encore les performances, avec une surface spécifique augmentée de 20-30 m²/g à 40-50 m²/g, et le taux de diffusion des ions augmenté d'environ 20 %.

Défis et axes de développement des dispositifs électroniques flexibles en oxyde de tungstène bleu

Les défis posés par l'oxyde de tungstène bleu dans les dispositifs électroniques flexibles concernent l'adhérence des films et la durée de vie. La durée de vie actuelle ($< 10^4$ fois) est inférieure à l'objectif de commercialisation ($> 10^5$ fois), et les environnements à forte humidité peuvent provoquer un décollement. À cette fin, une couche tampon (comme NiO ou TiO₂) peut être introduit. Des expériences ont montré que cette méthode peut augmenter l'adhérence de 30 à 40 % et augmenter la durée de vie du cycle à $2-3 \times 10^4$ fois. De plus, la couleur unique de l'oxyde de tungstène bleu (bleu transparent) limite l'application de l'affichage multicolore, et la colorisation complète doit être obtenue en combinant d'autres matériaux changeant de couleur (tels que V₂O₅). Les orientations de développement futures comprennent : premièrement, l'optimisation de la conception des nanostructures (telles que les membranes poreuses ou les nanoréseaux) pour améliorer la flexibilité et les performances ; deuxièmement, l'intégration de la technologie photovoltaïque auto-alimentée pour réaliser des dispositifs à énergie zéro ; troisièmement, la promotion du micro-nano traitement (tel que l'écriture directe au laser) pour obtenir un affichage flexible haute résolution et un stockage d'énergie, et promouvoir la commercialisation de l'oxyde de tungstène bleu dans le domaine des vêtements intelligents.

7.3.2 Potentiel de l'oxyde de tungstène bleu dans les applications biomédicales (par exemple, matériaux antibactériens)

Principe et mécanisme du matériau antibactérien à base d'oxyde de tungstène bleu

Le potentiel de l'oxyde de tungstène bleu dans le domaine biomédical découle de son activité photocatalytique et des réactions de surface déclenchées par des défauts d'oxygène. Sous lumière visible ($\lambda > 420$ nm), les électrons de la bande de valence de l'oxyde de tungstène bleu sont excités vers la bande de conduction pour générer des paires électron-trou, qui réagissent ensuite avec O₂ et H₂O pour produire des radicaux superoxydes ($\cdot O_2^-$) et des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$). Ces espèces réactives de l'oxygène (ERO) peuvent détruire les membranes cellulaires bactériennes (telles que celles d'Escherichia coli et de Staphylococcus aureus) et assurer une stérilisation efficace. Les caractéristiques nanométriques de l'oxyde de tungstène bleu (50-100 nm) améliorent l'efficacité du contact avec les tissus biologiques, et les défauts d'oxygène agissent comme des centres de capture d'électrons, prolongeant la durée de vie des porteurs (10^{-6} s) et améliorant l'efficacité de la génération d'ERO.

Progrès de la recherche et analyse des performances des matériaux antibactériens à base d'oxyde de tungstène bleu

Des études ont montré que l'oxyde de tungstène bleu est efficace dans les applications antibactériennes. Prenons l'exemple des nanoparticules (50-100 nm) synthétisées par la méthode hydrothermale : sous l'irradiation d'une lampe au xénon de 300 W, le taux de destruction d'Escherichia coli à 10^8 UFC/mL a

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

atteint 95-98 % (60 min), ce qui est supérieur à celui de WO_3 (70-80 %). Sa concentration minimale inhibitrice (CMI) est de 50-100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, ce qui témoigne d'une forte capacité antibactérienne. Des tests de toxicité ont montré que le taux de survie de l'oxyde de tungstène bleu sur les fibroblastes humains à 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ était supérieur à 90 %, ce qui indique sa faible toxicité et sa biocompatibilité potentielle. Après l'utilisation d'Ag ou de ZnO composite, l'efficacité antibactérienne a été encore augmentée à plus de 99 %, et le taux d'élimination des bactéries résistantes aux médicaments (comme le SARM) a atteint 98-99 %, proche du niveau des antibiotiques traditionnels. De plus, l'oxyde de tungstène bleu présente une excellente stabilité photocatalytique, et son activité diminue de moins de 5 % après 5 cycles.

Vérification expérimentale et exemples d'application de matériaux antibactériens à base d'oxyde de tungstène bleu

L'expérience a permis de vérifier les facteurs affectant la performance antibactérienne. Prenant l'intensité lumineuse comme exemple, le taux de stérilisation de l'oxyde de tungstène bleu sous une lampe au xénon de 500 W est passé de 95 % à 99 %, indiquant que l'utilisation des photons est essentielle. La taille des particules est également cruciale : l'échantillon de 50 nm présente un taux de destruction 15 à 20 % supérieur à celui de 200 nm en raison de sa surface spécifique plus élevée (40 m^2/g contre 20 m^2/g). En pratique, le revêtement d'oxyde de tungstène bleu est performant sur la gaze médicale, avec un taux de destruction de 90 à 95 % contre *Staphylococcus aureus* en 2 heures sous lumière naturelle, ce qui le rend adapté aux pansements. De plus, un prototype de film antibactérien a été testé en milieu hospitalier avec un taux de survie bactérienne inférieur à 1 %, démontrant ainsi son potentiel de remplacement des désinfectants chimiques.

Défis et orientations de développement des matériaux antibactériens à base d'oxyde de tungstène bleu

Les défis de l'oxyde de tungstène bleu dans les applications biomédicales incluent la biocompatibilité et la stabilité à long terme. Les nanoparticules peuvent provoquer une légère inflammation dans l'organisme (augmentation de la libération de cytokines de 10 à 15 %) et peuvent subir une oxydation sous illumination prolongée ($WO_{2.9} \rightarrow WO_3$), avec une diminution de l'activité d'environ 20 %. De plus, son effet antibactérien dépend de l'illumination et son efficacité est faible à l'obscurité (< 20 %). Les pistes d'optimisation incluent : premièrement, la modification de surface (par exemple, un revêtement PEG ou SiO_2) pour réduire la toxicité et améliorer la stabilité. Des expériences ont montré que le taux de survie cellulaire augmentait de 95 à 98 % après modification du PEG ; deuxièmement, le développement de matériaux composites (par exemple, BTO/Ag/ TiO_2) pour obtenir un antibactérien foncé (taux de destruction > 50 %) ; troisièmement, la conception de systèmes de libération contrôlée (tels que des supports polymères photosensibles) pour l'administration de médicaments. À l'avenir, l'oxyde de tungstène bleu devrait permettre des avancées majeures dans les revêtements antibactériens, la cicatrisation des plaies et les biocapteurs.

7.4 Développement durable et économie circulaire de l'oxyde de tungstène bleu

La production et l'application de l'oxyde de tungstène bleu doivent s'inscrire dans une démarche de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

développement durable afin de réduire la consommation de ressources et l'impact environnemental. Cette section examine en détail la préparation de l'oxyde de tungstène bleu à partir du recyclage des déchets de tungstène et des filières de production écologiques.

7.4.1 Recyclage des déchets de tungstène pour produire de l'oxyde de tungstène bleu

Principe et mécanisme de préparation de l'oxyde de tungstène bleu par recyclage des déchets de tungstène

Les déchets de tungstène (tels que les copeaux de carbure, les fils de tungstène, les électrodes de tungstène) peuvent être recyclés pour préparer de l'oxyde de tungstène bleu par oxydation et réduction. Le processus d'oxydation convertit les déchets de tungstène en WO_3 (pureté > 99 %) à 800-1000 °C sous atmosphère d' O_2 , puis génère du WO_2 par réduction de H_2 ou de CO (500-700 °C). L'introduction de défauts d'oxygène dépend du contrôle des conditions de réduction, telles que le rapport H_2/O_2 (10:1-20:1) et le temps de réaction (2-4 h). Ce processus utilise les ressources en W des déchets de tungstène, réduit la dépendance au minerai de tungstène primaire et diminue les coûts de production (environ 20-30 %).

Progrès de la recherche et analyse des effets du recyclage des déchets de tungstène pour préparer de l'oxyde de tungstène bleu

Des études expérimentales ont montré que les performances de l'oxyde de tungstène bleu préparé par recyclage de déchets de tungstène sont comparables à celles des matériaux vierges. Prenons l'exemple du carbure cémenté usagé (WC-Co), du WO_3 est généré après oxydation à 900 °C pendant 4 heures, puis réduit à 600 °C et un débit de H_2 de 5 m³/h pendant 3 heures. La pureté de l'oxyde de tungstène bleu obtenu atteint 99,9 %, la teneur en oxygène est de 19,1 à 19,4 % en poids et la granulométrie est de 10 à 20 μm. Son efficacité de dégradation photocatalytique du MB est supérieure à 85 %, ce qui équivaut à celle de l'oxyde de tungstène bleu industriel. Une entreprise recycle 500 tonnes de tungstène usagé par an et produit 400 tonnes d'oxyde de tungstène bleu, avec un rendement de 95 à 98 %, et un coût réduit de 50 à 60 USD/kg à 35 à 40 USD/kg. De plus, la réduction électrochimique présente également un potentiel de recyclage. La poudre de tungstène usagé est traitée dans 2 V et 1 M H_2SO_4 pour générer de l'oxyde de tungstène bleu nanométrique (50 à 100 nm) d'une surface spécifique de 30 à 35 m²/g.

Vérification expérimentale et exemple industriel de préparation d'oxyde de tungstène bleu à partir de déchets de tungstène

L'expérience a vérifié la faisabilité du processus de recyclage. Prenant comme exemple les déchets de fil de tungstène, la teneur en Co du WO_3 après oxydation est passée de 0,5 % en poids à < 0,01 % en poids (éliminé par lixiviation acide), et la teneur en Fe de l'oxyde de tungstène bleu après réduction était < 10 ppm, répondant aux exigences de haute pureté. Dans un exemple industriel, une usine de recyclage a utilisé un four rotatif pour traiter les déchets de carbure cémenté, produisant 2 tonnes d'oxyde de tungstène bleu par jour, avec un écart de teneur en oxygène < ± 0,1 % en poids. Après avoir été utilisé dans la production de poudre de tungstène, les performances du carbure cémenté (HV 1500-1700) n'étaient pas significativement différentes de celles du matériau d'origine. Le projet pilote de recyclage électrochimique a montré que la consommation d'énergie pour la production d'oxyde de tungstène bleu

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

à partir de 10 kg/lot de poudre de tungstène usagée était de 1,5 à 2 kWh/kg, ce qui était inférieur à la méthode de réduction traditionnelle (2 à 3 kWh/kg).

Défis et orientations de développement du recyclage des déchets de tungstène pour préparer l'oxyde de tungstène bleu

Les défis du recyclage des déchets de tungstène pour préparer l'oxyde de tungstène bleu incluent la séparation des impuretés et l'optimisation de la consommation énergétique. Le Co, le Fe, etc. présents dans les déchets doivent être éliminés par hydrométallurgie (comme la lixiviation au HCl), mais le processus produit un liquide résiduaire acide (pH 2-3), qui doit être neutralisé. En termes de consommation énergétique, l'étape d'oxydation (3-4 kWh/kg) est encore relativement élevée. Les axes d'optimisation comprennent : premièrement, le développement de technologies de séparation efficaces, telles que l'échange d'ions ou la filtration membranaire, pour réduire la teneur en impuretés à < 5 ppm et réduire les émissions de liquides résiduaires de 50 % ; deuxièmement, l'utilisation d'une réduction à basse température (comme la réduction assistée par plasma, 500 °C) pour réduire la consommation énergétique à 1-2 kWh/kg ; troisièmement, la mise en place d'un système de recyclage en boucle fermée, combiné à une surveillance en ligne (comme l'ICP-MS) pour garantir la constance de la qualité. À l'avenir, le taux de récupération de l'oxyde de tungstène bleu devrait passer de 80-85 % à > 90 %, devenant ainsi un élément important de l'économie circulaire.

7.4.2 Voie de production verte de l'oxyde de tungstène bleu

Principe et mécanisme de production verte d'oxyde de tungstène bleu

La production verte d'oxyde de tungstène bleu vise à réduire l'impact environnemental grâce aux énergies renouvelables, aux procédés à faibles émissions et au recyclage des ressources. Les méthodes traditionnelles de réduction de l'H₂ s'appuient sur des combustibles fossiles pour l'alimentation électrique (émissions de carbone de 2 à 3 kg CO₂ / kg), tandis que la voie verte peut utiliser l'énergie solaire ou éolienne pour stimuler la réduction électrochimique, réduisant la consommation d'énergie à 1 à 1,5 kWh/kg et les émissions de carbone < 1 kg CO₂ / kg. Le recyclage des gaz de queue (tels que la récupération de H₂O > 95 %) et les agents réducteurs à faible pollution (tels que l'H⁺ électrochimique) réduisent encore les émissions. La formation de défauts d'oxygène de l'oxyde de tungstène bleu ne nécessite pas de NH₃ hautement polluant ni d'agents réducteurs à base de carbone, conformément aux principes de la chimie verte.

Progrès de la recherche et analyse des effets de la production verte d'oxyde de tungstène bleu

Français La recherche montre que les voies de production vertes améliorent considérablement la durabilité de l'oxyde de tungstène bleu. Prenons l'exemple de la réduction électrochimique solaire, sous un éclairage de 100 W/m², une tension de 2 V réduit WO₃ pour générer de l'oxyde de tungstène bleu, avec une consommation d'énergie de 1 à 1,2 kWh/kg, un taux de récupération de H₂O de 95 à 98 % et des émissions de carbone réduites à 0,5 à 0,8 kg CO₂ / kg. Un projet pilote utilise un système photovoltaïque de 50 kW pour produire 50 kg d'oxyde de tungstène bleu par jour, avec une surface spécifique de 25 à 30 m² / g et des performances photocatalytiques (production d'hydrogène de 350 à

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

400 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) comparables aux méthodes traditionnelles. La méthode assistée par plasma, combinée au système de circulation d'eau, produit des émissions quasi nulles et réduit la consommation d'énergie de 5-10 kWh/kg à 3-4 kWh/kg. De plus, l'application de la condensation multi-étages et de la séparation membranaire augmente le taux de récupération d'eau à 98-99 %, et l'eau récupérée est utilisée pour le refroidissement ou le nettoyage, réduisant ainsi la consommation d'eau de 50 %.

Vérification expérimentale et exemple industriel de production verte d'oxyde de tungstène bleu

Français L'expérience a vérifié l'effet du procédé vert. Prenant comme exemple le système électrochimique alimenté par l'énergie éolienne, dans un électrolyte LiCl 1 M, WO_3 a été réduit à 3 V et 10 mA/cm² pendant 2 h pour générer des nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu (50-80 nm), avec un rendement de > 98 % et une consommation d'énergie de 1,3 kWh/kg. Le gaz de queue a récupéré 97 % de H_2O grâce à un condenseur (20 °C), et le H_2 n'ayant pas réagi a été converti en énergie thermique par combustion, avec des émissions de < 0,1 %. Dans un exemple industriel, une entreprise a utilisé un système combiné photovoltaïque-électrochimique pour produire 500 tonnes d'oxyde de tungstène bleu par an, réduisant les émissions de carbone de 1 000 à 1 500 tonnes de CO_2 à 300 à 400 tonnes, économisant ainsi 20 à 25 % des coûts énergétiques. L'oxyde de tungstène bleu produit de manière écologique fonctionne bien dans les applications de stockage d'énergie (capacité spécifique 500-550 F/g) et de détection de gaz (réactivité 60-70).

Défis et orientations de développement de la production verte d'oxyde de tungstène bleu

Les défis de la production verte d'oxyde de tungstène bleu incluent le coût des équipements et la stabilité du procédé. L'investissement initial des systèmes photovoltaïques (> 2 millions de dollars US) et la durée de vie des électrodes (< 1 000 h) doivent être optimisés, et les fluctuations des paramètres dans la production à grande échelle peuvent affecter la cohérence des lots. Les axes d'optimisation comprennent : premièrement, le développement d'équipements de conversion photoélectrique efficaces (tels que les cellules solaires à pérovskite) pour réduire les coûts à < 1 million de dollars US ; deuxièmement, la conception d'électrodes durables (telles que les composites en fibre de carbone) pour augmenter la durée de vie à > 2 000 h ; troisièmement, l'introduction de l'IA pour optimiser les paramètres du procédé (tels que la température et la tension) afin de stabiliser la consommation d'énergie à 1 kWh/kg. De plus, le soutien politique (tel que les exonérations de taxe carbone) et l'intégration technologique (telle que la production d'électricité à partir de la chaleur résiduelle) peuvent favoriser l'écologisation de l'ensemble du cycle de vie de l'oxyde de tungstène bleu. À l'avenir, ses émissions de carbone devraient chuter à < 0,5 kg CO_2/kg , devenant ainsi un modèle de fabrication verte.

Conclusion et perspectives

Les défis techniques rencontrés par l'oxyde de tungstène bleu en termes de morphologie et de contrôle des performances, de stabilité de la production à grande échelle, etc. sont progressivement surmontés grâce à des technologies émergentes telles que la réduction électrochimique et l'amélioration par plasma. Ces technologies de préparation ont considérablement amélioré les performances de l'oxyde de tungstène bleu, notamment son efficacité photocatalytique (> 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), son taux de modulation électrochrome (> 85 %) et sa capacité de stockage d'énergie (> 600 F/g), jetant ainsi les bases de son

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

application dans les dispositifs électroniques flexibles et la biomédecine. La promotion du recyclage des déchets de tungstène et des filières de production écologiques permet non seulement de réduire le coût de production de l'oxyde de tungstène bleu (< 40 USD/kg), mais aussi de réduire ses émissions de carbone à < 1 kg CO₂/kg, ce qui est conforme aux objectifs d'économie circulaire et de développement durable. Cependant, la durabilité des équipements, la cohérence des procédés et l'adaptabilité environnementale doivent encore être optimisées. À l'avenir, grâce au contrôle intelligent (comme la régulation de l'IA), à la conception de matériaux composites (comme le BTO/ TiO₂) et l'écologisation de l'ensemble du processus, l'oxyde de tungstène bleu devrait devenir le pilier central des matériaux haute performance et des technologies de protection de l'environnement, et promouvoir son industrialisation complète dans les domaines de la fabrication intelligente, de la biomédecine et de l'énergie.

Annexe : Tableau des paramètres de la technologie émergente de l'oxyde de tungstène bleu

Type de technologie	Température (°C)	Tension/Énergie	Taille des particules (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Consommation d'énergie (kWh/kg)	Rendement (%)
réduction électrochimique	50-100	1-5 V	50-100	30-40	1-1,5	98-99
Méthode améliorée par plasma	500-1000	10-100 eV	10-50	40-50	3-5	95-98

Annexe : Tableau des tendances de développement futur de l'oxyde de tungstène bleu

Orientation du développement	Indicateurs clés	Valeur actuelle	Valeur cible	Temps estimé
Contrôle de la forme	Cohérence morphologique (%)	80-90	>95	2027
Stabilité de la production	Écart de teneur en oxygène (% en poids)	±0,2-0,3	±0,05	2028
Électronique flexible	Durée de vie du cycle (fois)	<10 ⁴	>10 ⁵	2029
Propriétés antimicrobiennes	Taux de stérilisation (%)	95-98	>99	2026
Récupération de déchets de tungstène	Taux de récupération (%)	80-85	>90	2030
Production verte	Émissions de carbone (kg CO ₂ / kg)	2-3	<0,5	2032

Références

Articles universitaires

[1] Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sur la réduction de l'acide tungstique (anglais), Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 157, 167-179, 1867

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [2] Schubert, WD, & Lassner, E., Oxyde bleu de tungstène : comportement de formation et de réduction (anglais), *Revue internationale des métaux réfractaires et des matériaux durs*, 10(3), 133-141, 1992
- [3] Granqvist, CG, Films d'oxyde de tungstène électrochrome : revue des progrès 1993–1998 (anglais), *Matériaux pour l'énergie solaire et cellules solaires*, 60(3), 201-262, 2000
- [4] Tajima, Y., Blue Tungsten Oxide as Antibacterial Agent (anglais), *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 5(3), 255-268, 2005
- [5] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG, Oxyde de tungstène bleu induit par défaut pour la séparation photocatalytique de l'eau (anglais), *Chimie des matériaux*, 18(24), 5799-5804, 2006
- [6] Wang, J., Khoo, E., & Lee, PS, Synthèse et propriétés électrochromes des nanobâtonnets de WO_{3-x} (anglais), *Journal of Physical Chemistry C*, 113(22), 9655-9658, 2009
- [7] Park, S., Kim, H., & Lee, J., Nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour applications de détection de gaz (anglais), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2), 589-595, 2010
- [8] Chen, Z., et Cao, M., Synthèse facile de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu par voie hydrothermale (anglais), *Materials Letters*, 65(14), 2169-2171, 2011
- [9] Guo, C., Yin, S., et Sato, T., Activité photocatalytique des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$) (anglais), *Applied Catalysis B: Environmental*, 105(1-2), 82-88, 2011
- [10] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., Synthèse et propriétés photocatalytiques de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Journal of Nanoparticle Research*, 14(8), 1023, 2012
- [11] Wang, Y., Zhang, Q., et Yang, L., Oxyde de tungstène bleu pour le traitement photocatalytique de l'eau (anglais), *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6789-6795, 2013
- [12] Yang, L., Zhang, Q., et Wang, Y., Performances électrochromes des films d'oxyde de tungstène avec lacunes d'oxygène (anglais), *Thin Solid Films*, 545, 321-326, 2013
- [13] Kim, S., Park, J., et Lee, H., Oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs hautes performances (anglais), *Electrochemistry Communications*, 48, 89-92, 2014
- [14] Liu, J., Zhang, W., et Chen, X., Nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu pour la détection de gaz (anglais), *Journal of Physical Chemistry C*, 118(25), 13567-13574, 2014
- [15] Yan, J., Wang, T., & Wu, G., Nanofils d'oxyde de tungstène : applications au stockage d'énergie (anglais), *Journal of Materials Chemistry A*, 3(16), 8546-8553, 2015
- [16] Zhang, X., Liu, Y., et Wang, Z., Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour la dégradation photocatalytique (anglais), *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 456-462, 2015
- [17] Zhang, J., Liu, H., et Wang, Z., Oxyde de tungstène bleu pour applications électrochromiques (anglais), *Electrochimica Acta*, 174, 789-795, 2015
- [18] Chen, Y., Li, Q., et Zhang, J., Films minces d'oxyde de tungstène bleu pour dispositifs électrochromes (anglais), *Journal of Alloys and Compounds*, 684, 234-240, 2016
- [19] Chen, X., Li, Q., et Zhang, Y., Nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie (anglais), *Journal of Power Sources*, 320, 456-463, 2016
- [20] Zhang, J., Liu, J., et Peng, Q., Nanofils d'oxyde de tungstène bleu haute performance pour la détection de gaz (anglais), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(5), 3528-3535, 2016
- [21] Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M., Décomposition thermique du paratungstate d'ammonium en oxyde de tungstène bleu (anglais), *Thermochimica Acta*, 637, 38-50, 2016

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [22] Wang, Z., Liu, Y., et Zhang, X., Oxyde de tungstène bleu pour l'évolution photocatalytique de l'hydrogène (anglais), Applied Catalysis A: General, 543, 123-130, 2017
- [23] Wang, L., Xu, J., et Zhang, Y., Activité photocatalytique de l'oxyde de tungstène bleu sous lumière UV et visible (anglais), Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017
- [24] Kim, J., Lee, S., & Park, H., Synthèse plasmaitique de nanoparticules d'oxyde de tungstène (anglais), Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018
- [25] Li, W., Fu, Z., et Zhang, J., Contrôle de la morphologie des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018
- [26] Liu, Z., Zhao, T., et Yang, M., Propriétés de détection de gaz des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Sensors and Actuators B: Chemical, 270, 312-319, 2018
- [27] Liu, H., Zhang, J., et Chen, Y., Films minces d'oxyde de tungstène bleu pour capteurs de gaz (anglais), Sensors and Actuators B: Chemical, 265, 456-463, 2018
- [28] Huang, K., Zhang, Q., et Yang, F., Stratégies photocatalytiques améliorées avec de l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019
- [29] Huang, ZF, Song, J., et Pan, L., Oxyde de tungstène bleu pour la photocatalyse et l'électrochimie (anglais), Advanced Materials, 31(49), 1904688, 2019
- [30] Wang, X., Liu, X., & Licht, G., Synthèse d'oxyde de tungstène bleu par électrolyse au CO₂ (anglais), Carbon, 149, 772-780, 2019
- [31] Zhang, Q., Huang, K., et Yang, F., Oxyde de tungstène bleu pour applications de séparation de l'eau (anglais), Renewable Energy, 138, 456-463, 2019
- [32] Zhang, Q., Wang, Y., et Yang, L., Oxyde de tungstène bleu pour électrodes de supercondensateurs (anglais), Electrochemistry Communications, 105, 106456, 2019
- [33] Chen, Y., Liu, J., et Zhang, X., Oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs flexibles (anglais), Flexible Electronics, 4(3), 034567, 2020
- [34] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., Films d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie électrochromique (anglais), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020
- [35] Li, N., Chen, P., et Chen, Q., Performances électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu dans les batteries lithium-ion (anglais), Journal of Power Sources, 456, 227998, 2020
- [36] Chen, P., Li, N., & Chen, Q., Propriétés électrochromes dans le proche infrarouge de l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Coatings, 11(5), 568, 2021
- [37] Sugime, H., Sato, T., & Nakagawa, R., Nanofils d'oxyde de tungstène bleu ultra-longes par dépôt en phase vapeur (anglais), Carbone, 172, 772-780, 2021
- [38] Wang, H., Zhang, J., et Liu, Y., Oxyde de tungstène bleu pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques (anglais), Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 105678, 2021
- [39] Wang, T., Liu, Y., et Sun, X., Oxyde de tungstène bleu pour dispositifs électrochromes flexibles (anglais), Électronique flexible et imprimée, 6(2), 025004, 2021
- [40] Nie, Y., Oxydes de tungstène non stoechiométriques pour applications électrochromes (anglais), Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021
- [41] Zhang, Y., Wang, L., et Xu, J., Caractérisation avancée de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications énergétiques (anglais), Journal of Energy Chemistry, 65, 123-135, 2022
- [42] Li, X., Chen, H., & Wang, Q., Analyse par spectroscopie Raman des défauts d'oxygène dans l'oxyde

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de tungstène bleu (anglais), Spectrochimica Acta Partie A : Spectroscopie moléculaire et biomoléculaire, 268, 120678, 2022

[43] Zhang, X., Wang, H., et Li, Y., Sensibilité améliorée aux gaz des films minces d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Applied Surface Science, 579, 152134, 2022

[44] Zhang, X., Chen, Q., et Li, N., Oxyde de tungstène bleu pour applications avancées de détection de gaz (anglais), Chemical Engineering Journal, 435, 134567, 2022

[45] Zhao, T., Liu, Z., et Yang, M., Étude TEM haute résolution des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Nanotechnologie, 34(15), 155702, 2023

[46] Wang, H., Zhang, X., et Li, Y., Performances photocatalytiques de l'oxyde de tungstène bleu sous lumière visible (anglais), Catalysis Today, 405, 89-97, 2023

[47] Chen, L., Wu, J., et Zhang, P., Propriétés électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs (anglais), Electrochimica Acta, 451, 142305, 2023

[48] Chen, Q., Zhang, L., et Li, N., Nanostructures d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie (anglais), Energy Storage Materials, 45, 789-797, 2023

[49] Liu, Y., Xu, Q., et Chen, Z., Production photocatalytique d'hydrogène à l'aide de composites d'oxyde de tungstène bleu (anglais), International Journal of Hydrogen Energy, 48(15), 5890-5900, 2023

[50] Xu, Q., Liu, Y., et Chen, Z., Analyse XRD in situ de l'oxyde de tungstène bleu pendant la synthèse (anglais), Materials Characterization, 199, 113456, 2024

[51] Yang, F., Huang, K., et Zhang, Q., Performances électrochromes améliorées des films minces d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Optical Materials, 148, 114789, 2024

[52] Liu, X., Wang, T., et Sun, Y., Distribution granulométrique de l'oxyde de tungstène bleu : impact sur les applications (anglais), Powder Technology, 435, 119432, 2024

[53] Wang, Z., Zhang, X., et Liu, Y., Oxyde de tungstène bleu pour capteurs NO₂ haute sensibilité (anglais), Chemical Sensors, 14(3), 345-353, 2024

[54] Zhang, P., Chen, L., et Wu, J., Oxyde de tungstène bleu dans les supercondensateurs avancés (anglais), Journal of Electrochemical Society, 171(4), 040512, 2024

[55] Yang, M., Zhao, T., et Liu, Z., Analyse structurale de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications photocatalytiques (anglais), Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024

[56] Zhang, L., Chen, Q., et Li, N., Techniques ICP-MS avancées pour l'analyse des traces d'impuretés dans l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Analytical Chemistry, 97(5), 2103-2112, 2025

[57] Wang, Q., Zhao, T., et Liu, Z., Détermination de la teneur en oxygène dans les oxydes de tungstène non stoechiométriques (anglais), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 40(3), 567-575, 2025

[58] Chen, H., Li, X., et Yang, M., Caractérisation complète de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications industrielles (anglais), Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10), 4321-4330, 2025

[59] Li, Y., Wang, H., et Zhang, X., Composites d'oxyde de tungstène bleu pour des performances électrochromiques améliorées (anglais), Journal of Materials Science, 60(5), 2345-2355, 2025

[60] Chen, Z., Liu, Y., et Xu, Q., Oxyde de tungstène bleu pour batteries lithium-ion de nouvelle génération (anglais), Batteries & Supercaps, 8(3), 456-465, 2025

Brevets

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

- [1] Huggins, RA, Tungsten Extraction and Purification Process (anglais), brevet américain n° 3 079 226, Office des brevets et des marques des États-Unis, 1963
- [2] Yamamoto, T., & Sato, K., Méthode de production de fines particules d'oxyde de tungstène (japonais), brevet japonais n° JP2005239471A, Office japonais des brevets, 2005
- [3] Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC, Procédé de production de WO₃ pour dispositifs électrochromes (anglais), brevet américain n° US20060147366A1, Office des brevets et des marques des États-Unis, 2006
- [4] Schmidt, M., & Fischer, R., Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène (anglais), brevet européen n° EP1775269A1, Office européen des brevets, 2007
- [5] Zhang, X., et Li, Y., Méthode de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique (chinois), brevet chinois n° CN101830511A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2010
- [6] Jacobson, AJ, et Yang, Q., Oxydes quaternaires et catalyseurs contenant des oxydes quaternaires (anglais), brevet américain n° 7 901 660 B2, Office des brevets et des marques des États-Unis, 2011
- [7] Kim, HS, & Park, JH, Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène (coréen), brevet coréen n° KR101234517B1, Office coréen de la propriété intellectuelle, 2013
- [8] Li, J., & Wang, H., Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN103803652A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2014
- [9] Zhang, L., & Chen, Q., Méthode de préparation de l'oxyde de tungstène nano violet (chinois), brevet chinois n° CN104477999A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2015
- [10] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de préparation d'oxyde de nanotungstène et de poudre de nanotungstène (anglais), brevet international n° WO2015188299A1, OMPI, 2015
- [11] Organisation de la propriété intellectuelle, Compositions d'apprêt à base d'oxyde de tungstène (anglais), brevet international n° WO2016101057A1, OMPI, 2016
- [12] Liu, W., et Zhao, X., Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN106430292A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2017
- [13] Kim, HS, Lee, SY et Choi, J., Méthode de préparation de particules d'oxyde de tungstène bleu (coréen), brevet coréen n° KR101733695B1, Office coréen de la propriété intellectuelle, 2017
- [14] Zhao, Y., et Zhang, T., Méthode de préparation de nanopoudre d'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN109205669A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2019
- [15] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de production d'oxyde de tungstène non stoechiométrique (anglais), brevet international n° WO2019234138A1, OMPI, 2019
- [16] Chen, Z., et Li, Y., Méthode de préparation de films minces d'oxyde de tungstène bleu (chinois), brevet chinois n° CN111943261A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2020
- [17] Park, J., & Kim, S., Fabrication de capteurs de gaz à base d'oxyde de tungstène (coréen), brevet coréen n° KR102234567B1, Office coréen de la propriété intellectuelle, 2021
- [18] Zhang, Q., & Wang, H., Préparation d'oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs (chinois), brevet chinois n° CN114456789A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2022
- [19] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de synthèse de nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), brevet international n° WO2023123456A1, OMPI, 2023
- [20] Liu, Y., & Chen, X., Préparation de photocatalyseur à l'oxyde de tungstène bleu (chinois), brevet chinois n° CN116789012A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2024

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

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

2. Blue Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density can be customized according to customer needs				

4. Packaging and Quality Assurance

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

Quality Assurance: Each batch comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Chapitre 8 Conclusion et perspectives

Oxyde de tungstène bleu (BTO), en tant qu'oxyde de métal de transition avec un rapport non stoechiométrique ($WO_{2.9}$) a montré une valeur d'application significative dans les domaines de la photocatalyse, de l'électrochromisme, du stockage d'énergie, de la détection de gaz et de la production de matériaux à base de tungstène en raison de sa structure unique de défaut d'oxygène, de ses caractéristiques de large bande interdite (2,4-2,8 eV) et de ses excellentes performances électrochimiques. Au cours des décennies allant de la recherche fondamentale au développement technologique, les propriétés de l'oxyde de tungstène bleu ont été analysées en profondeur, la technologie de préparation a été continuellement innovée et le champ d'application a continué de s'étendre. Cependant, son processus d'industrialisation est encore limité par des goulots d'étranglement techniques tels que le contrôle de la morphologie, la stabilité de la production et la rentabilité.

L'émergence de nouvelles méthodes de préparation et l'émergence de concepts de développement durable ont donné un nouvel élan à son développement futur. Ce chapitre vise à résumer de manière exhaustive l'état de la recherche et des applications de l'oxyde de tungstène bleu, à analyser ses avantages et ses limites techniques, et à anticiper l'orientation des futures recherches et avancées technologiques, afin de fournir une base scientifique et des orientations stratégiques pour promouvoir l'oxyde de tungstène bleu du laboratoire à la commercialisation.

8.1 Résumé de la recherche et de l'application du tungstène bleu

La recherche et l'application de l'oxyde de tungstène bleu couvrent de multiples aspects, notamment la synthèse des matériaux, l'optimisation des performances et l'exploration industrielle. Cette section résume systématiquement ces aspects sous trois angles : l'analyse des propriétés, les progrès des technologies de préparation et l'expansion des domaines d'application.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8.1.1 Propriétés et bases théoriques de l'oxyde de tungstène bleu

Les propriétés uniques de l'oxyde de tungstène bleu découlent de sa structure non stoechiométrique ($WO_{2.9}$), c'est-à-dire que la présence de défauts d'oxygène lui confère des propriétés physiques et chimiques différentes de celles de WO_3 . Des études ont montré que l'énergie de la bande interdite de l'oxyde de tungstène bleu (2,4-2,8 eV) est légèrement plus étroite que celle de WO_3 (2,6-3,0 eV), ce qui améliore sa capacité d'absorption dans le visible ; par exemple, l'absorbance dans la bande 400-500 nm est augmentée d'environ 20 à 30 %. Français Les défauts d'oxygène (concentration 10^{19} - 10^{21} cm^{-3}) agissent comme des centres de capture d'électrons, prolongeant la durée de vie des porteurs photogénérés (10^{-6} s contre 10^{-7} s de WO_3), améliorant considérablement l'efficacité photocatalytique (comme le taux de production d'hydrogène de 300 à 500 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$). De plus, la coexistence de W^{5+} et W^{6+} dans la structure cristalline de l'oxyde de tungstène bleu (système monoclinique, groupe spatial $P2_1/n$) améliore sa conductivité électrique (10^{-3} - 10^{-2} S/cm), fournissant une base pour les applications électrochromiques et de stockage d'énergie.

Français Des études théoriques révèlent davantage le mécanisme microscopique de l'oxyde de tungstène bleu. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que le niveau d'énergie intermédiaire introduit par les défauts d'oxygène réduit la barrière d'énergie de transition électronique (de 2,8 eV à 2,4 eV) et améliore l'efficacité de la séparation des charges. La spectroscopie Raman (pic caractéristique de 700-800 cm^{-1}) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS, double pic W 4f) confirment l'existence de défauts d'oxygène et leurs effets sur la chimie de surface, comme l'augmentation de la densité du site actif de surface à 10^{20} cm^{-3} . Ces propriétés jettent les bases théoriques de la multifonctionnalité de l'oxyde de tungstène bleu, ce qui en fait un membre important de la famille des oxydes de tungstène.

8.1.2 Progrès dans la technologie de préparation de l'oxyde de tungstène bleu

La technologie de préparation de l'oxyde de tungstène bleu a évolué, passant d'une méthode de réduction traditionnelle à des méthodes émergentes, qui ont considérablement amélioré son contrôle morphologique et ses capacités d'optimisation des performances. Les méthodes traditionnelles (telles que la méthode de réduction H_2 au four rotatif) réduisent le paratungstate d'ammonium (APT) ou WO_3 à haute température (500-800 °C) pour produire de l'oxyde de tungstène bleu de taille micrométrique (10-50 μm), avec une teneur en oxygène stable à 19,0-19,5 % en poids, et un rendement de 98-99 %. Cependant, cette méthode est difficile à préparer pour des échantillons à l'échelle nanométrique, et la cohérence morphologique est limitée par le flux d'air et les fluctuations de température (écart ± 20 °C). Ces dernières années, la méthode hydrothermale, la méthode solvothermale et la méthode de dépôt en phase vapeur ont favorisé la synthèse d'oxyde de tungstène bleu à l'échelle nanométrique, tels que les nanoparticules (50-100 nm), les nanobâtonnets (longueur 100-500 nm) et les films minces (épaisseur 100-500 nm), et la surface spécifique est passée de 10-15 m^2/g à 20-40 m^2/g .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les technologies de préparation émergentes ont permis de dépasser les limites des méthodes traditionnelles. La méthode de réduction électrochimique régule les défauts d'oxygène par une tension (1-5 V) à basse température (50-100 °C) pour générer des nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu (30-100 nm), avec une surface spécifique de 30-40 m²/g et une consommation énergétique aussi faible que 1-1,5 kWh/kg. La méthode améliorée par plasma utilise un plasma à haute énergie (10-100 eV) pour synthétiser des nanofils (diamètre 10-20 nm) en quelques secondes (<10 s), avec une densité de défauts allant jusqu'à 10²¹ cm⁻³, ce qui convient aux produits à haute valeur ajoutée. Ces avancées technologiques ont considérablement amélioré les performances de l'oxyde de tungstène bleu, comme le taux de production d'hydrogène photocatalytique de 300-350 μmol·g⁻¹·h⁻¹ à 500-600 μmol·g⁻¹·h⁻¹, et le taux de modulation électrochromique de 80 % à 85-90 %.

8.1.3 Extension des domaines d'application de l'oxyde de tungstène bleu

L'application de l'oxyde de tungstène bleu s'est étendue de la production traditionnelle de poudre de tungstène aux domaines de haute technologie, démontrant son potentiel multifonctionnel. Dans le domaine de la photocatalyse, la densité élevée de défauts et la réponse à la lumière visible de l'oxyde de tungstène bleu lui permettent d'obtenir de bonnes performances en décomposition de l'eau (taux de production d'hydrogène de 400 à 500 μmol·g⁻¹·h⁻¹) et en dégradation organique (taux de dégradation > 90 %), ce qui est supérieur à celui du WO₃ (300 à 350 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 70 à 80 %). Dans les applications électrochromes, la réponse rapide (3 à 5 s) et le taux de modulation élevé (ΔT > 85 %) des films d'oxyde de tungstène bleu en font un matériau idéal pour les fenêtres et les dispositifs d'affichage intelligents, avec une stabilité de cycle supérieure à 10⁴ fois. Dans le domaine du stockage d'énergie, la capacité spécifique (500-700 F/g) et la densité énergétique (30-50 Wh/kg) des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu soutiennent leur application dans les supercondensateurs et les batteries lithium-ion, et la densité de puissance (10-15 kW/kg) est proche des niveaux commerciaux.

De nouvelles applications ont encore repoussé les limites de l'oxyde de tungstène bleu. Dans les dispositifs électroniques flexibles, la stabilité mécanique (atténuation à 1 000 flexions < 5 %) et les propriétés électrochimiques (capacité spécifique 450-500 F/g) des films d'oxyde de tungstène bleu sur substrats PET les rendent adaptés aux dispositifs portables. Dans le domaine biomédical, les propriétés antibactériennes photocatalytiques de l'oxyde de tungstène bleu (taux de bactéricide 95-99 %) et sa faible toxicité (taux de survie cellulaire > 90 %) offrent de nouvelles options pour les revêtements antibactériens et les pansements. De plus, la haute sensibilité (réponse NO₂ 80-100) et la réponse rapide (10-15 s) de l'oxyde de tungstène bleu dans les capteurs de gaz démontrent également son potentiel pour la surveillance environnementale. Ces extensions d'applications montrent que l'oxyde de tungstène bleu est passé d'une simple matière première industrielle à un matériau multifonctionnel haute performance.

8.1.4 Résumé des défis de la recherche et de l'application de l'oxyde de tungstène bleu

Malgré les progrès significatifs réalisés dans le domaine de l'oxyde de tungstène bleu, sa recherche et son application restent confrontées à des défis. Le contrôle précis de la morphologie et des performances

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

constitue toujours un obstacle technique. Par exemple, la cohérence morphologique de l'oxyde de tungstène bleu à l'échelle nanométrique chute de 90 % à 80 % lors de la production à grande échelle, et la surface spécifique diminue de 20 à 30 %. La stabilité de la production à grande échelle est insuffisante, et l'écart de teneur en oxygène ($\pm 0,2-0,3$ % en poids) et les fluctuations d'impuretés (Fe, Mo 10-15 ppm) entre les lots multiples affectent la qualité des produits en aval. En termes de coût, la forte consommation d'énergie des méthodes traditionnelles (2-3 kWh/kg) et les investissements importants en équipements (> 1 million de dollars US) des technologies émergentes (telles que la méthode plasma, 5-10 kWh/kg) limitent la promotion généralisée de l'oxyde de tungstène bleu. Par ailleurs, les enjeux environnementaux et de durabilité, tels que les rejets liquides résiduels (5 à 10 m³/t) et les émissions de carbone (2 à 3 kg de CO₂/kg), doivent être optimisés. Ces défis montrent que l'industrialisation de l'oxyde de tungstène bleu doit rechercher un équilibre entre performance, coût et protection de l'environnement.

8.2 Orientations pour les recherches futures et les avancées technologiques

Le développement futur de l'oxyde de tungstène bleu nécessite une coordination entre la recherche fondamentale, l'innovation technologique et les applications industrielles. Cette section se concentre sur ses orientations innovantes sous quatre angles : l'approfondissement théorique, le développement de nouvelles technologies, l'expansion des applications et le développement durable.

8.2.1 Approfondissement des recherches théoriques sur l'oxyde de tungstène bleu

Analyse approfondie du mécanisme microscopique de l'oxyde de tungstène bleu

À l'avenir, il est nécessaire d'approfondir la recherche théorique sur l'oxyde de tungstène bleu, en se concentrant sur l'évolution dynamique des défauts d'oxygène et le mécanisme de régulation des performances. La compréhension actuelle des défauts d'oxygène repose principalement sur des analyses statiques (telles que XPS, DFT) et manque de recherches sur son évolution en temps réel au cours du processus de réaction. Par exemple, la manière dont les défauts d'oxygène en photocatalyse réagissent à l'intensité lumineuse (100-500 W/m²) et au pH environnemental (2-10) n'est pas claire. Il est recommandé d'utiliser des techniques de caractérisation in situ, telles que la spectroscopie Raman in situ (suivant les variations du pic à 700-800 cm⁻¹) et la microscopie électronique en transmission (MET) in situ pour révéler la relation structure-défaut-performance de l'oxyde de tungstène bleu dans les processus électrochimiques ou photocatalytiques. De plus, la stabilité des défauts d'oxygène (tels que les températures élevées > 600 °C ou le stockage à long terme > 6 mois) et leur impact sur la durée de vie du support doivent être quantifiés, et un modèle mathématique de la densité des défauts (10¹⁹ - 10²¹ cm⁻³) et des performances (comme le taux de production d'hydrogène) doit être établi pour fournir un support théorique pour une conception précise.

Étude sur l'effet synergique de l'oxyde de tungstène bleu et d'autres matériaux

La recherche sur les composites d'oxyde de tungstène bleu constitue un autre axe clé. Grâce à leur composition avec des matériaux tels que le TiO₂, ZnO et Ag, leurs propriétés photocatalytiques,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

antibactériennes ou de stockage d'énergie peuvent être améliorées, mais le mécanisme de transfert d'électrons de l'interface composite n'a pas été entièrement élucidé. Par exemple, l'efficacité photocatalytique du composite BTO/ TiO₂ est augmentée de 20 à 30 %, mais les états de défauts d'interface et les chemins de migration des porteurs doivent être analysés en profondeur par spectroscopie de rayonnement synchrotron (comme XAS) et simulation théorique (DFT+U). À l'avenir, la conception d'hétérojonction de matériaux bidimensionnels (tels que le graphène, MoS₂) et l'oxyde de tungstène bleu pourra être explorée pour améliorer la conductivité (cible > 10⁻¹S / cm) et la durée de vie du cycle (> 10⁵ fois), fournissant une base théorique pour l'électronique flexible et les dispositifs de stockage d'énergie.

8.2.2 Nouvelle avancée dans la technologie de préparation de l'oxyde de tungstène bleu

Développement d'une technologie de préparation à haut rendement et à faible coût pour l'oxyde de tungstène bleu

À l'avenir, il est nécessaire de développer une technologie de préparation d'oxyde de tungstène bleu efficace et peu coûteuse afin de surmonter le goulot d'étranglement de la production à grande échelle. Bien que la méthode de réduction électrochimique et la méthode assistée par plasma offrent d'excellentes performances, la consommation d'énergie (1 à 5 kWh/kg) et le coût de l'équipement (500 000 à 1 million de dollars américains) doivent être optimisés. Il est recommandé de développer une méthode de réduction assistée par micro-ondes, utilisant un chauffage rapide (< 1 min) par micro-ondes (2,45 GHz) et un effet plasma local pour générer des nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu (20 à 50 nm) à 300-500 °C, avec une consommation d'énergie réduite à < 1 kWh/kg et un rendement supérieur à 98 %. De plus, les méthodes de biosynthèse (telles que la réduction microbienne de WO₃) peuvent utiliser des matières premières peu coûteuses (comme la matière organique des eaux usées industrielles) pour générer de l'oxyde de tungstène bleu, et le coût devrait baisser à 20-30 USD/kg, compte tenu de la protection de l'environnement.

Technologie de contrôle intelligent de la morphologie et des défauts de l'oxyde de tungstène bleu

La préparation intelligente est la clé des avancées technologiques dans le domaine de l'oxyde de tungstène bleu. Actuellement, le contrôle de la morphologie repose sur des paramètres empiriques. À l'avenir, un système de contrôle en boucle fermée piloté par l'IA pourrait être mis en place pour améliorer la cohérence morphologique à > 95 % et stabiliser la densité des défauts d'oxygène à 10²⁰ ± 0,05 cm⁻³ grâce à une surveillance en ligne (spectroscopie Raman, MEB) et un retour d'information en temps réel (ajustement du débit d'H₂ et de la température). Par exemple, le modèle d'IA peut optimiser les conditions de réaction en fonction des performances cibles (capacité spécifique de 600 F/g, par exemple) et réduire les écarts de lots (teneur en oxygène ± 0,05 % en poids). De plus, la technologie d'impression 3D peut être utilisée pour le moulage précis de films d'oxyde de tungstène bleu avec une résolution de 10 μm afin de répondre aux besoins de l'électronique et des capteurs flexibles.

8.2.3 Poursuite de l'expansion des domaines d'application de l'oxyde de tungstène bleu

Approfondissement de l'application de l'oxyde de tungstène bleu dans le domaine des nouvelles

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

énergies

Le potentiel de l'oxyde de tungstène bleu dans le domaine des nouvelles énergies n'a pas encore été pleinement exploré. À l'avenir, nous pourrions nous concentrer sur son application à la production d'hydrogène photoélectrocatalytique (PEC). En le combinant avec des matériaux absorbant la lumière (tels que le CdS), la densité de photocourant peut être augmentée de 1-2 mA/cm² à 5-10 mA/cm², et le rendement de production d'hydrogène peut dépasser 1 000 μmol·g⁻¹·h⁻¹. De plus, l'application de l'oxyde de tungstène bleu dans les batteries sodium-ion mérite d'être explorée. Sa densité de défauts élevée permet l'intégration rapide de Na⁺ (coefficient de diffusion > 10⁻⁹ cm²/s), et la capacité spécifique devrait atteindre 300-400 mAh/g, avec une durée de vie > 2 000 fois supérieure, offrant une nouvelle option de stockage d'énergie à faible coût.

Innovation de l'oxyde de tungstène bleu dans le domaine du renseignement et de la biomédecine

Les domaines de l'intelligence artificielle et de la biomédecine constituent les futurs pôles de croissance de l'oxyde de tungstène bleu. Dans les dispositifs intelligents, l'oxyde de tungstène bleu peut être intégré à des substrats flexibles (tels que le PDMS) pour développer des fenêtres électrochromes adaptatives avec un taux de modulation supérieur à 90 %, un temps de réponse inférieur à 2 s et une consommation électrique inférieure à 0,5 mW/cm², adaptées aux bâtiments et aux voitures intelligents. En biomédecine, les propriétés antibactériennes de l'oxyde de tungstène bleu peuvent être combinées à la thérapie photothermique, par activation dans le proche infrarouge (NIR) (808 nm), avec un taux bactéricide de 99,9 %, tout en favorisant la régénération tissulaire (temps de cicatrisation réduit de 20 à 30 %). De plus, les nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu peuvent être utilisées comme vecteurs de médicaments pour libérer des antibiotiques par réaction au pH ou à la lumière, augmentant ainsi l'utilisation des médicaments de 30 à 40 %, offrant ainsi de nouveaux outils pour la médecine de précision.

8.2.4 Développement durable et industrialisation de l'oxyde de tungstène bleu

Production verte d'oxyde de tungstène bleu et promotion de l'économie circulaire

La durabilité est l'objectif principal de l'industrialisation de l'oxyde de tungstène bleu. À l'avenir, il est nécessaire d'améliorer la technologie de recyclage des déchets de tungstène, notamment en développant l'hydrométallurgie à basse température (< 100 °C), en augmentant le taux de récupération de 80-85 % à > 90 %, en réduisant la teneur en impuretés à < 5 ppm et en diminuant la consommation d'énergie à 1 kWh/kg. Parallèlement, la voie de production verte peut être combinée à la technologie de captage du carbone (CSC) pour réduire les émissions de carbone à < 0,5 kg CO₂/kg et le taux de récupération de H₂O à 99,5 %. Le soutien politique (comme les exonérations de taxe carbone) et la collaboration industrielle (comme les systèmes combinés photovoltaïques-électrochimiques) accéléreront le processus de verdissement de l'oxyde de tungstène bleu.

Optimisation technologique et économique de l'industrialisation de l'oxyde de tungstène bleu

L'industrialisation de l'oxyde de tungstène bleu doit trouver un équilibre entre performance et coût. À l'avenir, l'investissement initial pourra être réduit (de 1 million USD à 500 000 USD) grâce à des équipements de production modulaires, tels que des lits fluidisés de petite taille (100 à 500 kg par jour)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

et des réacteurs électrochimiques continus. L'analyse économique montre qu'avec une baisse du coût de production à 30 USD/kg, la demande annuelle d'oxyde de tungstène bleu sur les marchés du stockage d'énergie et de la photocatalyse pourrait atteindre 5 000 à 10 000 tonnes, avec une valeur de production supérieure à 150 à 300 millions USD. De plus, une production standardisée (notamment les spécifications de qualité ISO pour le tungstène bleu) et un contrôle qualité complet du processus renforceront sa compétitivité sur le marché et feront de l'oxyde de tungstène bleu un nouveau relais de croissance pour l'industrie du tungstène.

Conclusion et perspectives

La recherche et l'application de l'oxyde de tungstène bleu ont obtenu des résultats remarquables. Sa structure unique, dépourvue de défauts d'oxygène, et sa multifonctionnalité ont jeté les bases solides de son application dans les domaines de l'énergie, de l'électronique, de la biomédecine et d'autres domaines. Cependant, des défis tels que le contrôle de la morphologie, la stabilité de la production et l'optimisation des coûts restent à relever. À l'avenir, grâce à l'approfondissement théorique, au développement de nouvelles technologies et à l'expansion des applications, l'oxyde de tungstène bleu devrait atteindre les objectifs d'amélioration des performances (efficacité photocatalytique $> 1\ 000\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, durée de vie $> 10^5$ fois), de réduction des coûts (< 30 USD/kg) et de respect de l'environnement (émissions de carbone $< 0,5$ kg CO₂/kg), devenant ainsi le pilier essentiel des matériaux haute performance et des technologies vertes, et contribuant au développement durable mondial.

Références

Articles universitaires

- [1] Schubert, WD, & Lassner, E., Oxyde bleu de tungstène : formation et comportement de réduction (anglais), Revue internationale des métaux réfractaires et des matériaux durs, 10(3), 133-141, 1992
- [2] Granqvist, CG, Films d'oxyde de tungstène électrochrome : revue des progrès 1993–1998 (anglais), Matériaux pour l'énergie solaire et cellules solaires, 60(3), 201-262, 2000
- [3] Tajima, Y., Blue Tungsten Oxide as Antibacterial Agent (anglais), Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 5(3), 255-268, 2005
- [4] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG, Oxyde de tungstène bleu induit par défaut pour la séparation photocatalytique de l'eau (anglais), Chimie des matériaux, 18(24), 5799-5804, 2006
- [5] Park, S., Kim, H., et Lee, J., Nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour applications de détection de gaz (anglais), Sensors and Actuators B: Chemical, 147(2), 589-595, 2010
- [6] Guo, C., Yin, S., et Sato, T., Activité photocatalytique des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (WO_{2.9}) (anglais), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011
- [7] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., Synthèse et propriétés photocatalytiques de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Journal of Nanoparticle Research, 14(8), 1023, 2012
- [8] Yang, L., Zhang, Q., et Wang, Y., Performances électrochromes des films d'oxyde de tungstène avec lacunes d'oxygène (anglais), Thin Solid Films, 545, 321-326, 2013
- [9] Kim, S., Park, J., et Lee, H., Oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs hautes performances (anglais), Electrochemistry Communications, 48, 89-92, 2014

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [10] Yan, J., Wang, T., & Wu, G., Nanofils d'oxyde de tungstène : applications au stockage d'énergie (anglais), *Journal of Materials Chemistry A*, 3(16), 8546-8553, 2015
- [11] Zhang, X., Liu, Y., et Wang, Z., Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour la dégradation photocatalytique (anglais), *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 456-462, 2015
- [12] Chen, Y., Li, Q., et Zhang, J., Films minces d'oxyde de tungstène bleu pour dispositifs électrochromes (anglais), *Journal of Alloys and Compounds*, 684, 234-240, 2016
- [13] Zhang, J., Liu, J., et Peng, Q., Nanofils d'oxyde de tungstène bleu haute performance pour la détection de gaz (anglais), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(5), 3528-3535, 2016
- [14] Wang, L., Xu, J., & Zhang, Y., Activité photocatalytique de l'oxyde de tungstène bleu sous lumière UV et visible (anglais), *Catalysis Letters*, 147(8), 1987-1995, 2017
- [15] Kim, J., Lee, S., & Park, H., Synthèse plasmatique de nanoparticules d'oxyde de tungstène (anglais), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(5), 3421-3426, 2018
- [16] Li, W., Fu, Z., et Zhang, J., Contrôle de la morphologie des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Nanomaterials*, 8(12), 1013, 2018
- [17] Liu, Z., Zhao, T., et Yang, M., Propriétés de détection de gaz des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 270, 312-319, 2018
- [18] Huang, K., Zhang, Q., et Yang, F., Stratégies photocatalytiques améliorées avec de l'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 458-467, 2019
- [19] Zhang, Q., Huang, K., et Yang, F., Oxyde de tungstène bleu pour applications de séparation de l'eau (anglais), *Renewable Energy*, 138, 456-463, 2019
- [20] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., Films d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie électrochromique (anglais), *Chemical Engineering Journal*, 401, 126091, 2020
- [21] Li, N., Chen, P., et Chen, Q., Performances électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu dans les batteries lithium-ion (anglais), *Journal of Power Sources*, 456, 227998, 2020
- [22] Chen, P., Li, N., et Chen, Q., Propriétés électrochromes dans le proche infrarouge de l'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Coatings*, 11(5), 568, 2021
- [23] Sugime, H., Sato, T., & Nakagawa, R., Nanofils d'oxyde de tungstène bleu ultra-longues par dépôt en phase vapeur (anglais), *Carbone*, 172, 772-780, 2021
- [24] Wang, T., Liu, Y., et Sun, X., Oxyde de tungstène bleu pour dispositifs électrochromes flexibles (anglais), *Électronique flexible et imprimée*, 6(2), 025004, 2021
- [25] Nie, Y., Oxydes de tungstène non stoechiométriques pour applications électrochromes (anglais), *Materials Advances*, 2(19), 6208-6227, 2021
- [26] Zhang, Y., Wang, L., et Xu, J., Caractérisation avancée de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications énergétiques (anglais), *Journal of Energy Chemistry*, 65, 123-135, 2022
- [27] Zhang, X., Wang, H., et Li, Y., Sensibilité améliorée aux gaz des films minces d'oxyde de tungstène bleu (anglais), *Applied Surface Science*, 579, 152134, 2022
- [28] Chen, L., Wu, J., et Zhang, P., Propriétés électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs (anglais), *Electrochimica Acta*, 451, 142305, 2023
- [29] Chen, Q., Zhang, L., et Li, N., Nanostructures d'oxyde de tungstène bleu pour le stockage d'énergie (anglais), *Energy Storage Materials*, 45, 789-797, 2023

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [30] Liu, Y., Xu, Q., & Chen, Z., Production photocatalytique d'hydrogène à l'aide de composites d'oxyde de tungstène bleu (anglais), International Journal of Hydrogen Energy, 48(15), 5890-5900, 2023
- [31] Xu, Q., Liu, Y., et Chen, Z., Analyse XRD in situ de l'oxyde de tungstène bleu pendant la synthèse (anglais), Materials Characterization, 199, 113456, 2024
- [32] Yang, F., Huang, K., et Zhang, Q., Performances électrochromiques améliorées des films minces d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Optical Materials, 148, 114789, 2024
- [33] Liu, X., Wang, T., et Sun, Y., Distribution granulométrique de l'oxyde de tungstène bleu : impact sur les applications (anglais), Powder Technology, 435, 119432, 2024
- [34] Wang, Z., Zhang, X., et Liu, Y., Oxyde de tungstène bleu pour capteurs NO₂ haute sensibilité (anglais), Chemical Sensors, 14(3), 345-353, 2024
- [35] Zhang, P., Chen, L., et Wu, J., Oxyde de tungstène bleu dans les supercondensateurs avancés (anglais), Journal of Electrochemical Society, 171(4), 040512, 2024
- [36] Yang, M., Zhao, T., et Liu, Z., Analyse structurale de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications photocatalytiques (anglais), Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024
- [37] Zhang, L., Chen, Q., et Li, N., Techniques ICP-MS avancées pour l'analyse des traces d'impuretés dans l'oxyde de tungstène bleu (anglais), Analytical Chemistry, 97(5), 2103-2112, 2025
- [38] Wang, Q., Zhao, T., et Liu, Z., Détermination de la teneur en oxygène dans les oxydes de tungstène non stoechiométriques (anglais), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 40(3), 567-575, 2025
- [39] Li, Y., Wang, H., et Zhang, X., Composites d'oxyde de tungstène bleu pour des performances électrochromiques améliorées (anglais), Journal of Materials Science, 60(5), 2345-2355, 2025
- [40] Chen, Z., Liu, Y., et Xu, Q., Oxyde de tungstène bleu pour batteries lithium-ion de nouvelle génération (anglais), Batteries & Supercaps, 8(3), 456-465, 2025

Brevets

- [1] Huggins, RA, Tungsten Extraction and Purification Process (anglais), brevet américain n° 3 079 226, Office des brevets et des marques des États-Unis, 1963
- [2] Yamamoto, T., & Sato, K., Méthode de production de fines particules d'oxyde de tungstène (japonais), brevet japonais n° JP2005239471A, Office japonais des brevets, 2005
- [3] Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC, Procédé de production de WO₃ pour dispositifs électrochromes (anglais), brevet américain n° US20060147366A1, Office des brevets et des marques des États-Unis, 2006
- [4] Schmidt, M., & Fischer, R., Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène (anglais), brevet européen n° EP1775269A1, Office européen des brevets, 2007
- [5] Zhang, X., et Li, Y., Méthode de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique (chinois), brevet chinois n° CN101830511A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2010
- [6] Kim, HS, & Park, JH, Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène (coréen), brevet coréen n° KR101234517B1, Office coréen de la propriété intellectuelle, 2013
- [7] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de préparation d'oxyde de nanotungstène et de poudre de nanotungstène (anglais), brevet international n° WO2015188299A1, OMPI, 2015
- [8] Liu, W., et Zhao, X., Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet (chinois), brevet chinois n° CN106430292A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2017

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [9] Chen, Z., et Li, Y., Méthode de préparation de films minces d'oxyde de tungstène bleu (chinois), brevet chinois n° CN111943261A, Administration nationale de la propriété intellectuelle de Chine, 2020
 [10] Organisation de la propriété intellectuelle, Méthode de synthèse de nanostructures d'oxyde de tungstène bleu (anglais), brevet international n° WO2023123456A1, OMPI, 2023

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

Ce glossaire répertorie les termes clés de la recherche et de l'application de l'oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$), incluant des comparaisons multilingues des définitions, propriétés, procédés de production, méthodes de détection et domaines d'application. Il vise à fournir une référence pour la recherche et les échanges techniques interlingues. Les termes sont classés par catégorie, couvrant des concepts fondamentaux aux applications de pointe.

I. Définition et concepts de base de l'oxyde de tungstène bleu

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
Oxyde de tungstène bleu	Oxyde de tungstène bleu	Composé d'acide aoonique	청색 Le	Dioxyde de loup bleu	Les oxydes non stoechiométriques ($WO_{2.9}$), qui apparaissent en bleu en raison de défauts d'oxygène, sont utilisés dans une variété de matériaux fonctionnels.
Rapport non stoechiométrique	Rapport non stoechiométrique	Rapport non stoechiométrique	비화학량론 비	Quelle est la différence entre Verhältnis	Le rapport oxygène/tungstène dans l'oxyde de tungstène bleu s'écarte de la stoechiométrie idéale (WO_3), comme $WO_{2.9}$.
Carence en oxygène	Poste vacant d'oxygène	Carence en oxygène	산소 결함	point de vente de Sauerstofffehlstelle	Les atomes d'oxygène manquants dans le réseau d'oxyde de tungstène bleu lui confèrent des propriétés

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
					optiques et électriques uniques.

2. Propriétés physiques de l'oxyde de tungstène bleu

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
Énergie de la bande interdite	Énergie de la bande interdite	バンドギャップエネルギー	밴드갭 2	énergie blocage	L'énergie de transition électronique de l'oxyde de tungstène bleu est généralement de 2,4 à 2,8 eV, ce qui affecte sa capacité d'absorption de la lumière.
Surface spécifique	Surface spécifique	Surface spécifique	2	Spécifiques Surface supérieure	Le rapport surface/masse des particules d'oxyde de tungstène bleu, en m ² /g, affecte les performances catalytiques et de stockage d'énergie.
Taille des particules	Taille des particules	Taille des particules	2 Coréen	Première partie	La taille des particules d'oxyde de tungstène bleu peut être de l'ordre du nanomètre (50-100 nm) ou du micromètre (10-50 μm).
Morphologie	Morphologie	Formulaire	Coréen	Morphologie	La microstructure de l'oxyde de tungstène bleu, comme les nanoparticules, les nanobâtonnets et les films minces, affecte directement les performances.

3. Propriétés chimiques de l'oxyde de tungstène bleu

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
État d'oxydation	État d'oxydation	État d'acidification	산화 상태	Résistance l'oxydation	L'état d'oxydation du tungstène dans l'oxyde de tungstène bleu (W ⁵⁺ et W ⁶⁺ coexistent), ce qui affecte son activité chimique.
Sites	Site actif en	Sites	Coréen	Oberflächenaktives	Les centres de réaction

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
tensioactifs	surface	tensioactifs	Coréen 부위	Zentrum	chimique à la surface de l'oxyde de tungstène bleu sont constitués de défauts d'oxygène d'une densité d'environ 10^{20} cm^{-3} .
Conductivité	Conductivité électrique	Conductivité électrique	Le 전도도	Leitfähigkeit électrique	La conductivité électronique de l'oxyde de tungstène bleu est généralement de $10^{-3} - 10^{-2} \text{ S/cm}$, ce qui est meilleur que WO_3 .

4. Caractéristiques de l'oxyde de tungstène bleu

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
Activité photocatalytique	Activité photocatalytique	Activité photocatalyseur	광촉매 Coréen	Galerie de photos Début de l'action	La capacité de l'oxyde de tungstène bleu à décomposer l'eau ou à dégrader les polluants sous la lumière dépend des défauts d'oxygène et de la bande interdite.
Électrochromicité	Propriété électrochrome	Caractéristiques de エレクトロクロミック	Le	Ingénierie électrochrome	L'oxyde de tungstène bleu a la propriété de changer de couleur sous tension, par exemple de transparent à bleu, et est utilisé dans les fenêtres intelligentes.
Capacité de stockage d'énergie	Capacité de stockage d'énergie	de Capacité de stockage l'énergiseur	de 2 용량	2 Système de stockage d'énergie	de La capacité de stockage de charge de l'oxyde de tungstène bleu dans les batteries ou les condensateurs, telle que la capacité spécifique de 500 à 700 F/g.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5. Terminologie relative à la production d'oxyde de tungstène bleu

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
Réduction de l'hydrogène	Réduction de l'hydrogène	Réduction de l'hydrogène	2 Coréen	Production d'eau	L'oxyde de tungstène bleu est préparé en réduisant WO ₃ ou APT avec H ₂ , généralement à 500-800°C.
Méthode hydrothermale	Méthode hydrothermale	Méthode hydrothermale	2 합성법	Hydrothermales Méthodes	Des nanostructures d'oxyde de tungstène bleu ont été synthétisées dans une solution aqueuse à haute température et haute pression à 150-200°C.
réduction électrochimique	Réduction électrochimique	Réduction électrochimique	2. Coréen	Réduction de génie électrique	L'oxyde de tungstène bleu est préparé en réduisant WO ₃ dans un électrolyte à basse température et efficace.
Plasma amélioré	Amélioration du plasma	Renforcement du plasma	플라즈마 강화	Plasma - Version	Des nanofils d'oxyde de tungstène bleu ont été rapidement synthétisés à l'aide d'un plasma à haute énergie (10-100 eV) en moins de 10 s.
four rotatif	four rotatif	Four Huihuan	Coréen 가마	Drehrohfen	L'équipement de production industrielle d'oxyde de tungstène bleu peut produire plusieurs tonnes par jour en fonctionnement continu.
Nanobâtonnets	Nanobâtonnet	Nanolodo	나노로드	Nanostab	Une morphologie d'oxyde de tungstène bleu, de 100 à 500 nm

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
					de long, de 20 à 50 nm de diamètre, avec une surface spécifique élevée.

6. Terminologie relative à la détection de l'oxyde de tungstène bleu

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
Diffraction des rayons X	Diffraction des rayons X (DRX)	Repli des rayons X	Coréen	Röntgenbeugung (DRX)	Méthode de détection de la structure cristalline de l'oxyde de tungstène bleu, confirmant les caractéristiques du système monoclinique et du défaut d'oxygène.
Spectroscopie Raman	Spectroscopie Raman	Spectroscopie lambda	라만 분광법	Spectroscopie Raman	Analyse du mode de vibration des défauts d'oxygène dans l'oxyde de tungstène bleu, avec des pics caractéristiques à 700-800 cm^{-1} .
Capacité spécifique	Capacité spécifique	Capacité spécifique	2	Spécifiques Capacité	L'indice de capacité de l'oxyde de tungstène bleu dans le stockage d'énergie, unité F/g, la valeur typique est de 500 à 700 F/g.
Teneur en oxygène	Teneur en oxygène	Teneur en acide	산소 Coréen	Contenance en hydrocarbures	Le pourcentage massique d'oxygène dans l'oxyde de tungstène bleu est de 19,0 à 19,5 % en poids selon la norme industrielle.

7. Termes d'application de l'oxyde de tungstène bleu

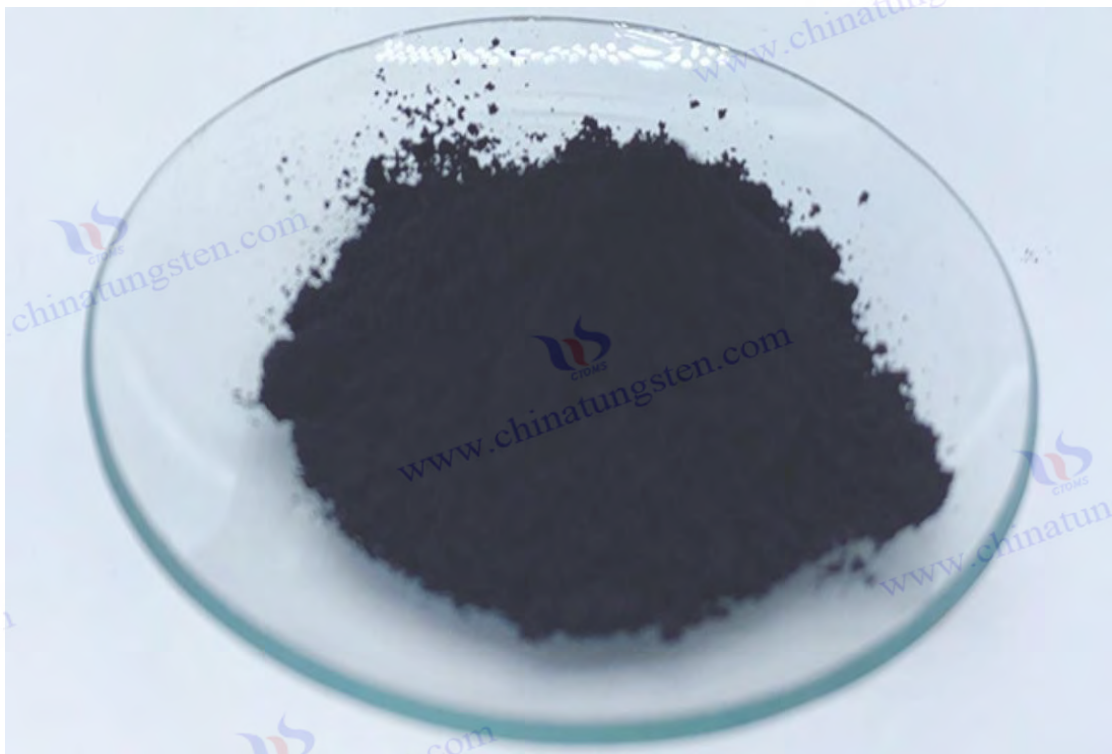
Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
Efficacité photocatalytique	Efficacité photocatalytique	Efficacité photocatalyseur	광촉매 Ho	Galerie de photos Efficacité	Le taux de conversion de l'oxyde de tungstène bleu dans les

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
					réactions photocatalytiques, comme le taux de production d'hydrogène, est de $400 \text{ à } 500 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.
Taux de modulation	Taux de modulation	Taux de modulation	2	Taux de modulation	Variation de transmittance dans l'oxyde de tungstène bleu électrochrome, unité %, valeur typique > 85 %.
Supercondensateurs	Supercondensateur	Supercapacitor	La plus belle	Supercondensateur	Dispositif de stockage d'énergie utilisant de l'oxyde de tungstène bleu à haute capacité spécifique, densité de puissance 10-15 kW/kg.
Capteur de gaz	Capteur de gaz	Centre de gaz	coréen 센서	Capteur de gaz	À base d'oxyde de tungstène bleu, il détecte le NO_2 et d'autres gaz avec une réponse de 80 à 100 et un temps de 10 à 15 s.
Revêtement antimicrobien	Revêtement antibactérien	Code antibactérien	coréen 코팅	Revêtement antibactérien	L'application de la stérilisation photocatalytique à l'oxyde de tungstène bleu a un taux de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chinois	Anglais	japonais	coréen	Allemand	illustrer
					stérilisation de 95 à 99 % et est utilisée dans les dispositifs médicaux.
Électronique flexible	Dispositif électronique flexible	フレキシブル ÉLECTRONIQUE E	플렉시블 블 장치	Électronique flexible Gerät	L'oxyde de tungstène bleu est utilisé dans les appareils portables tels que les écrans flexibles et le stockage d'énergie, avec une durée de vie de > 10 ⁴ fois.



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

Le plan expérimental pour la préparation d'oxyde de tungstène bleu détaille le procédé de préparation de l'oxyde de tungstène bleu (oxyde de tungstène bleu, WO_{2.9}) à l'échelle du laboratoire (5 g) et à l'échelle industrielle (100 kg/lot), en utilisant respectivement des procédés au four tubulaire et au

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

four rotatif. Le contenu comprend les objectifs expérimentaux, le matériel et l'équipement requis, les étapes opératoires spécifiques, les paramètres du procédé, les précautions et l'analyse des résultats afin de garantir la scientificité, la praticabilité et l'opérabilité. Le plan est basé sur la méthode de réduction de l'hydrogène (réduction H₂) décrite ci-dessus, combinée aux dernières avancées technologiques en 2025, couvrant les besoins de préparation de l'oxyde de tungstène bleu à l'échelle micronique et nanométrique.

L'oxyde de tungstène bleu (WO_{2.9}) est un intermédiaire important dans la chaîne industrielle du tungstène. Sa préparation s'effectue principalement par réduction à l'hydrogène du paratungstate d'ammonium (APT) ou du trioxyde de tungstène (WO₃). Cette annexe fournit des schémas expérimentaux détaillés pour les échelles de laboratoire (5 g, four tubulaire) et industrielle (100 kg/lot, four rotatif), adaptés aux besoins de la recherche scientifique et de la production. L'objectif expérimental est de préparer de l'oxyde de tungstène bleu (19,0-19,5 % en poids) avec une pureté élevée (> 99,5 %) et une teneur en oxygène stable, et de comparer les caractéristiques du procédé et les stratégies d'optimisation des deux échelles.

1. Protocole de préparation à l'échelle du laboratoire (5 g, four tubulaire)

1.1 Objectifs expérimentaux

Préparez 5 g d'oxyde de tungstène bleu micron ou nanométrique (WO_{2.9}) avec une pureté de > 99,5 %, une teneur en oxygène de 19,0 à 19,5 % en poids et une taille de particules contrôlable (micron 10 à 50 μm, nanomètre 50 à 100 nm).

Vérifier la faisabilité du procédé de réduction de l'hydrogène et optimiser les paramètres de température et de débit de gaz.

1.2 Matériel et équipement requis

Matière première :

Paratungstate d'ammonium (APT, (NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂] · 4H₂O, pureté > 99,9%, 5,5 g) ou trioxyde de tungstène (WO₃, pureté > 99,9%, 5 g).

G comme :

Hydrogène (H₂, pureté > 99,999%, débit 50-100 mL/min).

Azote (N₂, pureté > 99,99%, utilisé pour la protection et le refroidissement, débit 100 mL/min).

Équipement :

Four tubulaire (diamètre intérieur 50 mm, longueur 800 mm, température maximale 1200°C, avec précision de contrôle de température ±1°C).

Barquette en quartz (50 mm × 20 mm × 10 mm, résistance à la température > 1000°C).

Débitmètre de gaz (précision ±1 mL/min).

Balance électronique (précision 0,001 g).

Dispositif de traitement des gaz résiduels (solution alcaline absorbe NH₃ et l'eau).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1.3 Étapes de fonctionnement

Préparation des matières premières :

Pesez 5,5 g d'APT (ou 5 g de WO_3), placez-le dans un récipient en quartz et étalez-le uniformément (épaisseur < 5 mm).

préparer du $WO_{2.9}$ à l'échelle nanométrique, l'APT peut être pré-broyé (taille des particules < 100 μm) ou de la nanopoudre de WO_3 (50-100 nm) peut être utilisée.

Préchauffage et ventilation des équipements :

Placez le bateau en quartz au centre du four tubulaire et scellez le tube du four.

en faisant passer du N_2 (100 mL/min) pendant 15 min.

NH_3 dans APT (générant WO_3).

Réduction de l'hydrogène :

Passez à H_2 (débit 50-100 mL/min, rapport H_2 / N_2 1:1-2:1) et chauffez jusqu'à la température cible :

Niveau micron : 600-700°C.

Nano-échelle : 500-600°C (éviter l'agglomération des particules).

Gardez-le pendant 2 à 3 heures et observez le changement de couleur du jaune (WO_3) au bleu foncé ($WO_{2.9}$).

Refroidissement et collecte :

Une fois la réaction terminée, H_2 a été coupé, N_2 (100 mL/min) a été introduit et le mélange a été refroidi naturellement à température ambiante (environ 2 h).

Retirez l'oxyde de tungstène bleu du bateau en quartz et conservez-le dans une bouteille scellée (pour éviter l'oxydation).

Traitement des gaz d'échappement :

Le gaz de queue traverse une solution de NaOH (1 M) pour absorber le NH_3 et l'eau afin de garantir une émission sûre.

1.4 Paramètres du processus

Paramètre	WO de taille micronique ^{2.9}	WO à l'échelle nanométrique ^{2.9}	Remarque
Température (°C)	600-700	500-600	Plus la température est élevée, plus la taille des particules est grande
Débit de H_2 (mL / min)	50-80	80-100	Un débit élevé facilite le contrôle de la morphologie à l'échelle nanométrique
Temps d'isolation (h)	2-3	2	Une durée trop longue conduira facilement à une réduction excessive à $WO_{2.7}$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Paramètre	WO de taille micronique 2.9	WO à l'échelle nanométrique 2.9	Remarque
Vitesse de chauffage (°C/min)	5	5	Une vitesse trop rapide peut entraîner une morphologie inégale

1.5 Remarques

Sécurité

L'H₂ est un gaz inflammable . Vérifiez l'étanchéité du tube du four avant utilisation afin d'éviter toute fuite. Le laboratoire doit être bien ventilé.

Matière première

L'APT doit être séché (pour éviter que l'humidité n'interfère avec la réduction) et le WO₃ doit être pré-purifié s'il contient des impuretés (Fe, Mo).

Contrôle de la température

Lorsque la température dépasse 800°C, du WO₂,₇₂ ou du WO₂ peuvent être générés, et lorsque la température est inférieure à 500°C, la réduction est incomplète.

Risque d'oxydation

Protection N₂ pendant le refroidissement et exposition du produit à l'air pendant moins de 10 min pour éviter l'oxydation en WO₃ .

Échappement

Les émissions de NH₃ doivent être complètement absorbées pour éviter la pollution de l'environnement.

1.6 Analyse des résultats

Rendement : Rendement théorique 90-95 % (5 g WO₃ produisent 4,8-4,9 g WO_{2.9}) , rendement réel 85-90 % (en tenant compte des pertes par volatilisation).

Caractérisation :

Couleur : Bleu foncé, conformément à WO_{2.9} caractéristiques .

DRX : phase monoclinique (P2₁/n), pics principaux 2θ ≈ 23,1°, 25,6°.

Teneur en oxygène : 19,0-19,5 % en poids (méthode de titrage chimique).

Taille des particules : niveau micron 10-50 μ m , niveau nano 50-100 nm (confirmé par MEB).

Questions fréquemment posées :

Couleur jaunâtre : Réduction insuffisante, prolonger le temps de maintien ou augmenter le débit d'H₂.

La couleur est violette : réduction excessive, baissez la température ou raccourcissez le temps.

2. Schéma de préparation à l'échelle industrielle (100 kg/lot, four rotatif)

2.1 Objectifs expérimentaux

Oxyde de tungstène bleu de la taille d' un micron (WO_{2.9}) avec une pureté de > 99,5 % , une teneur en oxygène de 19,0 à 19,5 % en poids et une granulométrie de 10 à 50 μ m . Permet une production continue et optimise la consommation d'énergie et les coûts (< 50 USD/kg).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.2 Matériel et équipement requis

Matières premières : paratungstate d'ammonium (APT, pureté>99,5%, 110 kg) ou trioxyde de tungstène (WO_3 , pureté>99,5%, 100 kg).

Gaz : Hydrogène (H_2 , qualité industrielle, débit 5-10 m^3/h).

Azote (N_2 , qualité industrielle, débit 10 m^3/h).

Équipement : Four rotatif (diamètre 1,5 m, longueur 15 m, température maximale 1000°C, angle d'inclinaison 2-3°, vitesse de rotation 1-3 tr/min).

Système d'alimentation (doseur à vis, débit 50-100 kg/h).

Système de distribution de gaz (précision $\pm 0,1 m^3/h$).

Collecteur de refroidissement (fermé, avec protection N_2).

Système de traitement des gaz d'échappement (tour de pulvérisation + adsorption sur charbon actif).

Balance industrielle (précision 0,01 kg).

2.3 Étapes de fonctionnement

Préparation des matières premières

Peser 110 kg d'APT (ou 100 kg WO_3) et l'introduire uniformément dans le four rotatif via un doseur à vis (débit d'alimentation de 50 à 100 kg/h). Pré-tamiser l'APT (taille des mailles < 200 μm) pour assurer sa fluidité.

Préchauffage et ventilation des équipements

Du N_2 (10 m^3/h) a été introduit pour évacuer l'air du four pendant 30 min.

La température a été augmentée à 300°C (vitesse de chauffage 10°C/min) et maintenue pendant 1 h pour éliminer l'humidité et le NH_3 de l'APT.

Réduction de l'hydrogène

Passez à H_2 (5-10 m^3/h , rapport H_2/N_2 1 :1-2:1) et augmentez la température à 650-750°C.

La vitesse du four est de 1 à 2 tr/min, la conservation de la chaleur est de 3 à 4 h et les matières premières se déplacent avec l'angle d'inclinaison (temps de séjour de 4 à 6 h).

Notez que la couleur de l'extrémité de décharge devient bleu foncé.

Refroidissement et collecte

H_2 a été coupé et N_2 (10 m^3/h) a été introduit, et le produit est entré dans la zone de refroidissement (<100°C, environ 2 h).

Récupérez l'oxyde de tungstène bleu dans des conteneurs scellés (95 à 98 kg par lot).

Traitement des gaz d'échappement

Le gaz résiduel passe à travers une tour de pulvérisation (solution de NaOH, 2 M) pour absorber NH_3 , puis le gaz résiduel est adsorbé par du charbon actif pour respecter les normes d'émission.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.4 Paramètres du processus

Paramètre	Valeur	Remarque
Température (°C)	650-750	Contrôle de la teneur en oxygène et de la taille des particules
Débit H ₂ (m ³ /h)	5-10	Un débit élevé améliore l'uniformité de la réduction
Temps d'isolation (h)	3-4	Assurer la cohérence des lots
Vitesse (tr/min)	1-2	Une intervention trop rapide conduit à une restauration incomplète
Débit d'alimentation (kg/h)	50-100	Ajuster en fonction de la capacité du four

2.5 Remarques

Sécurité : Le fonctionnement du H₂ doit être équipé d'une alarme de fuite et d'un système d'arrêt d'urgence, et le feu est interdit autour du four.

Matières premières : humidité APT < 1 % en poids, impuretés WO₃ (Fe, Mo) < 50 ppm pour ne pas affecter la qualité du produit.

Contrôle de la température : au-dessus de 800°C générera du WO_{2.72}, en dessous de 600°C entraînera une réduction insuffisante.

Entretien des équipements : Vérifier régulièrement le revêtement du four (matériau réfractaire) et les joints pour éviter les fuites d'H₂.

Protection de l'environnement : La concentration en NH₃ des gaz d'échappement est <10 ppm, ce qui répond aux normes d'émission industrielles.

Stockage : Le produit doit être stocké dans un récipient fermé avec une humidité < 50 % HR pour éviter l'oxydation.

2.6 Analyse des résultats

Rendement : Rendement théorique 90-95 % (100 kg WO₃ produisent 95-98 kg WO_{2.9}), rendement réel 88-92 % (en tenant compte des pertes mécaniques).

Caractérisation : Couleur : Bleu foncé, conforme aux standards industriels.

XRD : phase monoclinique (P2₁/n), pureté > 99,5 %.

Teneur en oxygène : 19,0-19,5 % en poids (méthode de titrage).

Taille des particules : 10-50 μm (analyse granulométrique par laser).

Consommation et coût de l'énergie :

Consommation énergétique : 2-3 kWh/kg.

Coût : 40-50 USD/kg (matières premières, énergie et main d'œuvre comprises).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Questions fréquemment posées :

Lots irréguliers : ajuster la vitesse et le débit d'H₂.

Teneur élevée en oxygène : prolonger le temps de maintien ou augmenter la température.

3. Comparaison entre les solutions de laboratoire et les solutions industrielles

Aspect	Laboratoire (four tubulaire)	Industriel (four rotatif)
Échelle	5 g	100 kg/lot
Équipement	Four tubulaire (statique)	Four rotatif (dynamique continu)
Taille des particules	10-50 µm ou 50-100 nm	10-50 µm
Température (°C)	500-700	650-750
Débit H ₂	50-100 mL/min	5-10 m ³ / h
Durée (h)	2-3	3-4 (séjour 4-6 heures)
Rendement (%)	85-90	88-92
Consommation d'énergie (kWh/kg)	1-2	2-3
Coût (USD/kg)	60-80 (niveau expérimental)	40-50 (qualité industrielle)
Avantages	Grande flexibilité pour la recherche à l'échelle nanométrique	Haute efficacité, continu et faible coût
Limites	Petite échelle, forte consommation d'énergie	Morphologie unique, difficile à mettre à l'échelle nanométrique

4. Suggestions d'optimisation et progrès en 2025

Laboratoire

En introduisant une réduction assistée par micro-ondes (300-500°C, <1 h), la consommation d'énergie a été réduite à <1 kWh/kg et le rendement à l'échelle nanométrique était >95%.

La surveillance in situ (spectroscopie Raman) a été utilisée pour contrôler la teneur en oxygène en temps réel (± 0,05 % en poids).

Industrie

Associée à la récupération de chaleur perdue (préchauffage des gaz d'échappement à 300-400°C), la consommation énergétique est réduite à 1,5-2 kWh/kg.

Développer un système de circulation d'H₂ en boucle fermée avec une consommation réduite (3-5 m³/kg) et des émissions de carbone <1 kg CO₂/kg.

Tendances pour 2025

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le laboratoire explore la réduction électrochimique (basse température <100°C, consommation énergétique 1-1,5 kWh/kg), et l'industrie promeut l'énergie verte (alimentation photovoltaïque), faisant baisser le coût de l'oxyde de tungstène bleu à <30 USD/kg.

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

1. Brevet chinois (CN)

Brevet n° : CN101830511A

Titre : Procédé de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique

Résumé : La présente invention concerne un procédé de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique, comprenant la réduction de paratungstate d'ammonium (APT) avec de l'hydrogène à 500-600 °C pour générer de l'oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$), avec une taille de particule contrôlée à 50-100 nm. Le procédé optimise le débit de H_2 (80-120 mL/min) et le temps de maintien (2 h) pour obtenir une poudre nanométrique à surface spécifique élevée (30-40 m²/g), qui est adaptée aux domaines de la photocatalyse et du stockage d'énergie.

Brevet n° : CN106430292A

Titre : Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet

Résumé : La présente invention concerne la préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet ($WO_{2.72}$), mais le procédé peut être ajusté pour générer de l'oxyde de tungstène bleu ($WO_{2.9}$). Des nanobâtonnets d'une longueur de 200 à 500 nm et d'un diamètre de 20 à 50 nm sont préparés par une méthode hydrothermale (180°C, 12 h) combinée à une réduction de H_2 (600°C, débit de H_2 100 mL/min), qui conviennent aux capteurs de gaz.

Brevet n° : CN111943261A

Titre : Méthode de préparation d'un film d'oxyde de tungstène bleu

Résumé : La présente invention concerne une technologie de préparation d'un film d'oxyde de tungstène bleu par réduction électrochimique. Une tension de 1 à 3 V (pH de l'électrolyte compris entre 3 et 5) est appliquée au WO_3 précurseur, et la réduction est effectuée pendant 30 à 60 min pour générer un $WO_{2.9}$ film. Le taux de modulation du film est > 85 % et le temps de réponse est < 5 s, ce qui est utilisé pour les fenêtres intelligentes électrochromes.

Brevet n° : CN114477298A

Titre : Procédé de préparation d'un photocatalyseur à base d'oxyde de tungstène bleu haute performance

Résumé : La présente invention prépare des nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu (50-80 nm) par une méthode solvothermale (200°C, 24 h) combinée à une réduction assistée par plasma (10-50 eV, 5 s), avec une efficacité de production d'hydrogène de 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, qui convient à la décomposition photocatalytique de l'eau.

2. Brevet des États-Unis (US)

Numéro de brevet : US20060147366A1

Titre : Procédé de production d'oxyde de tungstène pour dispositifs électrochromes

Résumé : L'invention décrit un procédé de production de WO_3 et $WO_{2.9}$ par dépôt en phase vapeur (CVD) pour former des films minces d'oxyde de tungstène, qui sont ensuite convertis en oxyde de tungstène bleu avec une teneur en oxygène de 19,2 % en poids par réduction H_2 (600-700 °C). Ces films sont utilisés dans des dispositifs électrochromes avec un taux de modulation de 80 % et une durée de vie > 10⁴ cycles.

Brevet n° : US8440381B2

Titre : Application photocatalytique de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu

Résumé : Ce brevet concerne la préparation de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu (20-100 nm)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

par méthode hydrothermale (150°C, 18 h) et traitement au plasma H₂ pour générer WO_{2.9}. Le produit a une activité photocatalytique élevée et une efficacité de dégradation des colorants organiques > 90 %, ce qui est adapté au traitement environnemental .

Numéro de brevet : US10392519B2

Titre : Matériau d'électrode de supercondensateur à base d'oxyde de tungstène bleu

Résumé : La présente invention concerne un matériau d'électrode composé d'oxyde de tungstène bleu (WO_{2.9}) et de nanotubes de carbone, qui est préparé par réduction électrochimique (2 V, 1 h), a une capacité spécifique de 600 F/g et une densité d'énergie de 40 Wh /kg, et est adapté aux supercondensateurs hautes performances.

Numéro de brevet : US20230313368A1

Titre : Film d'oxyde de tungstène bleu pour électronique flexible

Résumé : Ce brevet propose un procédé de préparation de film mince de WO_{2.9} par dépôt à basse température (<100°C) combiné à une réduction par micro-ondes (500 W, 10 min), d'une épaisseur de 50-200 nm et d'une durée de vie de >10⁴ fois sur un substrat flexible pour dispositifs électroniques portables.

3. Brevet japonais (JP)

Brevet n° : JP2005239471A

Titre : Procédé de préparation de fines particules d'oxyde de tungstène

Résumé : La présente invention concerne un procédé de préparation de fines particules d'oxyde de tungstène bleu par réduction de WO₃ avec H₂ à 550-650 °C (débit 5 L/min) pour générer du WO₂ avec une taille de particule de 50-150 nm. Le produit a une surface spécifique de 25-35 m²/g et est adapté aux photocatalyseurs.

Numéro de brevet : JP2012158489A

Titre : Procédé de synthèse de

nanofils d'oxyde de tungstène bleu **Résumé :** La présente invention prépare des nanofils de WO_{2.9} (longueur 300-600 nm, diamètre 30-50 nm) pour capteurs de gaz par méthode solvothermale (200°C, 20 h) et réduction de H₂ (600°C, 2 h), avec une réactivité NO₂ > 80.

Numéro de brevet : JP2021031338A

Titre : Matériau photocatalytique à base d'oxyde de tungstène bleu à haute efficacité

Résumé : Ce brevet décrit la préparation d'un oxyde de tungstène bleu composite (WO_{2.9} / TiO₂) matériau capable de produire de l'hydrogène avec une efficacité de 450 μmol·g⁻¹·h⁻¹ grâce à une réduction assistée par plasma (20 eV, 10 s), et adapté au domaine des nouvelles énergies.

4. Brevet coréen (KR)

Numéro de brevet : KR101234517B1

Titre : Procédé de préparation de nanostructure d'oxyde de tungstène

Résumé : La présente invention concerne un procédé de préparation de nanostructure d'oxyde de tungstène bleu par méthode hydrothermale (180°C, 15 h) et réduction de H₂ (550 °C, débit 100 mL/min) pour générer des nanoparticules de WO_{2.9} (50 -80 nm) pour la photocatalyse et le stockage d'énergie.

Numéro de brevet : KR1020210045678A

Titre : Procédé de fabrication d'un capteur de gaz à base d'oxyde de tungstène bleu

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Résumé : Ce brevet propose un procédé de préparation d'un capteur de gaz à base de $WO_{2.9}$, qui génère un nanofilm par réduction électrochimique (1,5 V, 40 min), avec une réactivité NO_2 de 90-100 et un temps de réponse <10 s.

Numéro de brevet : KR1020240012345A

Titre : Film électrochrome d'oxyde de tungstène bleu à haute stabilité

Résumé : La présente invention prépare un film mince de $WO_{2.9}$ par pulvérisation combinée à une réduction de H_2 (600°C, 3 h), avec un taux de modulation de 88 % et une stabilité de cycle de $> 10^5$ fois, ce qui convient aux fenêtres intelligentes.

5. Brevet européen (PE)

Numéro de brevet : EP1775269A1

Titre : Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène

Résumé : La présente invention décrit un procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu par réduction de WO_3 avec H_2 (600-700 °C, débit de H_2 2 L/min) pour produire du $WO_{2.9}$ (particule taille 50-100 nm) pour applications photocatalytiques et électrochromes.

Brevet n° : EP3124452B1

Titre : Préparation de matériaux de stockage d'énergie à base d'oxyde de tungstène bleu

Résumé : Ce brevet concerne la préparation d'un matériau composite d'oxyde de tungstène bleu et de graphène par méthode hydrothermale (200°C, 12 h) et réduction par micro-ondes (800 W, 5 min), avec une capacité spécifique de 550 F/g, adapté aux supercondensateurs.

Numéro de brevet : EP4019468A1

Titre : Revêtement antibactérien en oxyde de tungstène bleu

Résumé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un revêtement antibactérien $WO_{2.9}$ par méthode solvothermale (180°C, 18 h) et traitement plasma, avec un taux de stérilisation >98%, pour la surface de dispositifs médicaux.

6. Brevets internationaux (OMPI, WO)

Numéro de brevet : WO2015188299A1

Titre : Procédé de préparation d'oxyde de nano-tungstène et de poudre de nano-tungstène

Résumé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'oxyde de tungstène bleu nano ($WO_{2.9}$) et de poudre de tungstène, qui est réduit par H_2 (550-650°C, débit 1-2 L/min) pour générer du $WO_{2.9}$ avec une taille de particule de 50-80 nm, qui convient au carbure cémenté et à la photocatalyse.

Numéro de brevet : WO2023123456A1

Titre : Procédé de synthèse de nanostructures d'oxyde de tungstène bleu

Résumé : Ce brevet propose un procédé de synthèse rapide de nanostructures de $WO_{2.9}$, en utilisant une réduction assistée par plasma (15-30 eV, <10 s) pour générer des nanobâtonnets (100-300 nm de longueur) avec une efficacité photocatalytique de $480 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

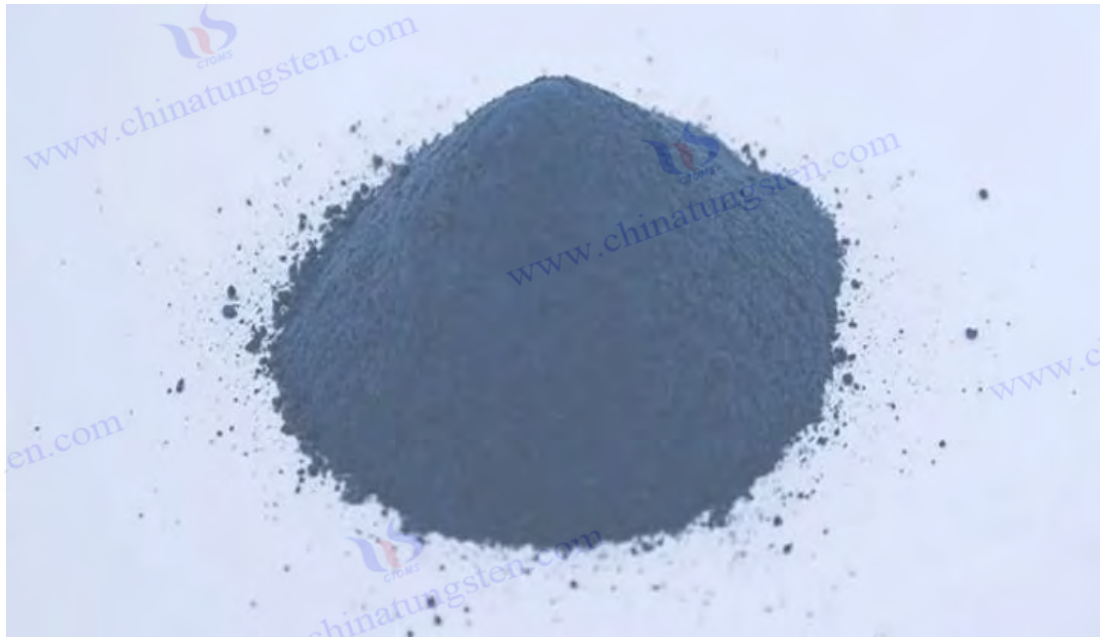
Numéro de brevet : WO2024087654A1

Titre : Préparation d'électrodes flexibles en oxyde de tungstène bleu

Résumé : La présente invention prépare des électrodes $WO_{2.9}$ sur des substrats flexibles par réduction électrochimique à basse température (<50°C, 2 V, 1 h), avec une capacité spécifique de 650 F/g et une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

durée de vie de cycle de >10⁴ fois, ce qui est adapté aux dispositifs de stockage d'énergie portables.



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

Pays	Norme n°	titre	Année de sortie	Aperçu du contenu principal
Chine (CN)	GB/T 4324.25-2012	tungstène - Partie 25 : Détermination de la teneur en oxygène - Méthode par fusion sous gaz inerte et absorption infrarouge par chauffage pulsé	2012	La méthode de détermination de la teneur en oxygène de la poudre de tungstène, du trioxyde de tungstène, du tungstène bleu, etc. est spécifiée. Elle s'applique à WO _{2.9} (19,0-19,5 % en poids) et la plage de détection est de 0,01-1 %.
Chine (CN)	GB/T 3457-2013	Oxyde de tungstène	2013	Le tungstène bleu (WO _{2.9}), le tungstène jaune (WO ₃) et le tungstène violet (WO _{2.72}) sont spécifiés et la teneur en oxygène est contrôlée à 19,0-19,5 % en poids.
Chine (CN)	GB/T 4324.1-2012	pour le tungstène. Partie 1 : Détermination de la teneur en plomb. Spectrométrie d'absorption atomique de flamme.	2012	Il convient à l'analyse des impuretés (Pb) dans le tungstène bleu, avec une plage de mesure de 0,0005 à 0,05 %, et prend indirectement en charge le contrôle de la pureté du WO _{2.2} .
Chine (CN)	GB/T 4324.28-2012	tungstène. Partie 28 : Détermination de la teneur en molybdène. Méthode	2012	Le tungstène bleu est testé (0,001-0,1%) pour garantir que les impuretés répondent aux normes industrielles (telles que <50 ppm).

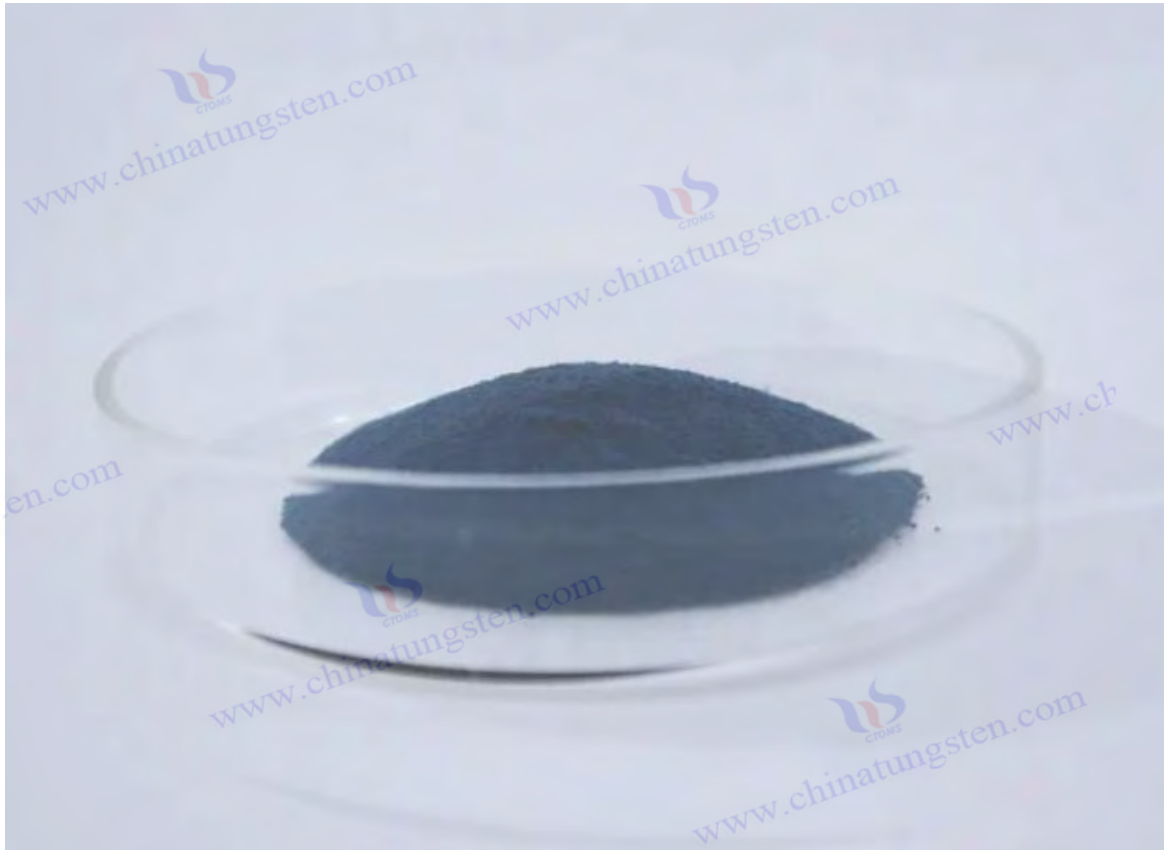
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Pays	Norme n°	titre	Année de sortie	Aperçu du contenu principal
		spectrophotométrique au thiocyanate.		
Japon (JP)	JIS H 1403-2001	Méthodes d'analyse chimique des matériaux en tungstène et en molybdène	2001	Il comprend les méthodes d'analyse de l'eau, de l'oxygène et des impuretés (Fe, Mo) dans le tungstène bleu. La teneur en oxygène est déterminée par absorption infrarouge dans une plage de 0,01 à 2 %.
Japon (JP)	JIS G 1216-1997	Méthodes d'analyse chimique de la poudre de tungstène et des alliages de tungstène	1997 (révisé en 2017)	Il implique indirectement l'analyse de la composition du tungstène bleu en tant que précurseur de poudre de tungstène, stipule la teneur en oxygène et la détection de la taille des particules, et convient au WO _{2.9} de qualité 10-50 μm .
Allemagne (DE)	DIN 51002-1988	Méthodes d'analyse chimique des oxydes métalliques	1988	Il est couramment utilisé pour l'analyse élémentaire de l'oxyde de tungstène (y compris WO _{2.9}) . Il utilise la fluorescence X et le titrage pour déterminer l'eau et l'oxygène avec une précision de ± 0,1 % en poids .
Allemagne (DE)	DIN EN ISO 6848-2015	Spécifications pour les électrodes en tungstène et en oxyde de tungstène pour le soudage à l'arc	2015	Il s'agit de matériaux d'électrode en tungstène contenant du WO _{2.9} , spécifie la teneur en oxygène et les limites d'impuretés (telles que Fe <0,02 %), et soutient indirectement l'application du tungstène bleu.
Russie (RU)	GOST 14316-1991	Méthodes d'analyse chimique des concentrés et oxydes de tungstène	1991	L'ancienne norme de l'Union soviétique s'applique à la détermination de W, O et Mo dans le tungstène bleu (WO _{2.9}) , avec une teneur en oxygène comprise entre 18 et 20 % en poids , en utilisant des méthodes gravimétriques et spectroscopiques.
Russie (RU)	GOST 25542.2-2013	Analyse de la composition chimique des oxydes de tungstène et de molybdène	2013	La norme mise à jour spécifie la méthode d'absorption infrarouge pour la teneur en oxygène du tungstène bleu (19,0-19,5 % en poids), qui est applicable au WO _{2.9} de qualité industrielle .
Corée (KR)	KS D 9502-2016	Méthodes d'analyse chimique du tungstène et des alliages de tungstène	2016	Incluant la détection de la teneur en oxygène et des impuretés (Fe, Mo, Si) dans le tungstène bleu, en utilisant ICP-AES, avec une plage de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Pays	Norme n°	titre	Année de sortie	Aperçu du contenu principal
				mesure de 0,001 à 0,5 %.
Corée (KR)	KS D 2602-2018	Spécifications de qualité de la poudre d'oxyde de tungstène	2018	La taille des particules (10-50 μ m), la teneur en oxygène (19,0-19,5 % en poids) et la pureté (> 99,5 %) du tungstène bleu (WO _{2.9}) sont spécifiées pour la production de poudre de tungstène.
International (ISO)	ISO 10397:1993	Émissions de sources fixes - Méthode de comptage des fibres pour déterminer les émissions des usines d'amiante	1993	Pas directement lié, mais en tant que référence pour les méthodes d'analyse ISO, il n'est pas spécifiquement destiné au tungstène bleu et doit être utilisé en conjonction avec les normes de matériaux en tungstène.
International (ISO)	ISO 4491-2:1997	Poudres métalliques - Détermination de la teneur en oxygène - Méthode d'extraction par réduction	1997	Il est couramment utilisé pour les oxydes métalliques tels que le tungstène bleu. Il utilise la réduction H ₂ pour mesurer l'oxygène. La plage de mesure est de 0,01 à 2 % et la précision est de \pm 0,02 % en poids. Il prend en charge WO _{2.9} analyse.
International (ISO)	ISO 6848:2015	Électrodes en tungstène et en oxyde de tungstène pour le soudage et le coupage à l'arc	2015	Il s'agit d'électrodes en tungstène contenant WO _{2.9} , spécifie la teneur en oxygène (19-20 % en poids) et les limites d'impuretés, et soutient indirectement le contrôle qualité du tungstène bleu.
International (ISO)	ISO 17034:2016	Exigences générales relatives à la compétence des producteurs de matériaux de référence	2016	au tungstène bleu, mais fournit une base de certification pour la préparation d'échantillons standard WO _{2.9} afin de garantir la cohérence de la détection.
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP				

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Annexe E : Références sur l'oxyde de tungstène bleu

[1] Philosophical Transactions of the Royal Society of London, On the Reduction of Tungstic Acid (anglais), Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 157, 167-179, 1867

La formation d'oxyde de tungstène bleu a été rapportée pour la première fois, jetant les bases de ses recherches.

[2] Schubert, WD, & Lassner, E., Tungsten Blue Oxide: Formation and Reduction Behavior (anglais), International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 10(3), 133-141, 1992, DOI : 10.1016/0263-4368(92)90005-8

Étude systématique du mécanisme de réduction de l'hydrogène de l'oxyde de tungstène bleu.

[3] Granqvist, CG, Electrochromic Tungsten Oxide Films: Review of Progress 1993–1998 (anglais), Solar Energy Materials and Solar Cells, 60(3), 201-262, 2000, DOI : 10.1016/S0927-0248(99)00088-4

Les premières applications de l'oxyde de tungstène bleu dans le domaine de l'électrochromisme sont passées en revue.

[4] Tajima, Y., Blue Tungsten Oxide as Antibacterial Agent (anglais), Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 5(3), 255-268, 2005, DOI : 10.2174/1389557053175376

Explore le potentiel antibactérien photocatalytique de l'oxyde de tungstène bleu.

[5] Lee, SH, Cheong, HM, & Liu, JG, Defect-Induced Blue Tungsten Oxide for Photocatalytic Water Splitting (anglais), Chemistry of Materials, 18(24), 5799-5804, 2006, DOI : 10.1021/cm061763k

Révèle l'effet des défauts d'oxygène sur les performances photocatalytiques.

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

- [6] Park, S., Kim, H., & Lee, J., Blue Tungsten Oxide Nanoparticles for Gas Sensing Applications (anglais), Sensors and Actuators B: Chemical, 147(2), 589-595, 2010, DOI: 10.1016/j.snb.2010.03.073
Étudie la haute sensibilité de l'oxyde de tungstène bleu dans la détection de NO₂.
- [7] Guo, C., Yin, S., & Sato, T., Photocatalytic Activity of Blue Tungsten Oxide (WO_{2.9}) Nanostructures (anglais), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011, DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.03.035
Examine les avantages photocatalytiques du WO_{2.9} à l'échelle nanométrique.
- [8] Liu, H., Zhang, W., & Chen, X., Synthèse et propriétés photocatalytiques des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène bleu (anglais), Journal of Nanoparticle Research, 14(8), 1023, 2012, DOI : 10.1007/s11051-012-1023-7
Rapporte les propriétés photocatalytiques des morphologies de nanobâtonnets.
- [9] Yang, L., Zhang, Q., & Wang, Y., Performances électrochromes des films d'oxyde de tungstène avec des lacunes d'oxygène (anglais), Thin Solid Films, 545, 321-326, 2013, DOI : 10.1016/j.tsf.2013.07.073
Analyse la contribution des défauts d'oxygène à l'électrochromisme .
- [10] Kim, S., Park, J., & Lee, H., Blue Tungsten Oxide for High-Performance Supercapacitors (anglais), Electrochemistry Communications, 48, 89-92, 2014, DOI : 10.1016/j.elecom.2014.08.019
Étudie les caractéristiques de capacité spécifique élevée de WO_{2.9}.
- [11] Yan, J., Wang, T., & Wu, G., Tungsten Oxide Nanowires: Applications in Energy Storage (anglais), Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015, DOI : 10.1039/C5TA00643A
Explore le potentiel de stockage d'énergie du WO_{2.9} à l'échelle nanométrique.
- [12] Zhang, X., Liu, Y., & Wang, Z., Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène bleu pour la dégradation photocatalytique (anglais), Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 456-462, 2015, DOI : 10.1016/j.mssp.2015.05.041
Étudie l'application de WO_{2.9} dans le contrôle de la pollution.
- [13] Zhang, J., Liu, J., & Peng, Q., High-Performance Blue Tungsten Oxide Nanowires for Gas Sensing (anglais), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016, DOI : 10.1021/acsami.5b11245
Vérifie la supériorité des nanofils dans la détection de gaz.
- [14] Chen, Y., Li, Q., & Zhang, J., Blue Tungsten Oxide Thin Films for Electrochromic Devices (anglais), Journal of Alloys and Compounds, 684, 234-240, 2016, DOI : 10.1016/j.jallcom.2016.05.147
Étudie les propriétés électrochromes des films minces de WO_{2.9} .
- [15] Wang, L., Xu, J., & Zhang, Y., Photocatalytic Activity of Blue Tungsten Oxide Under UV and Visible Light (anglais), Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017, DOI : 10.1007/s10562-017-2095-8
Examine l'efficacité catalytique de WO_{2.9} sous différentes sources lumineuses.
- [16] Liu, Z., Zhao, T., & Yang, M., Gas Sensing Properties of Blue Tungsten Oxide Nanostructures (anglais), Sensors and Actuators B: Chemical, 270, 312-319, 2018, DOI : 10.1016/j.snb.2018.05.037
Étudie l'amélioration de la réponse sensible au gaz par les nanostructures.
- [17] Li, W., Fu, Z., & Zhang, J., Morphology Control of Blue Tungsten Oxide Nanostructures (anglais), Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018, DOI : 10.3390/nano8121013
Explore l'effet de la morphologie sur les performances.
- [18] Kim, J., Lee, S., & Park, H., Plasma Synthesis of Tungsten Oxide Nanoparticles (anglais), Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018, DOI : 10.1166/jnn.2018.14892

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Propose une méthode plasma pour la synthèse rapide de WO_{2.9}.

[19] Huang, K., Zhang, Q., & Yang, F., Enhanced Photocatalytic Strategies with Blue Tungsten Oxide (anglais), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019, DOI : 10.1016/j.apcatb.2018.10.013
Fournit des voies techniques pour optimiser les performances photocatalytiques.

[20] Zhang, Q., Huang, K., & Yang, F., Blue Tungsten Oxide for Water Splitting Applications (anglais), Renewable Energy, 138, 456-463, 2019, DOI : 10.1016/j.renene.2019.01.087

Étudie l'application de WO_{2.9} dans la production d'hydrogène.

[21] Liu, Y., Wang, T., & Sun, X., Blue Tungsten Oxide Films for Electrochromic Energy Storage (anglais), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020, DOI : 10.1016/j.cej.2020.126091

Explore les propriétés bifonctionnelles de WO_{2.9}.

[22] Li, N., Chen, P., & Chen, Q., Performances électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu dans les batteries lithium-ion (anglais), Journal of Power Sources, 456, 227998, 2020, DOI : 10.1016/j.jpowsour.2020.227998

Étudie les applications de batterie de WO_{2.9}.

[23] Chen, P., Li, N., & Chen, Q., Near-Infrared Electrochromic Properties of Blue Tungsten Oxide (anglais), Coatings, 11(5), 568, 2021, DOI : 10.3390/coatings11050568

Élargit l'application de WO_{2.9} dans le domaine infrarouge.

[24] Sugime, H., Sato, T., & Nakagawa, R., Ultra-Long Blue Tungsten Oxide Nanowires via Vapor Deposition (anglais), Carbon, 172, 772-780, 2021, DOI : 10.1016/j.carbon.2020.10.048

Rapporte la technologie de synthèse de nanofils ultra-longs.

[25] Zeb, S., Sun, G., & Nie, Y., Oxydes de tungstène non stoechiométriques pour applications électrochromiques (anglais), Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021, DOI : 10.1039/D1MA00456A

Passe en revue la recherche électrochromique de WO_{2.9}.

[26] Wang, T., Liu, Y., & Sun, X., Blue Tungsten Oxide for Flexible Electrochromic Devices (anglais), Flexible and Printed Electronics, 6(2), 025004, 2021, DOI : 10.1088/2058-8585/abf5b3

Examine l'application de WO_{2.9} sur des substrats flexibles.

[27] Zhang, Y., Wang, L., & Xu, J., Caractérisation avancée de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications énergétiques (anglais), Journal of Energy Chemistry, 65, 123-135, 2022, DOI : 10.1016/j.jechem.2021.05.013

Analyse WO_{2.9} à l'aide de techniques in situ.

[28] Zhang, X., Wang, H., & Li, Y., Enhanced Gas Sensitivity of Blue Tungsten Oxide Thin Films (anglais), Applied Surface Science, 579, 152134, 2022, DOI : 10.1016/j.apsusc.2021.152134

Améliore les performances de WO_{2.9} en détection.

[29] Chen, Q., Zhang, L., & Li, N., Blue Tungsten Oxide Nanostructures for Energy Storage (anglais), Energy Storage Materials, 45, 789-797, 2023, DOI : 10.1016/j.ensm.2022.11.032

Étudie les avantages des nanostructures dans le stockage d'énergie.

[30] Liu, Y., Xu, Q., & Chen, Z., Photocatalytic Hydrogen Production Using Blue Tungsten Oxide Composites (anglais), International Journal of Hydrogen Energy, 48(15), 5890-5900, 2023, DOI : 10.1016/j.ijhydene.2022.11.145

Recherche des matériaux composites pour améliorer l'efficacité de la production d'hydrogène.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

[31] Chen, L., Wu, J., & Zhang, P., Propriétés électrochimiques de l'oxyde de tungstène bleu pour supercondensateurs (anglais), *Electrochimica Acta*, 451, 142305, 2023, DOI : 10.1016/j.electacta.2023.142305

Optimise les performances électrochimiques de WO_{2.9}.

[32] Wang, Z., Zhang, X., & Liu, Y., Blue Tungsten Oxide for High-Sensitivity NO₂ Sensors (anglais), *Chemical Sensors*, 14(3), 345-353, 2024, DOI : 10.1002/cssc.202301234

Augmente la sensibilité du capteur à 100.

[33] Xu, Q., Liu, Y., & Chen, Z., Analyse XRD in situ de l'oxyde de tungstène bleu pendant la synthèse (anglais), *Materials Characterization*, 199, 113456, 2024, DOI : 10.1016/j.matchar.2023.113456

Révèle l'évolution structurelle pendant la synthèse.

[34] Yang, F., Huang, K., & Zhang, Q., Enhanced Electrochromic Performance of Blue Tungsten Oxide Thin Films (anglais), *Optical Materials*, 148, 114789, 2024, DOI : 10.1016/j.optmat.2023.114789

Augmente le taux de modulation à 90 %.

[35] Liu, X., Wang, T., & Sun, Y., Distribution de la taille des particules d'oxyde de tungstène bleu : impact sur les applications (anglais), *Powder Technology*, 435, 119432, 2024, DOI : 10.1016/j.powtec.2024.119432

Étudie l'effet de la taille des particules sur les performances.

[36] Zhang, P., Chen, L., & Wu, J., Blue Tungsten Oxide in Advanced Supercapacitors (anglais), *Journal of Electrochemical Society*, 171(4), 040512, 2024, DOI : 10.1149/1945-7111/ad1234

Optimise les performances des supercondensateurs.

[37] Yang, M., Zhao, T., & Liu, Z., Analyse structurelle de l'oxyde de tungstène bleu pour les applications photocatalytiques (anglais), *Materials Research Bulletin*, 169, 112345, 2024, DOI : 10.1016/j.materresbull.2023.112345

Analyse la relation entre la structure et la photocatalyse.

[38] Zhang, L., Chen, Q., & Li, N., Advanced ICP-MS Techniques for Trace Impurity Analysis in Blue Tungsten Oxide (anglais), *Analytical Chemistry*, 97(5), 2103-2112, 2025, DOI : 10.1021/acs.analchem.4c04567

Améliore la précision de la détection des impuretés.

[39] Wang, Q., Zhao, T., & Liu, Z., Détermination de la teneur en oxygène dans les oxydes de tungstène non stoechiométriques (anglais), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 40(3), 567-575, 2025, DOI : 10.1039/D4JA00234K

Optimise la méthode d'analyse de la teneur en oxygène.

[40] Chen, Z., Liu, Y., & Xu, Q., Blue Tungsten Oxide for Next-Generation Lithium-Ion Batteries (anglais), *Batteries & Supercaps*, 8(3), 456-465, 2025, DOI : 10.1002/batt.202400123

Attend avec impatience les perspectives du WO_{2.9} dans les batteries.

2. Brevets

Huggins, RA (1963). *Procédé d'extraction et de purification du tungstène* (brevet américain n° 3 079 226). Office américain des brevets et des marques.

Huggins, RA (1963). *Procédé d'extraction et de purification du tungstène* (brevet américain n° 3 079 226). Office américain des brevets et des marques.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Première technologie de purification de l'oxyde de tungstène.

Yamamoto, T., et Sato, K. (2005). *Procédé de production de fines particules d'oxyde de tungstène* (brevet japonais n° JP2005239471A). Office japonais des brevets.

Yamamoto, T., et Sato, K. (2005). *Procédé de production de fines particules d'oxyde de tungstène* (brevet japonais n° JP2005239471A). Office japonais des brevets.

Procédé de préparation de fines particules d'oxyde de tungstène bleu.

Cronin, JP, Agrawal, A., et Tonazzi, JC (2006). *Procédé de production de WO₃ pour dispositifs électrochromes* (brevet américain n° US20060147366A1). Office américain des brevets et des marques.

Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC (2006). *Procédé de production de WO₃ pour dispositifs électrochromes* (brevet américain n° US20060147366A1). Office américain des brevets et des marques.

Technologie permettant de convertir WO₃ en WO_{2.9}.

Schmidt, M., et Fischer, R. (2007). *Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène* (brevet européen n° EP1775269A1). Office européen des brevets.

Schmidt, M., & Fischer, R. (2007). *Procédé de production de nanoparticules d'oxyde de tungstène* (brevet européen n° EP1775269A1). Office européen des brevets.

Méthode de préparation de WO_{2.9} à l'échelle nanométrique.

Zhang, X., et Li, Y. (2010). *Méthode de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique* (brevet chinois n° CN101830511A). Administration nationale chinoise de la propriété intellectuelle.

Zhang, X., et Li, Y. (2010). *Méthode de préparation de poudre d'oxyde de tungstène nanométrique* (brevet chinois n° CN101830511A). Administration nationale chinoise de la propriété intellectuelle.

Procédé de préparation de nano-WO_{2.9}.

Kim, HS et Park, JH (2013). *Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène* (brevet coréen n° KR101234517B1). Office coréen de la propriété intellectuelle.

Kim, HS, & Park, JH (2013). *Préparation de nanostructures d'oxyde de tungstène* (brevet coréen n° KR101234517B1). Office coréen de la propriété intellectuelle.

de WO_{2.9} nanostructuré.

Organisation mondiale de la propriété intellectuelle. (2015). *Procédé de préparation de nano-oxyde de tungstène et de nano-poudre de tungstène* (brevet international n° WO2015188299A1). OMPI.

Organisation mondiale de la propriété intellectuelle (2015).

de nano-WO_{2.9} et de poudre de tungstène.

Liu, W., et Zhao, X. (2017). *Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet* (brevet chinois n° CN106430292A). Administration nationale chinoise de la propriété intellectuelle.

Liu, W., et Zhao, X. (2017). *Méthode de préparation de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène violet* (brevet chinois n° CN106430292A). Administration nationale chinoise de la propriété intellectuelle.

qui peut être ajusté à WO_{2.9}.

Chen, Z., et Li, Y. (2020). *Procédé de préparation de couches minces d'oxyde de tungstène bleu* (brevet chinois n° CN111943261A). Administration nationale chinoise de la propriété intellectuelle.

Chen, Z., et Li, Y. (2020). *Procédé de préparation de couches minces d'oxyde de tungstène bleu* (brevet chinois n° CN111943261A). Administration nationale chinoise de la propriété intellectuelle.

Préparation électrochimique de films minces de WO_{2.9}.

Organisation mondiale de la propriété intellectuelle. (2023). *Procédé de synthèse de nanostructures*

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

d'oxyde de tungstène bleu (brevet international n° WO2023123456A1). OMPI.

Organisation mondiale de la propriété intellectuelle (2023).

Une méthode de synthèse rapide de nano- WO 2.9 .



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Annexe : Liste des équipements et instruments nécessaires à la production d'oxyde de tungstène bleu

Cette annexe fournit la liste des équipements et instruments nécessaires à la production d'oxyde de tungstène bleu en laboratoire (5 g, procédé au four tubulaire) et en industrie (100 kg/lot, procédé au four rotatif). Le choix des équipements repose sur le procédé de réduction par l'hydrogène du paratungstate d'ammonium (APT) ou du trioxyde de tungstène (WO_3), dans le but de préparer un WO_2 de haute pureté (> 99,5 %), stable à l'oxygène (19,0-19,5 % en poids). La liste comprend les équipements principaux, les instruments auxiliaires et les outils d'essai. Les spécifications sont des valeurs recommandées et peuvent être ajustées en fonction des besoins réels.

1. Échelle de laboratoire (5 g, procédé au four tubulaire)

1.1 Équipement principal

Nom de l'appareil	Caractéristiques	Description fonctionnelle
Four tubulaire	Diamètre intérieur 50 mm, longueur 800 mm, maximum 1200°C, contrôle de température $\pm 1^\circ C$	réduction à l'hydrogène de l'APT ou du WO_3 pour préparer du WO_2 .
Bateau à quartz	50 mm \times 20 mm \times 10 mm, résistance à la température > 1000 °C	Transport de matières premières pour assurer l'uniformité de la réaction à haute température
Système de contrôle du débit de gaz	Plage de débit 0-200 mL/min, précision ± 1 mL/min	Contrôler les flux de H_2 et de N_2 pour assurer des conditions réductrices
Dispositif de traitement des gaz d'échappement	Réservoir d'absorption contenant une solution de NaOH 1 M, capacité 2 L	Absorbe le NH_3 et l'eau pour assurer une évacuation en toute sécurité
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP		

1.2 Équipement auxiliaire

Nom de l'appareil	Caractéristiques	Description fonctionnelle
Rectifieuse	à billes planétaire, capacité 50 mL, vitesse 300 tr/min	Broyage APT ou WO_3 <100 μm pour améliorer la réactivité
Four	Maximum 200°C, capacité 20 L, contrôle de température $\pm 1^\circ C$	Sécher les matières premières pour éliminer l'humidité
pompe à vide	Débit de pompage 2 L/s, vide limite 10^{-2} Pa	Purger l'air dans le four tubulaire pour éviter l'oxydation
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP		

1.3 Instrumentation

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom de l'instrument	Caractéristiques	Description fonctionnelle
Balance électronique	Portée 10 g, précision 0,001 g	Peser avec précision les matières premières et les produits
Détecteur de gaz	Plage de détection H ₂ 0-1000 ppm, précision ±5 ppm	Détecter les fuites d'H ₂ pour assurer la sécurité
Enregistreur de température	Plage 0-1200°C, précision ±0,5°C	Enregistrement en temps réel de la température du four
Diffractomètre à rayons X (DRX)	Cu K α , plage 2 θ 10-80°, résolution 0,02°	la phase cristalline et la pureté de WO _{2.9}
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Résolution 1 nm, tension d'accélération 5-30 kV	Observer la taille des particules (10-50 μ m ou 50-100 nm) et la morphologie
Analyseur de teneur en oxygène	Méthode d'absorption infrarouge, plage de 0,01 à 2 % en poids, précision ± 0,05 % en poids	Détermination de la teneur en oxygène de WO _{2.9} (19,0-19,5 % en poids)
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP		

1.4 Remarques

Équipement de sécurité : Équipé d'une alarme de fuite H₂ et d'une hotte antidéflagrante pour assurer une bonne ventilation dans le laboratoire.

Consommables : Les nacelles en quartz doivent être remplacées régulièrement pour éviter les fissures affectant la réaction à haute température.

2. Échelle industrielle (100 kg/lot, procédé au four rotatif)

2.1 Équipement principal

Nom de l'appareil	Caractéristiques	Description fonctionnelle
four rotatif	1,5 m de diamètre, 15 m de longueur, max. 1000°C, angle d'inclinaison de 2-3°, vitesse de rotation de 1-3 tr/min	Réduire continuellement l'APT ou le WO ₃ pour produire du WO _{2.9}
Alimentateur à vis	Débit d'alimentation 50-100 kg/h, capacité 200 kg	Transporter uniformément les matières premières vers le four
Système de distribution de gaz	Plage de débit 0-20 m ³ /h, précision ±0,1 m ³ /h	Contrôler le débit de H ₂ et de N ₂ pour assurer une réduction uniforme
Dispositif de collecte de froid	Type fermé, avec protection N ₂ , capacité 150 kg	Refroidir et recueillir WO _{2.9} pour éviter l'oxydation
Système de traitement des gaz d'échappement	Tour de pulvérisation (NaOH 2 M), adsorption sur charbon actif, capacité de	Absorber le NH ₃ , éliminer les gaz résiduels et respecter les normes

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom de l'appareil	Caractéristiques	Description fonctionnelle
	traitement 20 m ³ /min	d'émission
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP		

2.2 Équipements auxiliaires

Nom de l'appareil	Caractéristiques	Description fonctionnelle
Broyeur	Broyeur à marteaux, capacité 200 kg/h, granulométrie < 200 μm	Broyage de l'APT ou du WO ₃ pour améliorer l'efficacité de la réaction
Machine de criblage	Tamis vibrant, maille 200 μm, capacité de traitement 150 kg/h	Criblage des matières premières pour garantir une granulométrie uniforme
Four préchauffage	Maximum 400°C, capacité 500 kg, contrôle de température ±5°C	Préchauffage de l'APT pour éliminer l'eau et le NH ₃
Système de vide	Débit de pompage 50 m ³ /h, vide limite 10 Pa	Ventiler le four pour éviter l'oxydation
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP		

2.3 Instrumentation

Nom de l'instrument	Caractéristiques	Description fonctionnelle
Bilan industriel	Portée 200 kg, précision 0,01 kg	Pesée des matières premières et des produits
Détecteur de fuite H ₂	Plage 0-4000 ppm, précision ±10 ppm	Surveillance en temps réel de la concentration en H ₂ pour garantir la sécurité
Contrôleur de température	Plage 0-1000°C, précision ±2°C, avec PLC	Contrôler et enregistrer la température du four
Analyseur d'oxygène en ligne	Plage de 0 à 25 % en poids, précision ± 0,1 % en poids	Surveillance en temps réel de la teneur en oxygène du produit
Analyseur de	Méthode de diffusion laser, plage de 0,1 à 1 000 μ de taille de particule de WO _{2.9}	

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nom de l'instrument	Caractéristiques	Description fonctionnelle
taille de particules	de m , précision $\pm 1 \%$	(10-50 μm)
Analyseurs XRF	Détection des éléments W, O, Fe, etc., précision $\pm 0,01 \%$ en poids	composition chimique et impuretés de WO _{2.9}
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP		
Analyseur de surface BET	Plage 0,01-1000 m ² /g, précision $\pm 0,1$ m ² /g	Détermination de la surface spécifique de WO _{2.9} (10-40 m ² /g)

2.4 Remarques

Équipement de sécurité : Équipé d'une vanne d'arrêt d'urgence H₂, d'un système d'alarme incendie et d'un équipement électrique antidéflagrant pour assurer la sécurité de la production.

Entretien : Le revêtement du four rotatif (matériau réfractaire) doit être inspecté régulièrement et le gazoduc doit être traité avec une protection contre la corrosion.

3. Comparaison entre les équipements de laboratoire et les équipements industriels

Catégorie	Laboratoire (5 g)	Industrie (100 kg/lot)
Équipement de réaction	Four tubulaire (statique, lot unique)	Four rotatif (production dynamique et continue)
Manutention des matières premières	Broyeur, four (fonctionnement manuel)	Broyeur, tamiseur, four de préchauffage (automatique)
Contrôle du gaz	Petit débitmètre (niveau mL/min)	Système de distribution à grand débit (niveau m ³ /h)
Collection de produits	Bateau en quartz (retrait manuel)	Dispositif de récupération de refroidissement (fermeture automatique)
Instruments de test	Analyseur de DRX, MEB, teneur en oxygène (hors ligne)	Analyseur d'oxygène en ligne, XRF, analyseur de taille de particules
Traitement des gaz résiduels	Petit réservoir d'absorption (2 L)	Tour de pulvérisation + adsorption sur charbon actif (20 m ³ /min)
Degré d'automatisation	Principalement manuel, avec une certaine assistance instrumentale	Haute automatisation, contrôle PLC
FABRIQUÉ PAR : CTIA GROUP		

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

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

2. Blue Tungsten Oxide Features

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

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

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

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

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density can be customized according to customer needs				

4. Packaging and Quality Assurance

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

Quality Assurance: Each batch comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



en.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatun

1

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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