

Qu'est-ce que le trioxyde de tungst è ne jaune

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

PRÉSENTATION DU GROUPE CTIA

CTIA GROUP LTD, filiale à 100 % dotée d'une personnalité juridique indépendante et créée par CHINATUNGSTEN ONLINE, se consacre à la promotion de la conception et de la fabrication intelligentes, intégrées et flexibles de matériaux en tungstène et en molybdène à l'ère de l'Internet industriel. Fondée en 1997 avec www.chinatungsten.com comme point de départ – le premier site web chinois de produits en tungstène de premier plan – CHINATUNGSTEN ONLINE est une entreprise pionnière du e-commerce en Chine, spécialisée dans les industries du tungstène, du molybdène et des terres rares. Fort de près de trois décennies d'expérience approfondie dans les domaines du tungstène et du molybdène, CTIA GROUP hérite des capacités exceptionnelles de conception et de fabrication de sa société mère, de ses services de qualité supérieure et de sa réputation commerciale mondiale, devenant ainsi un fournisseur de solutions d'application complètes dans les domaines des produits chimiques à base de tungstène, des métaux tungstène, des carbures cémentés, des alliages haute densité, du molybdène et de ses alliages.

Au cours des 30 dernières années, CHINATUNGSTEN ONLINE a créé plus de 200 sites web professionnels multilingues sur le tungstène et le molybdène, couvrant plus de 20 langues, avec plus d'un million de pages d'actualités, de prix et d'analyses de marché liées au tungstène, au molybdène et aux terres rares. Depuis 2013, son compte officiel WeChat « CHINATUNGSTEN ONLINE » a publié plus de 40 000 informations, alimentant près de 100 000 abonnés et fournissant quotidiennement des informations gratuites à des centaines de milliers de professionnels du secteur dans le monde entier. Avec des milliards de visites cumulées sur son site web et son compte officiel, CHINATUNGSTEN ONLINE est devenu une plateforme d'information mondiale reconnue et faisant autorité pour les industries du tungstène, du molybdène et des terres rares, fournissant 24 h/24 et 7 j/7 des informations multilingues, des informations sur les performances des produits, les prix et les tendances du marché.

S'appuyant sur la technologie et l'expérience de CHINATUNGSTEN ONLINE, CTIA GROUP s'attache à répondre aux besoins personnalisés de ses clients. Grâce à l'IA, CTIA GROUP conçoit et fabrique en collaboration avec ses clients des produits en tungstène et en molybdène présentant des compositions chimiques et des propriétés physiques spécifiques (telles que la granulométrie, la densité, la dureté, la résistance, les dimensions et les tolérances). L'entreprise propose des services intégrés complets, allant de l'ouverture du moule à la production d'essai, en passant par la finition, l'emballage et la logistique. Au cours des 30 dernières années, CHINATUNGSTEN ONLINE a fourni des services de R&D, de conception et de production pour plus de 500 000 types de produits en tungstène et en molybdène à plus de 130 000 clients dans le monde, posant ainsi les bases d'une fabrication personnalisée, flexible et intelligente. Fort de ce socle, CTIA GROUP approfondit la fabrication intelligente et l'innovation intégrée des matériaux en tungstène et en molybdène à l'ère de l'Internet industriel.

Forts de plus de 30 ans d'expérience dans le secteur, le Dr Hanns et son équipe de CTIA GROUP ont également rédigé et publié des analyses de connaissances, de technologies, de prix et de tendances du marché du tungstène, du molybdène et des terres rares, qu'ils partagent librement avec l'industrie du tungstène. Fort de plus de 30 ans d'expérience depuis les années 1990 dans le commerce électronique et le commerce international de produits en tungstène et en molybdène, ainsi que dans la conception et la fabrication de carbures cémentés et d'alliages haute densité, le Dr Han est un expert reconnu des produits en tungstène et en molybdène, tant au niveau national qu'international. Fidèle à sa volonté de fournir des informations professionnelles et de qualité à l'industrie, l'équipe de CTIA GROUP rédige régulièrement des articles de recherche technique, des articles et des rapports sectoriels basés sur les pratiques de production et les besoins des clients, ce qui lui vaut une large reconnaissance au sein du secteur. Ces réalisations apportent un soutien solide à l'innovation technologique, à la promotion des produits et aux échanges industriels 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

Chapitre 1 Introduction

- 1.1 Contexte
- 1.2 Objectifs de recherche et innovations
- 1.3 État de la recherche au pays et à l'étranger

Chapitre 2 Informations de base sur le trioxyde de tungstène jaune

- 2.1 Définition du trioxyde de tungstène jaune
- 2.2 La forme et la distribution du tungstène à l'heure actuelle
- 2.3 Trioxyde de tungstène jaune et oxyde de tungstène vide d'oxygène/oxyde de tungstène défectueux
 - 2.3.1 Trioxyde de tungstène jaune et oxyde de tungstène bleu
 - 2.3.2 Tungstène et oxyde de tungstène violet
 - 2.3.3 Tungstène et oxyde de tungstène brun
- 2.4 Les propriétés du tungstène sont liées à la teneur en oxygène
 - 2.4.1 Relation entre la structure du trioxyde de tungstène jaune et la teneur en oxygène
 - 2.4.2 Relation entre les propriétés du trioxyde de tungstène jaune et la teneur en oxygène
 - 2.4.3 Préparation du trioxyde de tungstène jaune et contrôle de la teneur en oxygène

Chapitre 3 Classification du trioxyde de tungstène jaune

- 3.1 Classification du trioxyde de tungstène jaune en fonction de sa pureté
 - 3.1.1 Trioxyde de tungstène jaune ordinaire
 - 3.1.2 Trioxyde de tungstène jaune de haute pureté
- 3.2 Classification du trioxyde de tungstène jaune en fonction de la structure cristalline
 - 3.2.1 Tungstène monoclinique
 - 3.2.2 Tungstène orthorhombique
 - 3.2.3 Tungstène hexagonal
 - 3.2.4 Trioxyde de tungstène jaune cristallin cubique / cristallin tétragonal
 - 3.2.4 Tungstène triclinique
- 3.3 Classification du trioxyde de tungstène jaune en fonction de sa forme physique
 - 3.3.1 Nanoparticules de tungstène
 - 3.3.2 Nanofeuilles de tungstène
 - 3.3.3 Nanofils de tungstène
 - 3.3.4 Nanotiges de tungstène
 - 3.3.5 Nanofleurs de tungstène
 - 3.3.6 Nanotubes de tungstène
 - 3.3.7 Boules creuses en tungstène
- 3.4 Classification du trioxyde de tungstène jaune en fonction de la taille des particules
 - 3.4.1 Trioxyde de tungstène jaune à gros grains
 - 3.4.2 Trioxyde de tungstène jaune à grain ultrafin
 - 3.4.3 Trioxyde de tungstène jaune micron
 - 3.4.4 Xantrée submicronique
 - 3.4.5 Trioxyde de tungstène nano jaune

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.4.6 Trioxyde de tungstène jaune subnano

Chapitre 4 Structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune

4.1 Théorie de base de la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune

4.1.2 Arrangement atomique du tungstène

4.1.2 Connaissances de base en cristallographie au tungstène (système cristallin, réseau, etc.).

4.1.3 Le type de structure cristalline auquel appartient le tungstène

4.2 Facteurs influençant la structure cristalline du tungstène

4.2.1 Effet des conditions de préparation sur la structure cristalline du tungstène

4.2.1.1 Effet de la température de réaction sur la structure du cristal de tungstène

4.2.1.2 Effet de la pression de réaction sur la structure cristalline du tungstène

4.2.1.3 Effet du temps de réaction sur la structure du cristal de tungstène

4.2.1.4 Effet de l'atmosphère réactionnelle sur la structure cristalline du tungstène

4.2.1.5 Effet de la vitesse de réaction sur la structure du cristal de tungstène

4.2.1.6 Effet des précurseurs sur la structure cristalline du tungstène

4.2.1.7 Effet des solvants sur la structure des cristaux de tungstène

4.2.2 Effet des stimuli externes sur la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune

4.2.2.1 Effet du rayonnement optique sur la structure des cristaux de tungstène

4.2.2.2 Effet du champ électrique sur la structure des cristaux de tungstène

4.2.2.3 Effet du champ magnétique sur la structure des cristaux de tungstène

4.3 La relation intrinsèque entre la structure et les propriétés des cristaux de tungstène

4.3.1 Relation entre la structure cristalline du tungstène et le niveau de structure électronique

4.3.1.1 Effet de la structure cristalline du tungstène sur le transport des électrons

4.3.1.2 Relation entre la structure de la bande de tungstène et la structure cristalline

4.3.2 La relation entre la structure du cristal de tungstène et le plan de transport des ions

4.3.2.1 Effet de la structure cristalline de tungstène sur la diffusion des ions

4.3.2.2 Effet du processus d'intercalation/extraction d'ions sur la stabilité structurelle du cristal de tungstène

4.3.3 Relation entre la structure cristalline du tungstène et les propriétés de surface

4.3.3.1 Effet de la structure cristalline du tungstène sur l'adsorption de surface

4.3.3.2 Relation entre la structure cristalline de tungstène et l'état électronique de surface

4.3.4 La relation entre la structure cristalline du tungstène et les propriétés mécaniques

4.3.5 La relation entre la structure cristalline du cristal de tungstène et les propriétés optiques

4.3.6 Relation entre la structure cristalline du tungstène et les propriétés catalytiques

4.4 Détermination expérimentale de la structure cristalline du tungstène

4.4.1 Principes de la technologie de diffraction des rayons X

4.4.2 Application de la technologie de diffraction des neutrons dans la détermination de la structure

Chapitre 5 Propriétés physiques et chimiques du trioxyde de tungstène jaune

5.1 Apparence et couleur du tungstène

5.2 Densité/densité du tungstène

5.3 Stabilité thermique du trioxyde de tungstène jaune

5.3.1 Point de fusion du trioxyde de tungstène jaune

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.3.2 Température de décomposition du tungstène
- 5.3.3 Coefficient de dilatation thermique du tungstène
- 5.4 Solubilité du trioxyde de tungstène jaune
- 5.5 Propriétés catalytiques du trioxyde de tungstène jaune
- 5.6 Surface spécifique du tungstène
- 5.7 Densité lâche du tungstène
- 5.8 Propriétés optiques du trioxyde de tungstène jaune
 - 5.8.1 Absorption de la lumière et propriétés photocatalytiques du tungstène
 - 5.8.2 Propriétés photochromiques du tungstène
- 5.9 Propriétés électriques du trioxyde de tungstène jaune
 - 5.9.1 Propriétés semi-conductrices du jaune de tungstène
 - 5.9.2 Propriétés électrochromes du tungstène
- 5.10 Propriétés thermiques du trioxyde de tungstène jaune
 - 5.10.1 Stabilité thermique du tungstène
 - 5.10.2 Propriétés de dilatation thermique du tungstène
- 5.11 Sensibilité au gaz du trioxyde de tungstène jaune
- 5.12 Réactions d'oxydoréduction jaune-tungstène
- 5.13 Réaction acide-base du trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 6 Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune

- 6.1 Méthodes traditionnelles de préparation du trioxyde de tungstène jaune
 - 6.1.1 La méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode de réaction en phase solide à haute température
 - 6.1.2 Méthode de préparation traditionnelle de la méthode jaune trioxyde-sol-gel
 - 6.1.3 Méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode hydrothermale
 - 6.1.4 La méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode du tungstate d'ammonium
 - 6.1.5 La méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode de décomposition de l'acide chlorhydrique du tungstate
 - 6.1.6 Méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode de décomposition thermique du paratungstate d'ammonium
- 6.2 Nouvelle méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune
 - 6.2.1 Nouvelle méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune - dépôt électrochimique
 - 6.2.2 Nouvelle méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode de dépôt en phase vapeur
 - 6.2.3 Une nouvelle méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode de matrice biologique

Chapitre 7 Équipement de production de trioxyde de tungstène jaune

- 7.1 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de réaction en phase solide à haute température
 - 7.1.1 Équipement de manutention des matières premières
 - 7.1.1.1 Concasseurs

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 7.1.1.2 Broyeurs à boulets
- 7.1.2 Équipement de moulage
 - 7.1.2.1 Presses à comprimés
- 7.1.3 Équipement de frittage à haute température
 - 7.1.3.1 Fours à haute température
 - 7.1.3.1.1 Systèmes de contrôle de la température
- 7.1.4 Équipement de contrôle de l'atmosphère
 - 7.1.4.1 Fours à atmosphère
 - 7.1.4.2 Systèmes d'alimentation en gaz
- 7.1.5 Équipement de refroidissement
 - 7.1.5.1 Dispositifs de refroidissement naturel
 - 7.1.5.2 Équipement de refroidissement forcé
- 7.1.6 Équipement de post-traitement
 - 7.1.6.1 Équipement de broyage
 - 7.1.6.2 Équipement de dépistage
- 7.2 L'équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode sol-gel
 - 7.2.1 Équipement de mélange
 - 7.2.1.1 Agitateurs mécaniques
 - 7.2.2 Équipement de chauffage
 - 7.2.2.1 Bain-marie thermostatique
 - 7.2.2.2 Fours
 - 7.2.3 Récipients de réaction
 - 7.2.3.1 Réacteurs
 - 7.2.4 Équipement de broyage
 - 7.2.4.1 Mortiers et pilons
 - 7.2.4.2 Broyeurs planétaires à boulets
 - 7.2.5 Équipement de filtration et de lavage
 - 7.2.5.1 Dispositif de filtration par aspiration
 - 7.2.5.2 Centrifugeuses
- 7.3 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt électrochimique
 - 7.3.1 Électrolyseurs
 - 7.3.2 Électrodes
 - 7.3.3 Alimentation électrique
 - 7.3.4 Configuration de l'électrolyte et équipement de stockage
 - 7.3.4.1 Équipement de mélange
 - 7.3.4.2 Conteneurs de stockage
 - 7.3.5 Appareils de chauffage et de refroidissement
 - 7.3.6 Équipement de filtration
 - 7.3.7 Équipement d'analyse et d'essai
- 7.4 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt physique en phase vapeur
 - 7.4.1 Équipement de source d'évaporation
 - 7.4.2 Systèmes de vide

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 7.4.3 Dispositifs de chauffage et de refroidissement du substrat
- 7.4.4 Équipement de surveillance de l'épaisseur du film
- 7.5 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt chimique en phase vapeur
 - 7.5.1 Chambres de réaction
 - 7.5.2 Systèmes d'alimentation en gaz
 - 7.5.3 Systèmes de chauffage
 - 7.5.4 Systèmes de vide
 - 7.5.5 Système de traitement des gaz d'échappement
- 7.6 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de la matrice biologique
 - 7.6.1 Récipients de réaction
 - 7.6.2 Équipement de chauffage
 - 7.6.3 Équipement de mélange
 - 7.6.4 Équipement de contrôle de la température
 - 7.6.5 Équipement de filtration
 - 7.6.6 Équipement de séchage
- 7.7 Équipement de caractérisation
 - 7.7.1 Diffractomètre à rayons X
 - 7.7.2 Microscopie électronique à balayage
 - 7.7.3 Microscopie électronique à transmission
 - 7.7.4 Spectrophotomètre UV-Vis

Chapitre 8 Recherche sur le principe de détection du trioxyde de tungstène jaune

- 8.1 Détection du tungstène - Spectroscopie
 - 8.1.1 Détection du trioxyde de tungstène jaune - analyse par spectroscopie de fluorescence X
 - 8.1.2 Détection du tungstène - Spectroscopie Raman
- 8.2 Détection du tungstène - Analyse électrochimique
 - 8.2.1 Détection du trioxyde de tungstène jaune - Volcanométrie
- 8.3 Autres méthodes de détection du trioxyde de tungstène jaune
 - 8.3.1 Détection du tungstène - Analyse thermogravimétrique

Chapitre 9 Domaines d'application du trioxyde de tungstène jaune

- 9.1 Application de trioxyde de tungstène jaune dans les produits à base de tungstène
 - 9.1.1 Application de trioxyde de tungstène jaune dans la préparation de la poudre de tungstène
 - 9.1.2 Application du trioxyde de tungstène jaune dans la production de fils de tungstène
 - 9.1.3 Application du trioxyde de tungstène jaune dans la fabrication de barres de tungstène
 - 9.1.4 Application du trioxyde de tungstène jaune dans un alliage de tungstène et de cuivre
 - 9.1.5 Application du trioxyde de tungstène jaune dans un alliage tungstène-nickel-fer
 - 9.1.6 Application de trioxyde de tungstène jaune dans du carbure cimenté
- 9.2 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de l'environnement
 - 9.2.1 Application du trioxyde de tungstène jaune dans la purification de l'air
 - 9.2.2 Application de trioxyde de tungstène jaune dans le traitement des eaux usées

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 9.3 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine des matériaux intelligents
 - 9.3.1 Application du trioxyde de tungstène jaune dans les dispositifs électrochromes
 - 9.3.2 Application du tungstène dans les capteurs de gaz
- 9.4 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de l'information électronique
 - 9.4.1 Application du tungstène dans les transistors à effet de champ
 - 9.4.2 Application du tungstène flavum dans les dispositifs de mémoire
- 9.5 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de la fabrication de machines
 - 9.5.1 Application du tungstène dans les revêtements d'outils
 - 9.5.2 Application du tungstène dans les pièces résistantes à l'usure
- 9.6 Le tungstène dans les applications biomédicales
 - 9.6.1 Application du tungstène dans les biocapteurs
 - 9.6.2 Application du trioxyde de tungstène jaune en thérapie photothermique
- 9.7 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de l'affichage optique
 - 9.7.1 Application du tungstène dans les écrans
- 9.8 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le support catalytique
 - 9.8.1 Application de trioxyde de tungstène jaune dans des catalyseurs supportés
- 9.9 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine des tissus ignifuges
 - 9.9.1 Application des tissus ignifuges au tungstène dans le domaine industriel
 - 9.9.2 Application des tissus ignifuges au tungstène dans la vie quotidienne
 - 9.9.3 Application de tissus ignifuges au tungstène dans les transports publics
- 9.10 Application du trioxyde de tungstène jaune dans les films agricoles
- 9.11 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de l'énergie
 - 9.11.1 Application du trioxyde de tungstène jaune dans les batteries lithium-ion
 - 9.11.2 Application du tungstène dans les supercondensateurs
 - 9.11.3 Application du trioxyde de tungstène jaune dans la séparation photocatalytique de l'eau en hydrogène

Chapitre 10 Sécurité et protection de l'environnement du trioxyde de tungstène jaune

- 10.1 Problèmes de sécurité du tungstène
- 10.2 Protection de l'environnement du trioxyde de tungstène jaune
- 10.3 Fiche de données de sécurité (FDS) pour le trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 11 Normes nationales et étrangères pour le trioxyde de tungstène jaune

- 11.1 Normes nationales chinoises
- 11.2 Normes internationales
- 11.3 Normes jaunes de trioxyde de tungstène en Europe, en Amérique et dans d'autres pays du monde

Chapitre 12 : Faits et chiffres sur le trioxyde de tungstène jaune

- 12.1 Quels sont les principaux faits du tungstène ?
- 12.2 Toutes les données relatives au tungstène (propriétés physico-chimiques, paramètres techniques de production et d'application)

Annexe : Glossaire multilingue des termes jaunes de trioxyde de tungstène (chinois, anglais, COPYRIGTH AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

japonais, coréen)

Références



www.chinatungsten.com



www.chinatungsten.com

.en.com

www.ch



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

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

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

2. product characteristics

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

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

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

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

4. Packaging and warranty

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

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

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 1 Introduction

En tant que matériau fonctionnel important, le trioxyde de tungstène (WO_3) a attiré beaucoup d'attention dans les domaines de la science des matériaux, de l'énergie, de l'environnement et de l'électronique en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques (par exemple, bande interdite 2,6-2,8 eV, densité 7,16 g/cm^3) et de divers scénarios d'application. Les propriétés uniques du jaune de tungstène, notamment l'électrochromie (variation de 70 % > de la transmission de la lumière), la photocatalyse (production d'hydrogène >1 $\text{mmol}/\text{h}\cdot\text{g}$), l'activité électrochimique (capacité spécifique >500 F/g) et la stabilité thermique (température de décomposition >1700 °C), le rendent idéal pour les matériaux intelligents, les dispositifs de stockage d'énergie et les catalyseurs. Ce chapitre expose systématiquement l'importance de la recherche et la valeur scientifique du trioxyde de tungstène jaune sous trois aspects : le contexte de la recherche, les objectifs de recherche et les innovations, et l'état de la recherche au pays et à l'étranger, qui jette les bases des chapitres suivants.

1.1 Contexte

En tant que membre important de la famille des composés de tungstène, le trioxyde de tungstène jaune est largement trouvé dans les minéraux de tungstate (tels que la scheelite, teneur en WO_3 >50), en poids %) et purifié par hydrométallurgie (rendement >95 %) ou par torréfaction à haute température (pureté >99,9 %). Les réserves mondiales de tungstène sont d'environ 3,5 millions de tonnes, principalement distribuées en Chine (représentant >50 %), en Russie et en Australie, avec une production annuelle d'environ 8 à 100 000 tonnes, dont le trioxyde de tungstène jaune occupe une position importante en tant que précurseur des produits à base de tungstène (poudre de tungstène, fil de tungstène) (taille du marché > 1 milliard de dollars par an). Ces dernières années, avec le développement des nanotechnologies, l'application des nanomatériaux jaune-tungstène (taille des particules 20-200 nm,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

surface spécifique $>50 \text{ m}^2/\text{g}$) dans les domaines de haute technologie s'est rapidement développée, tels que les fenêtres intelligentes (économie d'énergie $>20 \%$), les batteries lithium-ion (capacité $> 200 \text{ mAh/g}$) et la séparation photocatalytique de l'eau (taux d'utilisation de l'énergie solaire $>5 \%$).

Le contexte de recherche du jaune de tungstène est étroitement lié à la crise énergétique mondiale, à la pollution de l'environnement et à la demande de fabrication intelligente. Dans le secteur de l'énergie, l'énergie propre (par exemple, l'hydrogène, avec une croissance de la demande du marché $> 10 \%$ par an) et le stockage d'énergie efficace (par exemple, les supercondensateurs, la densité de puissance $>10 \text{ kW/kg}$) stimulent l'utilisation du tungstène dans la production d'hydrogène photocatalytique et les matériaux d'électrode. Dans le domaine de l'environnement, la dégradation photocatalytique (taux d'élimination de matière organique $> 90 \%$) et la détection de gaz (limite de détection $<0,1 \text{ ppm}$) du trioxyde de tungstène jaune apportent des solutions pour la purification de l'air et le traitement des eaux usées. Dans le domaine des matériaux intelligents, les propriétés électrochromes et sensibles aux gaz du tungstène soutiennent le développement d'écrans intelligents (temps de réponse <1 seconde) et de capteurs (sensibilité > 100). De plus, l'application du tungstène dans des domaines émergents tels que les tissus ignifuges (LOI $>30 \%$), les films agricoles (augmentation de la température $>2^\circ\text{C}$) et la biomédecine (taux de stérilisation photothermique $>99 \%$) a encore élargi son potentiel de marché (taux de croissance $>8 \%$ /an).

Cependant, la production et l'application du trioxyde de tungstène jaune présentent des défis, notamment une consommation d'énergie élevée (1 à 5 kWh/kg), un rejet de déchets ($W < 0,5 \text{ mg/L}$) et la sécurité des nanomatériaux (poussière $< 10 \text{ mg/m}^3$). Ces problèmes ont incité le monde académique et l'industrie à étudier la structure cristalline (monoclinique, hexagonale, etc.), les méthodes de préparation (méthode hydrothermale, dépôt en phase vapeur) et l'optimisation des performances (dopage pour augmenter la conductivité de $>30 \%$). Par conséquent, l'étude systématique des propriétés, la préparation et l'application du trioxyde de tungstène jaune n'est pas seulement d'une grande importance scientifique, mais a également une valeur pratique pour la promotion de la fabrication verte et du développement durable (objectif d'émission de carbone $< 0,1 \text{ kg/kg}$).

1.2 Objectifs de recherche et innovations

Le but de cette étude est d'explorer de manière exhaustive et systématique les propriétés de base, la technologie de préparation, les méthodes de détection et les applications multi-champs du trioxyde de tungstène jaune, et de fournir des orientations théoriques et des références pratiques pour sa recherche scientifique et son industrialisation. Les objectifs spécifiques de la recherche comprennent les aspects suivants : d'une part, élucider la relation interne entre les propriétés physico-chimiques (bande interdite, densité, solubilité) et la structure cristalline (monoclinique et hexagonale) du trioxyde de tungstène jaune, et révéler la relation structure-propriété (transport d'électrons, diffusion d'ions). Dans un second temps, les méthodes de préparation traditionnelles (méthode en phase solide à haute température, méthode sol-gel) et nouvelles (dépôt électrochimique, méthode de matrice biologique) du trioxyde de tungstène jaune ont été mises au point, ainsi que les paramètres du procédé (consommation d'énergie $< 1 \text{ kWh/kg}$, rendement $>95 \%$). Troisièmement, le potentiel d'application du tungstène dans les domaines des produits à base de tungstène (dureté au carbure $> 90 \text{ HRA}$), de l'énergie (capacité de la batterie $> 200 \text{ mAh/g}$), de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

l'environnement (taux de dégradation >90 %) et des matériaux intelligents (efficacité de coloration > 50 cm²/C) a été analysé, et des stratégies d'amélioration des performances (dopage et compounding) ont été proposées. Enfin, l'innocuité (DL50>2000 mg/kg) et l'impact environnemental (déchets W<0,1 mg/L) du trioxyde de tungstène jaune ont été évalués, et des propositions de production verte et de normalisation (taux de conformité > 95 %) ont été avancées.

Les innovations de cette étude comprennent :

1. **Analyse du système de corrélation structure-performance** : diffraction des rayons X (DRX, précision angulaire $\pm 0,01^\circ$) et calculs de premiers principes (précision $\pm 0,1$ eV) pour révéler l'influence de la structure cristalline de tungstène (monoclinique et hexagonale) sur la bande électronique (bande interdite 2,6-2,8 eV), le transport des ions (coefficient de diffusion $> 10^{-12}$ cm²/s) et la performance catalytique (TOF > 10 s⁻¹) pour combler les nano-WO₃ Lacunes dans les études de caractérisation (couverture de la littérature < 50 %).
2. **Optimisation du nouveau procédé de préparation** : La méthode de la matrice biologique (coût < 50 USD/kg) et la méthode hydrothermale à basse température (<150°C) ont été proposées pour réaliser une synthèse efficace des nano-WO₃ (taille des particules <50 nm, rendement >90 %), réduire la consommation d'énergie (<0,5 kWh/kg) et améliorer la contrôlabilité morphologique (écart <5 %).
3. **Recherche intégrée sur des applications interdomaines** : Pour la première fois, les données d'application du trioxyde de tungstène jaune dans des domaines émergents tels que les tissus ignifuges (LOI >30 %), les films agricoles (absorption proche infrarouge >80 %) et biomédicaux (efficacité photothermique >40 %), et les stratégies composites (telles que WO₃/graphène) ont été proposées pour améliorer les performances (20 à 30 %).
4. **Évaluation complète de la sécurité et de la protection de l'environnement** : Combiné aux normes de sécurité et de protection de l'environnement (GB 25466-2010), l'impact environnemental de la production de trioxyde de tungstène jaune (CO₂ <0,5 kg/kg, émissions de <0,05 mg/L) a été quantifié, et des solutions de recyclage des déchets (>85 %) et de procédés verts ont été proposées pour contribuer au développement durable (potentiel de marché > 2 milliards de dollars par an).

1.3 État de la recherche au pays et à l'étranger

Situation actuelle de la recherche nationale

La Chine est le plus grand producteur mondial de tungstène et ses recherches se concentrent sur les produits à base de tungstène, l'énergie et l'environnement. L'Université des sciences et technologies de Pékin et l'Université Central South ont progressé dans la purification du trioxyde de tungstène jaune (pureté > 99,95 %) et la préparation de poudre de tungstène (taille des particules de 0,5 à 5 μm), l'optimisation de l'hydrométallurgie (rendement > 95 %) et le processus de réduction (consommation de H₂ < 10 L/g). L'Université Tsinghua et l'Académie chinoise des sciences ont pris la tête de la préparation (hydrothermale, taille des particules 20-200 nm) et de l'application (taux de dégradation photocatalytique >90 %) des nano-WO₃, et ont développé des technologies de dopage (par exemple, N,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ti, qui améliorent la réponse à la lumière visible > 30 %).

Dans le domaine de l'énergie, l'Université du Zhejiang a étudié l'application du WO₃ dans les batteries au lithium (capacité > 200 mAh/g) et les supercondensateurs (capacité spécifique > 500 F/g), et a proposé des électrodes composites (WO₃). /C, 1000 cycles >). Dans le domaine de l'environnement, l'Université Fudan a développé un capteur basé sur WO₃ (limite de détection NO₂ < 0,1 ppm) pour la surveillance de la qualité de l'air (sensibilité > 100). Cependant, l'analyse de la corrélation entre la structure cristalline et les performances du tungstène dans les études domestiques est insuffisante (la littérature fait état de <30 %), les nouvelles méthodes de préparation (telles que la méthode des matrices biologiques) sont encore au stade du laboratoire (échelle < 1 kg/lot), et le processus de protection de l'environnement (consommation d'énergie < 1 kWh/kg) doit être percé.

Situation actuelle de la recherche à l'étranger

La recherche étrangère se concentre sur les États-Unis, l'Union européenne et le Japon, en se concentrant sur les nanopropriétés et les applications haut de gamme du trioxyde de tungstène jaune. Le Massachusetts Institute of Technology (MIT) est un leader dans le domaine des appareils électrochromes WO₃ (efficacité de coloration > 50 cm²/C) et a développé des fenêtres intelligentes flexibles (changement de transmission de la lumière > 70 % et une durée de vie de > 5000 cycles). L'Union européenne (par exemple, l'Institut Max Planck en Allemagne) a progressé dans la production d'hydrogène photocatalytique (production d'hydrogène > 1 mmol/h·g) et la dégradation organique (efficacité >90 %), par dopage et hétérojonction (WO₃/TiO₂).) pour augmenter le rendement quantique (>5 %). L'Université de Tokyo, au Japon, a étudié l'application de WO₃ dans les capteurs de gaz (limite de détection NH₃ < 0,1 ppm) et les transistors à effet de champ (mobilité > 10 cm²/V·s) afin d'optimiser la préparation des couches minces (dépôt en phase vapeur, épaisseur 10-100 nm). L'Université nationale de Séoul en Corée du Sud a exploré le potentiel de l'OH₃ en biomédecine (taux de stérilisation photothermique >99 %) et en tissus ignifuges (LOI>30 %), en développant des revêtements nanocomposites (10 à 100 μm d'épaisseur). Les avantages de la recherche étrangère sont la caractérisation de haute précision (DRX, TEM, résolution < 0,1 nm) et la simulation théorique (DFT, erreur < 0,1 eV), mais l'échelle de production est petite (< 1000 tonnes/an) et le coût est élevé (> 100 USD/kg), ce qui limite l'industrialisation.

Comparaison et insuffisances de la recherche nationale et étrangère

Des études nationales et étrangères ont porté attention à la nanoisation (taille des particules < 200 nm) et à la fonctionnalisation (amélioration des performances >20 %) du trioxyde de tungstène jaune, mais il existe des différences. La Chine a l'avantage d'une échelle de production (> 80 % de la production mondiale) et de processus à faible coût (<50 \$ US/kg), mais la recherche fondamentale (p. ex., lien structure-performance) est faible (500 articles/an de littérature<). Les pays étrangers sont en tête dans les applications haut de gamme (matériaux intelligents, biomédecine) et la modélisation théorique (précision de simulation± 0,05 eV), mais manquent de capacités de production à grande échelle (<20 %). Parmi les lacunes courantes, citons l'absence de données standardisées pour les nano-WO₃ (écart > 10 %), le retard dans l'industrialisation des nouvelles méthodes de préparation (taux de conversion <10 %), et l'absence d'évaluation de l'impact sur l'environnement (30 % pour <l'étude des déchets liquides W<0,05 mg/L). En

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

outre, il existe peu d'études systématiques sur le trioxyde de tungstène jaune dans les domaines émergents (tels que les films agricoles et les tissus ignifuges) (la littérature représente <10 %), qui doivent être encore développés.

Perspectives de recherche

Les recherches futures sur le trioxyde de tungstène jaune devraient se concentrer sur les orientations suivantes : 1) le développement de technologies de préparation à basse énergie (<0,5 kWh/kg), telles que la méthode des matrices biologiques et la méthode hydrothermale à basse température (<150°C) ; 2) approfondissement de l'association structure-performance, combinant calculs à haut débit (>1000 groupes/jour) et caractérisation in-situ (résolution temporelle <1 ms) ; 3) Développer les applications émergentes, telles que les tissus ignifuges (LOI > 32 %), les films agricoles (transmission de la lumière > 85 %) et les biocapteurs (sensibilité > 100) ; 4) Mettre en place un système de production vert pour réduire les émissions de carbone (< 0,1 kg/kg) et les émissions de déchets (W < 0,01 mg/L) ; 5) Formuler des normes internationales pour le trioxyde de tungstène jaune (pureté > 99,95 %, écart de taille des particules < 5 %) afin d'améliorer la compétitivité mondiale.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 2 Informations de base sur le trioxyde de tungstène jaune

2.1 Définition du trioxyde de tungstène jaune

Le trioxyde de tungstène jaune est un composé inorganique composé de tungstène et d'oxygène, et sa formule chimique est WO_3 . En tant que l'un des oxydes de tungstène, le tungstène occupe une position importante dans l'industrie et la recherche scientifique, et est largement utilisé en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques. Le jaune de tungstène tire son nom de son apparence, qui se présente généralement sous la forme d'une poudre cristalline jaune clair ou vert jaunâtre, une caractéristique de couleur étroitement liée à l'état d'oxydation et à la structure cristalline du tungstène. Dans la norme nationale (GB/T 3457-1998), le tungstène est clairement défini comme suit : Trioxycde de tungstène pour le distinguer des autres formes d'oxyde de tungstène, telles que l'oxyde de tungstène bleu ou l'oxyde de tungstène violet.

D'un point de vue chimique, l'élément tungstène dans le trioxyde de tungstène jaune est dans l'état d'oxydation +6, qui est l'un des états d'oxydation les plus courants du tungstène. La formule moléculaire WO_3 indique que chaque atome de tungstène est combiné à trois atomes d'oxygène pour former une structure chimique stable. La structure cristalline du tungstène varie avec la température et est généralement monoclinique à température ambiante, et se transforme en un système cristallin tétragonal à des températures élevées (par exemple, au-dessus de 740 °C). Cette diversité de structures cristallines confère au tungstène ses propriétés uniques dans différentes conditions, telles que le changement de couleur du jaune à l'orange à haute température, puis le retour à sa forme d'origine lorsqu'il est refroidi. Le trioxyde de tungstène jaune a une densité relative de 7,16, un point de fusion allant jusqu'à 1473 °C et un point d'ébullition de plus de 1750 °C, ce qui montre son excellente stabilité thermique.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En tant qu'oxyde de métal de transition, le trioxyde de tungstène jaune existe non seulement sous forme d'hydrates dans la nature (tels que les minéraux d'acide tungstique dans le minerai de tungstène), mais peut également être préparé par synthèse artificielle. Industriellement, le tungstène est généralement calciné Le paratungstate d'ammonium ou l'acide tungstique. Les isoprécurseurs sont préparés par décomposition à une température spécifique. Ce processus implique des réactions chimiques complexes, telles que la libération d'ammoniac et de vapeur d'eau lorsque le paratungstate d'ammonium est chauffé à plus de 400 °C, ce qui entraîne la formation de trioxyde de tungstène jaune. Les différences dans les conditions de préparation (par exemple, la température, l'atmosphère) peuvent affecter considérablement la taille des particules, la forme cristalline et la pureté du tungstène.

Dans les applications industrielles, le tungstène est un intermédiaire important dans la production de poudre de tungstène métallique, de carbure de tungstène et d'alliage de tungstène. Il joue un rôle clé dans le domaine de la métallurgie des poudres, par exemple dans la fabrication d'outils de coupe en carbure, de matériaux résistants à l'usure à haute température, etc. En outre, le tungstène est également utilisé dans la photocatalyse, les matériaux électrochromes et les capteurs de gaz en raison de ses propriétés optiques et électriques. Par exemple, les propriétés semi-conductrices du trioxyde de tungstène jaune lui donnent un potentiel de séparation photocatalytique de l'eau pour produire de l'hydrogène, tandis que sa riche couleur jaune en fait également un pigment utilisé dans les industries de la céramique et de la peinture.

D'un point de vue historique, l'étude du trioxyde de tungstène jaune est étroitement liée au développement de la chimie du tungstène. Dès 1841, le chimiste Robert Oxland a proposé pour la première fois la préparation du trioxyde de tungstène, et est donc considéré comme le fondateur de la chimie systématique du tungstène. Depuis lors, les propriétés et les applications du tungstène ont été davantage explorées, en particulier après l'essor de la nanotechnologie moderne, et le tungstène à l'échelle nanométrique a attiré beaucoup d'attention en raison de sa surface spécifique élevée et de son excellente activité chimique. Par exemple, le trioxyde de tungstène nano-jaune (taille de particule d'environ 50 nm) est devenu un point chaud de la recherche dans le domaine des véhicules à énergie nouvelle parce qu'il présente une capacité spécifique théorique élevée et une bonne stabilité de cycle dans les matériaux d'anode des batteries lithium-ion.

La définition du trioxyde de tungstène jaune ne se limite pas à sa composition chimique et à sa forme physique, mais englobe également son rôle dans la nature et l'industrie. En tant qu'élément important de la chaîne industrielle du tungstène, le trioxyde de tungstène jaune joue un rôle de pont dans le processus de transformation du raffinage du minerai de tungstène aux produits finis. Sa stabilité le rend difficile à décomposer à l'air, mais il se dissout pour former des ions tungstate (WO_4^{2-}) dans des conditions alcalines, une propriété qui facilite le traitement chimique ultérieur. De plus, la disposition de l'octaèdre WO_6 dans la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune détermine ses propriétés optiques et électriques, ce qui le rend également important dans la recherche fondamentale.

En général, en tant que substance chimique multifonctionnelle, la définition du trioxyde de tungstène jaune ne se limite pas à la simple formule moléculaire « WO_3 », mais comprend sa forme physique, ses propriétés chimiques, sa structure cristalline et un large éventail de valeurs d'application. Des matières premières industrielles aux matériaux de haute technologie, l'importance du tungstène est devenue de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

plus en plus importante avec les progrès technologiques. Qu'il s'agisse d'un précurseur de produits en tungstène ou d'applications innovantes dans le domaine des nouvelles énergies, le tungstène a une identité unique dans la science des matériaux.

2.2 La forme et la distribution du tungstène à l'heure actuelle

Le trioxyde de tungstène jaune, également connu sous le nom de trioxyde de tungstène jaune, existe sous diverses formes dans la nature et l'environnement artificiel, et sa distribution est étroitement liée aux propriétés géochimiques du tungstène et à la production industrielle. En tant que forme de trioxyde de tungstène (WO_3), le trioxyde de tungstène jaune se présente principalement sous forme de minéraux dans la nature, tandis que dans l'industrie, il est préparé et appliqué sous forme de poudres ou de cristaux. Ce qui suit est une discussion détaillée des formes de présence du trioxyde de tungstène jaune et de sa distribution dans la nature et les activités humaines.

L'arôme de tungstène existe sous la forme

Le tungstène n'existe pas directement dans la nature sous forme de WO_3 pur, mais sous forme d'hydrates ou de minéraux complexes. La forme naturelle la plus courante est les minéraux de tungstate, tels que la pierre de tungstène ($WO_3 \cdot H_2O$), pierre de tungstène à l'eau ($WO_3 \cdot 2H_2O$) et ainsi de suite. Ces minéraux sont des minéraux de tungstène secondaires qui se forment généralement dans la zone d'oxyde des gisements de tungstène et sont le produit de l'altération de minerais de tungstène primaires tels que la wolframite et la scheelite. La pierre de tungstène est de couleur jaune ou jaune-vert et similaire à la forme artificielle du trioxyde de tungstène jaune, tandis que la pierre de tungstène est légèrement différente en raison de sa teneur en eau plus élevée. La structure cristalline de ces minéraux est basée sur l'octaèdre WO_6 , mais présente une certaine complexité due à l'incorporation de molécules d'eau.

Dans la synthèse artificielle, le tungstène est généralement présent sous la forme d'une poudre cristalline jaune clair, et la taille de ses particules et sa forme cristalline varient en fonction du processus de préparation. Par exemple, le trioxyde de tungstène jaune préparé par calcination du paratungstate d'ammonium est généralement un système cristallin monoclinique, et la forme orthorhombique WO_3 peut être obtenue lorsqu'elle est calcinée à des températures élevées (par exemple, environ $700^\circ C$). Les changements dans la forme cristalline affectent non seulement la couleur et la densité du trioxyde de tungstène jaune, mais modifient également ses propriétés physiques, telles que la solubilité et l'activité catalytique. De plus, le trioxyde de tungstène jaune à l'échelle nanométrique est un point chaud de la recherche ces dernières années, et sa taille de particule peut être aussi petite que des dizaines de nanomètres, avec une surface spécifique et une réactivité plus élevées, et est souvent utilisé dans les domaines de haute technologie.

La stabilité chimique du trioxyde de tungstène jaune le rend moins susceptible de réagir avec d'autres substances à température ambiante, mais il peut être converti en d'autres formes d'oxyde de tungstène dans certaines conditions, telles que des températures élevées ou des atmosphères réductrices. Par exemple, lorsqu'il est chauffé dans une atmosphère d'hydrogène, le trioxyde de tungstène jaune peut être réduit en oxyde de tungstène bleu ($W_{20}O_{58}$) ou en oxyde de tungstène violet ($W_{18}O_{49}$), qui contiennent

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

moins d'oxygène que le WO_3 et sont un type d'oxyde de tungstène vide d'oxygène. Ce processus de conversion reflète le polymorphisme du tungstène et fournit également une sélection variée de matières premières pour la production industrielle.

Distribution de l'arôme de tungstène

Dans la nature, la distribution des minéraux liés au tungstène est étroitement liée à l'emplacement géographique des gisements de tungstène. Le tungstène est un élément moins abondant dans la croûte terrestre, avec une abondance moyenne d'environ 1,3 ppm, et est principalement stocké dans le granit ou les pegmatites sous forme de wolframite ($FeMnWO_4$) et de scheelite ($CaWO_4$). L'oxydation de ces minéraux primaires peut entraîner la formation de minéraux secondaires contenant du trioxyde de tungstène jaune. Les principaux minéraux de tungstène au monde comprennent la Chine, la Russie, le Canada, l'Australie et la Bolivie, dont la Chine est le plus grand producteur mondial de tungstène, représentant plus de 50 % des réserves mondiales. Le minerai de tungstène en Chine est principalement distribué dans le Hunan, le Jiangxi, le Guangdong et d'autres endroits, tels que le gisement de kaki Zhuyuan dans le Hunan et le gisement de Dajishan dans le Jiangxi, qui peuvent également être des sources potentielles de minéraux liés au trioxyde de tungstène jaune.

Dans le secteur industriel, la distribution du jaune de tungstène dépend de la chaîne de production des produits en tungstène. En tant qu'intermédiaire, le jaune de tungstène est principalement produit et utilisé dans les fonderies de tungstène et les entreprises de métallurgie des poudres. La conversion du concentré de tungstène en trioxyde de tungstène jaune implique généralement des étapes telles que l'hydrolyse alcaline, la neutralisation et la calcination. Par exemple, le concentré de tungstène est traité avec de l'hydroxyde de sodium pour produire une solution de tungstate de sodium, qui est ensuite acidifiée pour former un précipité d'acide tungstique, et enfin une décomposition pyrolytique en trioxyde de tungstène jaune. Ce processus est particulièrement courant parmi les entreprises de traitement du tungstène en Chine, telles que les grandes entreprises telles que Hunan Zhuzhou Cemented Carbide Group et Xiamen Tungsten Industry.

2.3 Trioxyde de tungstène jaune et oxyde de tungstène vide d'oxygène/oxyde de tungstène défectueux

Le trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO_3) en tant qu'oxyde de tungstène typique, est utilisé en combinaison avec de l'oxyde de tungstène vide d'oxygène ou de l'oxyde de tungstène défectueux (tel que l'oxyde de tungstène bleu et l'[oxyde de tungstène violet](#)). Il existe une connexion et une distinction étroites. Les propriétés et les applications de ces composés varient en fonction de la teneur en oxygène, de la structure cristalline et des états de défaut. Cette section aborde en détail la relation entre le trioxyde de tungstène jaune et l'oxyde de tungstène vide d'oxygène, y compris leur composition chimique, leurs caractéristiques structurelles, leurs méthodes de préparation et leurs différences d'application.

Propriétés de base du tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La formule moléculaire du trioxyde de tungstène jaune est WO_3 et l'indice d'oxygène est de 3, indiquant que le tungstène est dans l'état d'oxydation +6. Sa structure cristalline est principalement composée d'octaèdres WO_6 à travers des connexions coangulaires ou colatérales, qui est monoclinique à température ambiante et peut être transformée en système cristallin orthorhombique ou tétragonal à haute température. La couleur du tungstène est généralement jaune clair, ce qui est dû aux propriétés d'absorption optique dues à la coordination de la saturation des atomes d'oxygène dans sa structure électronique. En tant que semi-conducteur de type n, le tungstène a une bande interdite d'environ 2,6 à 2,8 eV, ce qui le rend potentiel dans la photocatalyse, l'électrochromie et d'autres domaines. Le trioxyde de tungstène jaune a une stabilité chimique élevée et n'est pas facile à décomposer à l'air, mais il peut changer dans des conditions réductrices.

Définition et types d'oxyde de tungstène vide d'oxygène

L'oxyde de tungstène vide d'oxygène fait référence à l'oxyde de tungstène avec des atomes d'oxygène manquants dans le réseau cristallin, généralement sous forme de composés non stœchiométriques, tels que l'oxyde de tungstène bleu ($W_{20}O_{58}$, indice d'oxygène d'environ 2,9) et l'oxyde de tungstène violet ($W_{18}O_{49}$, indice d'oxygène d'environ 2,72). Ces composés sont également connus sous le nom d'oxyde de tungstène défectueux en raison de la présence de lacunes d'oxygène dans leur structure cristalline, entraînant un état d'oxydation du tungstène entre +5 et +6. La présence de lacunes d'oxygène modifie la structure électronique du matériau et augmente la concentration d'électrons libres, ce qui améliore considérablement sa conductivité et son activité chimique.

- **Oxyde de tungstène bleu** : la formule moléculaire est $W_{20}O_{58}$, bleu foncé ou bleu-noir. La distribution des lacunes d'oxygène dans la structure cristalline est relativement uniforme, ce qui est généralement préparé par réduction partielle du trioxyde de tungstène jaune dans une atmosphère faiblement réductrice (comme l'hydrogène). La morphologie des particules de l'oxyde de tungstène bleu hérite des caractéristiques de la matière première, mais la structure interne est plus lâche.
- **Oxyde de tungstène violet** : la formule moléculaire est $W_{18}O_{49}$, qui est violette et finement broyée. Sa structure cristalline est dominée par des grains en forme d'aiguilles ou de bâtonnets, riches en fissures et en lacunes d'oxygène. Cette structure lui permet de présenter d'excellentes performances dans les réactions de réduction, par exemple en étant adaptée à la production de poudre de tungstène à grain fin.

Différences chimiques et structurelles entre le tungstène et l'oxyde de tungstène vide d'oxygène

Les principales différences sont la teneur en oxygène et les défauts cristallins. Dans la structure WO_3 du trioxyde de tungstène jaune, les atomes d'oxygène sont complètement saturés et le réseau cristallin est régulier, tandis que l'oxyde de tungstène à vide d'oxygène forme un état défectueux en raison de l'absence d'atomes d'oxygène. Ces lacunes d'oxygène sont non seulement imparfaites sur le plan structurel, mais elles confèrent également au matériau des propriétés physicochimiques uniques. Par exemple, la présence de lacunes d'oxygène réduit la bande interdite du matériau, ce qui rend l'oxyde de tungstène bleu et violet plus foncé et plus conducteur. De plus, les lacunes d'oxygène agissent comme des donneurs d'électrons,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ce qui rend ces matériaux plus actifs dans les réactions catalytiques.

En termes de structure cristalline, l'octaèdre WO_6 du trioxyde de tungstène jaune est étroitement disposé, tandis que l'oxyde de tungstène bleu et violet est déformé ou brisé de la manière dont l'octaèdre est connecté en raison de la perte d'oxygène. Par exemple, la structure en forme d'aiguille et les fissures internes de l'oxyde de tungstène violet lui permettent d'avoir une plus grande surface spécifique, ce qui facilite la pénétration des molécules de gaz et la diffusion des réactifs. Cette différence structurelle affecte directement le comportement des deux dans le processus de réduction industrielle : la réaction de réduction du trioxyde de tungstène jaune commence principalement à partir de la surface, tandis que l'oxyde de tungstène violet peut réagir à l'intérieur et à la surface en même temps en raison de la présence de fissures.

Relation de préparation et de transformation entre le trioxyde de tungstène jaune et l'oxyde de tungstène vide d'oxygène

Le Yellowschet est un précurseur de l'oxyde de tungstène vide d'oxygène, et les deux peuvent être convertis l'un en l'autre en contrôlant les conditions de réaction. Industriellement, le trioxyde de tungstène jaune est produit par calcination du paratungstate d'ammonium ou de l'acide tungstique, tandis que l'oxyde de tungstène vide d'oxygène doit être traité sous atmosphère réductrice :

- **Tungstène à oxyde de tungstène bleu** : Dans une atmosphère d'hydrogène de 300 à 600 °C, le tungstène perd une partie de ses atomes d'oxygène pour former $W_{20}O_{58}$. L'indice d'oxygène diminue progressivement avec l'augmentation de la température et l'augmentation de la réductibilité.
- **Du tungstène à l'oxyde de tungstène violet** : Dans des conditions réductrices plus fortes (par exemple, une pression partielle d'oxygène plus faible), le tungstène peut être converti en $W_{18}O_{49}$. La morphologie unique de l'oxyde de tungstène violet est liée à la perte rapide d'oxygène et à la reconstitution des cristaux lors de sa préparation.

Ce processus de conversion reflète le polymorphisme de l'oxyde de tungstène et offre également une flexibilité pour la production industrielle. Par exemple, l'oxyde de tungstène violet est souvent utilisé dans la préparation de poudre de tungstène ultrafine en raison de sa grande réactivité, tandis que le trioxyde de tungstène jaune est plus approprié comme intermédiaire stable.

Comparaison de l'application du jaune de tungstène et de l'oxyde de tungstène vacant à l'oxygène

Le trioxyde de tungstène jaune et l'oxyde de tungstène oxy-vacant ont leur propre accent. En raison de sa stabilité, le tungstène est largement utilisé dans la métallurgie des poudres (par exemple, la production d'alliages de tungstène), les photocatalyseurs et les pigments. Le trioxyde de tungstène nano jaune présente une capacité spécifique élevée et une stabilité chimique dans les matériaux d'anode de batterie au lithium, ce qui convient à la recherche sur le stockage de l'énergie. L'oxyde de tungstène vide d'oxygène est plus adapté à des scénarios spécifiques en raison de sa forte activité apportée par des états de défaut :

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- L'oxyde de tungstène bleu est couramment utilisé dans la production de poudre de tungstène et de catalyseurs en raison de sa grande réductibilité.
- L'oxyde de tungstène violet présente des avantages dans la préparation de poudre de tungstène à grain fin et de capteurs de gaz en raison de sa structure unique.

2.3.1 Trioxyde de tungstène jaune et oxyde de tungstène bleu

Le trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO_3) et le tungstène bleu (oxyde de tungstène bleu, généralement exprimé en $W_{20}O_{58}$) sont deux formes importantes de la famille de l'oxyde de tungstène, et il existe des différences significatives dans la composition chimique, la structure cristalline, les méthodes de préparation et les domaines d'application. En tant que substance clé de la chaîne industrielle du tungstène, la relation entre le trioxyde de tungstène jaune et le tungstène bleu reflète non seulement le polymorphisme de l'oxyde de tungstène, mais reflète également ses différents rôles dans l'industrie et la recherche scientifique. Voici une comparaison détaillée des deux aspects.

Composition chimique et état d'oxydation du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène bleu

La formule chimique du trioxyde de tungstène jaune est WO_3 , où le tungstène est dans l'état d'oxydation +6 et l'indice d'oxygène est de 3, indiquant que son atome d'oxygène est complètement saturé. La formule chimique de l'oxyde de tungstène bleu est généralement écrite $W_{20}O_{58}$ et a un indice d'oxygène d'environ 2,9, ce qui signifie que l'état d'oxydation moyen du tungstène est légèrement inférieur à +6. Cette différence provient des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin bleu-tungstène, c'est-à-dire l'absence partielle d'atomes d'oxygène, ce qui entraîne une structure avec des rapports non stœchiométriques. La présence de lacunes d'oxygène donne au tungstène bleu une concentration d'électrons et une conductivité plus élevées, tandis que le trioxyde de tungstène jaune présente une forte stabilité chimique en raison de la saturation en oxygène.

Structure cristalline et propriétés physiques du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène bleu

Le tungstène est un système cristallin monoclinique à température ambiante, qui est formé par une structure en réseau régulière formée par l'octaèdre WO_6 par connexion coangulaire ou colatérale, sa couleur est jaune clair ou jaune-vert et la bande interdite est d'environ 2,6-2,8 eV, ce qui appartient aux semi-conducteurs de type n. La structure cristalline du tungstène bleu est légèrement déformée en raison des lacunes d'oxygène, et est toujours basée sur l'octaèdre WO_6 , mais la perte de certains atomes d'oxygène entraîne une augmentation des défauts du réseau. Le tungstène bleu a une couleur bleu foncé ou bleu-noir, et la bande interdite est légèrement inférieure à celle du trioxyde de tungstène jaune (environ 2,4-2,6 eV), et le changement de couleur est dû au décalage vers le rouge du spectre d'absorption de transition d'électrons causé par les lacunes d'oxygène. De plus, la densité du tungstène bleu (environ 7,1 g/cm³) est légèrement inférieure à celle du trioxyde de tungstène jaune (7,16 g/cm³), et la morphologie des particules est plus lâche.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène bleu

Le trioxyde de tungstène jaune est généralement du paratungstate d'ammonium calciné ou de l'acide tungstique dans une atmosphère oxydante à 400-600 °C, par exemple le paratungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \rightarrow \text{WO}_3 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. Le tungstène bleu est partiellement réduit à partir du trioxyde de tungstène jaune dans des conditions de faible réduction (telles qu'une atmosphère d'hydrogène, 300-500 °C) : $\text{WO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{W}_{20}\text{O}_{58} + \text{H}_2\text{O}$. Dans la préparation du tungstène bleu, la température, la concentration d'hydrogène et le temps de réaction doivent être contrôlés avec précision pour éviter une sur-réduction pour former du tungstène métallique ou de l'oxyde de tungstène violet. Dans l'industrie, le tungstène bleu est souvent utilisé comme intermédiaire dans la production de poudre de tungstène, car sa propriété réductrice est meilleure que celle du trioxyde de tungstène jaune.

Relation de conversion entre le trioxyde de tungstène jaune et l'oxyde de tungstène bleu

Le tungstène est un précurseur du tungstène bleu, et la conversion entre les deux reflète l'équilibre dynamique redox-réduction de l'oxyde de tungstène. En ajustant les conditions de réduction (par exemple, la pression partielle et la température de l'hydrogène), le tungstène peut progressivement perdre des atomes d'oxygène pour former du tungstène bleu. Ce processus n'est pas seulement courant dans la production industrielle, mais fournit également une base expérimentale pour étudier l'effet des lacunes d'oxygène sur les propriétés des matériaux. Par exemple, la couleur bleu foncé du tungstène bleu sert d'indicateur visuel du degré de réduction, tandis que la couleur jaune du tungstène indique qu'il est dans un état complètement oxydé.

2.3.2 Tungstène et oxyde de tungstène violet

Le tungstène (WO_3) et le tungstène violet (oxyde de tungstène violet, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) sont deux composés typiques de l'oxyde de tungstène, et leur composition chimique, leurs caractéristiques structurales et leurs scénarios d'application sont considérablement différents. En raison de sa structure unique en forme d'aiguille et de sa grande réactivité, le tungstène violet a montré de meilleures performances que le trioxyde de tungstène jaune dans des domaines spécifiques. Les similitudes et les différences entre les deux sont discutées en détail ci-dessous.

Composition chimique et état d'oxydation du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène violet

La formule chimique du trioxyde de tungstène jaune est WO_3 , le tungstène est dans un état d'oxydation de +6, l'indice d'oxygène est de 3 et il n'y a pas de vide anaérobie dans la structure. La formule chimique du tungstène violet est $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ et l'indice d'oxygène est d'environ 2,72, ce qui indique que sa teneur en oxygène est plus faible que celle du tungstène bleu, et que l'état d'oxydation moyen du tungstène est compris entre +5 et +6. Le nombre de lacunes d'oxygène dans le tungstène violet est plus élevé que celui du tungstène bleu, et cette structure d'état défectueuse lui confère une conductivité électronique et une activité chimique plus élevées. La couleur violette du tungstène est due à la forte bande d'absorption

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

causée par les lacunes d'oxygène, qui contraste fortement avec la couleur jaune clair du tungstène.

Structure cristalline et propriétés physiques du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène violet

La structure monoclinique du tungstène est composée d'octaèdres WO_6 réguliers avec des particules généralement sous forme de blocs ou de poudres. Le tungstène violet a une morphologie cristalline unique en forme d'aiguille ou de bâtonnet, avec un grand nombre de fissures et de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin. Cette structure rend sa surface spécifique bien supérieure à celle du trioxyde de tungstène jaune, ce qui est propice à l'adsorption et à la diffusion des molécules réactives. Le tungstène violet a une bande interdite d'environ 2,2 à 2,4 eV, ce qui est inférieur à celui du trioxyde de tungstène jaune (2,6 à 2,8 eV), et a une plage d'absorption optique plus large et une couleur violet foncé. La densité du tungstène violet est d'environ 7,0 g / cm^3 , ce qui est légèrement inférieur à celui du trioxyde de tungstène jaune, et la stabilité thermique est également médiocre, et il est facile d'être encore réduit à haute température.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène violet

Le tungstène est une préparation de métatungstate d'ammonium calciné ou d'acide tungstique, le processus est mature et le produit est stable. Le tungstène violet doit être converti à partir du trioxyde de tungstène jaune dans des conditions de réduction plus fortes, telles que $WO_3 + H_2$ (pression partielle de faible teneur en oxygène, 400-600°C) $\rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$. La structure en forme d'aiguille du tungstène est liée à sa perte rapide d'oxygène et à sa reconstitution cristalline, et l'atmosphère et la température doivent être contrôlées pendant le processus de préparation pour éviter la formation d'autres phases. Industriellement, le tungstène violet est souvent préparé directement à partir de la décomposition thermique du paratungstate d'ammonium dans des conditions spécifiques, car il convient à la production de poudre de tungstène ultrafine.

Comparaison des performances et de l'application du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène violet

Le tungstène est largement utilisé dans la photocatalyse, les pigments et la métallurgie des poudres en raison de sa stabilité, tandis que la forte activité du tungstène le rend avantageux dans la préparation de poudre de tungstène à grain fin. La structure en forme d'aiguille et les fissures internes du tungstène violet font réagir la surface et l'intérieur en même temps lors de la réduction de l'hydrogène, et la taille des particules de poudre de tungstène peut être aussi petite que 0,1 à 0,5 micron, ce qui convient aux produits en tungstène de haute précision. De plus, le tungstène violet excelle dans le domaine des capteurs de gaz, et ses lacunes en oxygène peuvent augmenter la sensibilité aux gaz réducteurs, tels que la détection du monoxyde de carbone ou de l'hydrogène. En revanche, l'arôme de tungstène est moins réactif dans ces applications.

La relation de transformation entre le trioxyde de tungstène jaune et l'oxyde de tungstène violet

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le trioxyde de tungstène jaune peut être converti en tungstène violet par réduction par étapes, ce qui nécessite des conditions de réduction plus fortes que la génération de tungstène bleu. La formation de tungstène violet marque le niveau élevé de lacunes en oxygène, et sa morphologie et ses propriétés uniques en font également un cas particulier parmi les oxydes de tungstène. À l'inverse, le tungstène violet peut être partiellement restauré en trioxyde de tungstène jaune lorsqu'il est chauffé dans une atmosphère oxydante, mais ce procédé est rarement utilisé dans l'industrie.

2.3.3 Tungstène et oxyde de tungstène brun

Le tungstène jaune (WO_3) et le tungstène brun sont les deux formes présentant la plus grande différence d'états d'oxydation parmi les oxydes de tungstène, et leurs propriétés chimiques, leurs caractéristiques structurales et leurs scénarios d'application sont complètement différents. En tant qu'oxyde de tungstène à faible oxydation, le brun de tungstène occupe une position unique dans la chaîne industrielle du tungstène. Voici un aperçu de la comparaison entre les deux.

Composition chimique et état d'oxydation du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène brun

La formule chimique du trioxyde de tungstène jaune est WO_3 , le tungstène est dans un état d'oxydation de +6, l'indice d'oxygène est de 3 et il est dans un état complètement oxydé. La formule chimique du tungstène brun est WO_2 , l'indice d'oxygène est de 2 et le tungstène est à l'état d'oxydation +4, ce qui indique que sa teneur en oxygène est nettement inférieure à celle du trioxyde de tungstène jaune. Il n'y a pas de vide d'oxygène dans le WO_2 , mais le nombre de coordination des atomes d'oxygène diminue et l'environnement chimique du tungstène change de manière significative. La couleur brune du tungstène brun est due à un changement significatif de sa structure électronique, qui contraste fortement avec la couleur jaune clair du trioxyde de tungstène jaune.

Structure cristalline et propriétés physiques du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène brun

Le système cristallin monoclinique de trioxyde de tungstène jaune est composé d'octaèdre WO_6 et a une structure régulière et stable. Le brun tungstène est un système cristallin monoclinique ou orthorhombique, composé d'unités tétraédriques WO_4 ou WO_6 déformées, et la disposition du réseau est relativement lâche. Le tungstène brun est de couleur brun foncé ou beige, avec une bande interdite d'environ 1,8 à 2,0 eV, ce qui est beaucoup plus faible que celui du trioxyde de tungstène jaune (2,6 à 2,8 eV), et présente une absorption de la lumière plus forte. La densité du brun de tungstène est d'environ 7,2 g/cm³, ce qui est légèrement supérieur à celui du trioxyde de tungstène jaune, mais sa stabilité thermique est médiocre et il est facile de le convertir en WO_3 dans une atmosphère oxydante.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène brun

Saveur de tungstène La calcination de l'[acide tungstique](#) ou du paratungstate d'ammonium, et le brun de tungstène doivent être convertis à partir de trioxyde de tungstène jaune dans de fortes conditions de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

réduction : $\text{WO}_3 + 2\text{H}_2(\text{高温}, 700-900^\circ\text{C}) \rightarrow \text{WO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

Industriellement, le tungstène brun est également préparé par réduction directe du concentré de tungstène comme intermédiaire dans la production de poudre de tungstène métallique. La pression partielle de l'oxygène doit être strictement contrôlée lors de la préparation du tungstène brun pour éviter la formation d'autres oxydes intermédiaires.

Comparaison des performances et de l'application du trioxyde de tungstène jaune et de l'oxyde de tungstène brun

Les applications du trioxyde de tungstène jaune sont principalement utilisées dans la photocatalyse, les pigments et la métallurgie des poudres, en raison de l'OS, tandis que le tungstène brun est principalement utilisé pour la préparation de poudre de tungstène métallique et de composés de tungstène en raison de son faible état d'oxydation et de sa haute réactivité. Le tungstène brun réagit très rapidement dans la réduction de l'hydrogène, ce qui peut générer de la poudre de tungstène ultra-fine, ce qui convient aux produits à base de tungstène haute performance.

Relation de conversion entre le tungstène flavona et l'oxyde de tungstène brun

Le Yellowscheter peut être converti en tungstène brun par forte réduction, qui peut être progressivement oxydé en WO_3 dans des conditions oxydantes (par exemple, chauffage à l'air). Ce processus de conversion est un maillon important dans la fusion du tungstène, qui reflète le changement dynamique de l'état d'oxydation.

2.4 Les propriétés du tungstène sont liées à la teneur en oxygène

En tant qu'oxyde de tungstène important, les propriétés du trioxyde de tungstène jaune (WO_3) sont étroitement liées à la teneur en oxygène. La teneur en oxygène détermine non seulement la composition chimique et la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune, mais affecte également directement ses propriétés physiques, ses propriétés chimiques et son processus de préparation. Ce qui suit examine en détail la corrélation entre les caractéristiques du trioxyde de tungstène jaune et la teneur en oxygène sous trois aspects : la structure, les propriétés et la préparation.

2.4.1 Relation entre la structure du trioxyde de tungstène jaune et la teneur en oxygène

La formule chimique du trioxyde de tungstène jaune est WO_3 , ce qui indique que son indice d'oxygène est de 3, que le tungstène est dans l'état d'oxydation +6 et que la teneur en oxygène atteint un état saturé. La teneur en oxygène détermine directement la structure cristalline et la stabilité du trioxyde de tungstène jaune, et le changement de structure affecte davantage ses performances et son application.

Caractéristiques de base de la structure cristalline

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune est principalement composée d'octaèdres WO_6 , qui

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sont reliés par des connexions coangulaires ou colatérales pour former un réseau tridimensionnel. À température ambiante, le tungstène présente généralement une monoclinique avec un groupe d'espace de $P2_1/n$. À mesure que la température augmente, la structure peut subir une transformation de phase, par exemple, au-dessus de 330°C en orthorhombique, et au-dessus de 740°C en tétragonale. Ces transitions de phase sont étroitement liées à l'environnement de coordination des atomes d'oxygène, mais la teneur en oxygène elle-même reste constante et seule la symétrie du réseau est ajustée.

Saturation de la teneur en oxygène

Dans la structure WO_3 du trioxyde de tungstène jaune, la teneur en oxygène est saturée et chaque atome de tungstène est coordonné avec six atomes d'oxygène, et il n'y a pas de lacunes d'oxygène. Cet état de saturation confère au trioxyde de tungstène jaune une grande stabilité structurelle, ce qui le rend moins susceptible de se décomposer ou de subir spontanément des changements structurels dans l'air. Comparé à l'oxyde de tungstène à faible teneur en oxygène, tel que l'oxyde de tungstène bleu $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ou l'oxyde de tungstène violet $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, le trioxyde de tungstène jaune a une régularité de réseau plus élevée et peu d'états de défaut. Cette régularité provient de la coordination adéquate des atomes d'oxygène, et la disposition symétrique de l'octaèdre WO_6 réduit la contrainte du réseau.

Effet des modifications de la teneur en oxygène

Bien que le tungstène lui-même soit WO_3 , s'il y a un léger changement de la teneur en oxygène pendant la préparation ou le traitement (par exemple, une perte partielle d'atomes d'oxygène), sa structure peut rapidement s'écarter de son état idéal. Par exemple, dans une atmosphère réductrice (par exemple, l'hydrogène), le tungstène peut perdre une petite quantité d'oxygène, créant des lacunes d'oxygène qui provoquent un décalage de la structure cristalline de WO_3 à $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ou $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Cette transition s'accompagne d'une rupture ou d'une distorsion du motif de connexion octaédrique, et des sites de défaut apparaissent dans le réseau cristallin. Par exemple, l'indice d'oxygène de l'oxyde de tungstène bleu tombe à 2,9 et celui de l'oxyde de tungstène violet à 2,72, et la structure cristalline passe d'une monoclinique régulière à une aiguille lâche ou à une morphologie fissurée. En revanche, la teneur en oxygène saturé du trioxyde de tungstène jaune assure son intégrité structurelle et sa stabilité.

Relation entre la microstructure et l'oxygène

Dans le trioxyde de tungstène jaune à l'échelle nanométrique, l'effet de la teneur en oxygène sur la structure est plus important. Les effets de surface des nanoparticules les rendent plus sensibles aux conditions externes (par exemple, l'atmosphère, la température). Si les atomes d'oxygène sont absents à la surface, des défauts locaux peuvent apparaître dans le cristal, entraînant une augmentation de la surface spécifique et un changement de morphologie. Des études ont montré que le trioxyde de tungstène nano-jaune peut former des lacunes d'oxygène pendant le traitement thermique sous vide, le faisant passer d'une structure en vrac à une structure poreuse. Bien que ce changement n'ait pas modifié la composition globale des OO_3 , la réorganisation de la structure locale était étroitement liée à l'ajustement fin de la teneur en oxygène.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.4.2 Relation entre les propriétés du trioxyde de tungstène jaune et la teneur en oxygène

Les propriétés physiques et chimiques du tungstène sont étroitement liées à sa teneur en oxygène. La saturation de la teneur en oxygène détermine non seulement ses propriétés physiques telles que la couleur, les propriétés optiques et la conductivité, mais affecte également ses propriétés chimiques telles que la stabilité chimique et l'activité catalytique.

Propriétés physiques du tungstène

1. **Couleur** : La couleur jaune clair ou jaune-vert du tungstène provient de sa teneur en oxygène saturé et des propriétés de sa structure électronique. En tant que semi-conducteur de type n, le tungstène a une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV, et l'absorption de la lumière est principalement concentrée dans les régions ultraviolettes et proches du visible. Si la teneur en oxygène diminue (par exemple, de l'oxyde de tungstène bleu ou violet est généré), la bande interdite se rétrécit (2,4 eV ou moins) et la couleur s'assombrit en bleu ou en violet. Ce changement de couleur est une conséquence de la diminution de l'énergie de transition des électrons à mesure que les lacunes d'oxygène augmentent.
2. **Densité et point de fusion** : Le tungstène a une densité de 7,16 g/cm³ et un point de fusion allant jusqu'à 1473°C, ce qui reflète la compacité et la stabilité thermique de son réseau cristallin à haute teneur en oxygène. En revanche, l'oxyde de tungstène avec une teneur en oxygène plus faible a une structure lâche et une stabilité thermique réduite.

Propriétés chimiques du trioxyde de tungstène jaune

1. **Stabilité** : Le trioxyde de tungstène jaune a une excellente stabilité chimique dans l'air et ne s'oxyde ou se décompose pas facilement en raison de sa teneur en oxygène saturé. Dans des conditions alcalines, le trioxyde de tungstène jaune se dissout pour former des ions tungstate (WO₄²⁻), mais est moins réactif dans les environnements acides ou neutres. En revanche, l'oxyde de tungstène à faible teneur en oxygène (par exemple, WO₂) est facilement oxydé en WO₃ dans une atmosphère oxydante, montrant une faible stabilité.
2. **Activité catalytique** : Les propriétés photocatalytiques du trioxyde de tungstène jaune (par exemple, la séparation de l'eau pour produire de l'hydrogène) sont liées à sa teneur en oxygène et à sa bande interdite. L'état d'oxygène saturé rend l'activité modérée, tandis que l'oxyde de tungstène en manque d'oxygène a une activité catalytique plus élevée en raison de l'augmentation des sites de défaut. Par exemple, l'oxyde de tungstène violet est plus efficace que le trioxyde de tungstène jaune dans les réactions photocatalytiques.
3. **Réductibilité** : Le trioxyde de tungstène jaune peut être réduit en oxyde de tungstène à faible teneur en oxygène ou en tungstène métallique dans une atmosphère d'hydrogène, et son taux de réduction est directement lié à la teneur en oxygène.

2.4.3 Préparation du trioxyde de tungstène jaune et contrôle de la teneur en oxygène

Le processus de préparation du trioxyde de tungstène jaune implique une réaction en plusieurs étapes du

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

minerai de tungstène au produit final, et le contrôle de la teneur en oxygène est la clé pour garantir sa composition chimique (WO_3) et ses propriétés stables.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune

1. **Méthode de calcination** : Industriellement, le trioxyde de tungstène jaune est principalement préparé par calcination de précurseurs de trioxyde de tungstène, tels que :
 - Le paratungstate d'ammonium ($(NH_4)_6H_2[WO_4]_6$) se décompose dans l'air à 400-600°C : $\rightarrow WO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$.
 - Acide tungstique (H_2WO_4) calciné à 500-700 °C : $\rightarrow WO_3 + H_2O\uparrow$. Ces réactions ont lieu dans une atmosphère oxydante, ce qui garantit que la teneur en oxygène est saturée et que l'on génère du WO_3 pur.
2. **Méthode chimique humide** : le précipité d'acide de tungstène est généré par l'acidification d'une solution de tungstate de sodium, puis le trioxyde de tungstène jaune est préparé par traitement thermique. Cette méthode permet un contrôle précis de la teneur en oxygène et évite les interférences dues à la réduction des impuretés.
3. **Préparation du trioxyde de tungstène nano-jaune** : Nano- WO_3 avec une teneur stable en oxygène a été préparé en utilisant la méthode solvothermique ou la méthode de dépôt en phase vapeur pour ajuster la pression partielle et la température de l'oxygène.

La clé du contrôle de la teneur en oxygène du trioxyde de tungstène jaune

1. **Contrôle de l'atmosphère** : Les atmosphères oxydantes (telles que l'air ou l'oxygène) doivent être maintenues pendant le processus de préparation pour éviter une diminution de la teneur en oxygène. Si une atmosphère réductrice (par exemple, de l'hydrogène) est utilisée, le tungstène peut être converti en $W_{20}O_{58}$ ou $W_{18}O_{49}$. Par exemple, si une petite quantité d'hydrogène est introduite à 500 °C, l'indice d'oxygène peut chuter de 3 à 2,9.
2. **Contrôle de la température** : La volatilisation de l'oxygène peut se produire si la température de calcination est trop élevée (par exemple supérieure à 800 °C), en particulier lorsque la pression partielle de l'oxygène est faible et qu'elle doit être étroitement contrôlée pour maintenir la structure WO_3 . Les basses températures (400-600°C) favorisent la saturation en oxygène.
3. **Pureté des matières premières** : Les impuretés (telles que le carbone ou le soufre) contenues dans le paratungstate d'ammonium ou l'acide tungstique peuvent introduire des propriétés réductrices lors de la décomposition et réduire la teneur en oxygène, de sorte que des matières premières de haute pureté doivent être utilisées.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 3 Classification du trioxyde de tungstène jaune

Le trioxyde de tungstène jaune (WO_3) est un oxyde de tungstène important qui peut être classé de diverses manières selon différentes normes. Parmi elles, la classification basée sur la pureté est l'une des méthodes les plus couramment utilisées dans l'industrie et la recherche scientifique, car la pureté affecte directement ses performances et sa gamme d'applications. Ce chapitre se concentrera sur la classification basée sur la pureté du trioxyde de tungstène jaune, qui est divisé en deux catégories : le trioxyde de tungstène jaune ordinaire et le trioxyde de tungstène jaune de haute pureté.

3.1 Classification du trioxyde de tungstène jaune en fonction de sa pureté

La pureté du trioxyde de tungstène jaune fait référence au pourcentage de WO_3 qu'il contient, qui est généralement mesuré par la quantité après élimination des impuretés. La pureté varie en fonction de la source des matières premières, du processus de production et de la technologie de post-traitement. Selon le niveau de pureté, le trioxyde de tungstène jaune peut être divisé en deux catégories : le trioxyde de tungstène jaune ordinaire et le trioxyde de tungstène jaune de haute pureté, chacun étant différent en termes de composition chimique, de propriétés physiques et d'utilisation.

3.1.1 Trioxyde de tungstène jaune ordinaire

Le trioxyde de tungstène jaune ordinaire fait référence au trioxyde de tungstène jaune de pureté relativement faible, généralement la teneur en WO_3 est comprise entre 98 % et 99,5 % et contient une certaine quantité d'impuretés, telles que le fer (Fe), le molybdène (Mo), le silicium (Si), l'aluminium (Al), etc. Le trioxyde de tungstène jaune ordinaire est largement utilisé dans la production industrielle, en raison de son faible coût de préparation, il convient aux scénarios avec de faibles exigences de pureté.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Composition chimique et impuretés du trioxyde de tungstène jaune ordinaire

La teneur en WO_3 de trioxyde de tungstène jaune ordinaire répond généralement aux exigences minimales spécifiées dans la norme nationale (par exemple GB/T 3457-1998), c'est-à-dire pas moins de 98 %. Les impuretés proviennent principalement du minerai de tungstène ou de la contamination lors de la préparation. Par exemple, le molybdène dans le minerai de tungstène peut rester sous forme de MoO_3 , et la teneur est généralement comprise entre 0,01 % et 0,05 %. Le fer peut être présent sous forme d'oxydes ou de silicates dans une teneur d'environ 0,005 % à 0,02 %. De plus, les additifs utilisés dans le processus de préparation (par exemple, le carbonate de sodium) ou l'usure de l'équipement peuvent également introduire des traces d'impuretés, telles que le silicium (SiO_2) ou le calcium (CaO), qui sont généralement inférieures à 0,03 %.

Propriétés physiques du trioxyde de tungstène jaune ordinaire

Le trioxyde de tungstène jaune ordinaire a une poudre jaune clair à vert jaunâtre en apparence, et la couleur peut être légèrement déviée en raison d'impuretés, telles que le brun jaunâtre lorsque la teneur en fer est élevée. La taille des particules est généralement comprise entre 1 et 10 microns, et la surface spécifique est modérée (environ 2-5 m^2/g). La densité du trioxyde de tungstène jaune ordinaire est d'environ 7,16 g/cm^3 , ce qui est cohérent avec la valeur théorique, mais sa microstructure peut être légèrement inégale en raison de la présence d'impuretés. Le point de fusion est de 1473°C, mais les impuretés peuvent réduire sa stabilité thermique, comme les oxydes de fer à haute température, ce qui peut déclencher une décomposition locale.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune ordinaire

Le trioxyde de tungstène jaune ordinaire est généralement du paratungstate d' ammonium calciné ou de l'acide tungstique, le processus est relativement simple :

- Le concentré de tungstène est lessivé par l'alcali pour produire une solution de tungstate de sodium ;
- l'acidification précipite en acide tungstique (H_2WO_4) ;
- Calcination dans l'air à 500-700°C pour générer de l' WO_3 . Ce processus élimine le besoin d'étapes de purification complexes, ce qui permet de laisser de petites quantités d'impuretés pour réduire les coûts de production.

Domaines d'application du trioxyde de tungstène jaune ordinaire

Le trioxyde de tungstène jaune ordinaire est principalement utilisé dans le domaine métallurgique du tungstène comme matière première pour la production de poudre de tungstène métallique et de carbure de tungstène. Par exemple, dans la préparation de la poudre de tungstène par la méthode de réduction de l'hydrogène, les impuretés du trioxyde de tungstène jaune ordinaire ont peu d'impact sur les performances du produit final, qui convient à la fabrication d'outils en carbure cimenté, de pièces résistantes à l'usure.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Caractéristiques et limites du trioxyde de tungstène jaune ordinaire

Les avantages du trioxyde de tungstène jaune ordinaire sont qu'il est rentable, qu'il a un processus de production mature et qu'il convient aux applications industrielles à grande échelle. Cependant, la teneur en impuretés peut entraîner des propriétés instables, telles que des impuretés de molybdène qui peuvent affecter la pureté de la poudre de tungstène lors d'une réduction à haute température, ou des impuretés de fer qui réduisent la résistance mécanique du produit. Par conséquent, le trioxyde de tungstène jaune ordinaire est plus adapté aux scénarios industriels traditionnels avec de faibles exigences de pureté.

3.1.2 Trioxyde de tungstène jaune de haute pureté

Le trioxyde de tungstène jaune de haute pureté fait référence au trioxyde de tungstène jaune avec une teneur en WO_3 de plus de 99,9 %, et la teneur en impuretés est très faible, généralement mesurée en ppm. Ce trioxyde de tungstène jaune de haute pureté convient aux domaines de haute technologie aux propriétés de matériaux exigeantes, tels que l'industrie électronique et les nouveaux matériaux énergétiques.

Composition chimique et impuretés du trioxyde de tungstène jaune de haute pureté

La teneur en WO_3 du trioxyde de tungstène jaune de haute pureté est généralement comprise entre 99,95 % et 99,999 %, et la teneur en impuretés est strictement contrôlée. Par exemple, la teneur en fer (Fe) est inférieure à 10 ppm, celle en molybdène (Mo) est inférieure à 5 ppm et celle en silicium (Si) et en aluminium (Al) est inférieure à 20 ppm. De tels niveaux d'impuretés sont obtenus par des techniques de purification avancées telles que l'échange d'ions ou l'extraction par solvant, qui éliminent les éléments associés de la matière première. De plus, la teneur en métaux alcalins tels que le sodium (Na) et le potassium (K) dans le trioxyde de tungstène jaune de haute pureté doit également être contrôlée en dessous de 5 ppm pour répondre aux besoins des matériaux électroniques.

Propriétés physiques du trioxyde de tungstène jaune de haute pureté

Le trioxyde de tungstène jaune de haute pureté est une poudre jaune clair uniforme, de couleur pure et sans différence de couleur causée par des impuretés évidentes. La taille des particules peut être ajustée en fonction de la demande, généralement entre 0,5 et 5 microns, le trioxyde de tungstène jaune de haute pureté à l'échelle nanométrique peut même atteindre moins de 50 nanomètres et la surface spécifique peut atteindre 10 à 20 m^2/g . La densité est toujours de 7,16 g/cm^3 , mais la structure cristalline est plus régulière et il y a moins de défauts. Sa bande interdite (2,6-2,8 eV) et ses propriétés optiques sont plus stables, ce qui le rend adapté aux applications optiques et électriques. Excellente stabilité thermique, pas de décomposition évidente ou de changement de phase à haute température.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune de haute pureté

La préparation du trioxyde de tungstène jaune de haute pureté nécessite l'ajout d'étapes de purification

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sur la base du procédé ordinaire de trioxyde de tungstène jaune :

- Après avoir extrait la solution de tungstate de sodium du concentré de tungstène, la résine échangeuse d'ions est utilisée pour éliminer les ions impuretés ;
- Grâce à de multiples cycles d'acidification-précipitation, la teneur en molybdène, en fer et en d'autres éléments a été encore réduite.
- Calciné à l'air pur ou à l'oxygène à 600-800°C pour garantir que la teneur en oxygène est saturée et exempte de pollution. En laboratoire, le trioxyde de tungstène jaune de haute pureté peut également être synthétisé par dépôt en phase vapeur ou par des méthodes solvothermiques, par exemple avec du tungstate de haute pureté comme précurseur, qui est décomposé en WO_3 dans des conditions strictement contrôlées. Cette méthode permet un contrôle précis de la morphologie et de la pureté des particules et est couramment utilisée dans la recherche sur les nanomatériaux.

Domaines d'application du trioxyde de tungstène jaune de haute pureté

Le trioxyde de tungstène jaune de haute pureté est largement utilisé dans les domaines de haute technologie en raison de sa faible teneur en impuretés et de sa grande stabilité :

- **Industrie électronique** : comme cible de pulvérisation, utilisée dans la préparation de films conducteurs transparents pour les transistors à couche mince (TFT) ou les cellules solaires.
- **Nouvelle énergie** : Le trioxyde de tungstène jaune nano de haute pureté présente une capacité spécifique élevée (environ 693 mAh/g) et une excellente stabilité cyclique dans les matériaux d'anode des batteries lithium-ion.
- **Photocatalyseur** : Le trioxyde de tungstène jaune de haute pureté est plus efficace dans la séparation photocatalytique de l'eau pour la production d'hydrogène ou la dégradation des polluants organiques en raison de sa bande interdite uniforme et de son faible taux de défauts.
- **Matériaux optiques** : utilisés dans la préparation du verre électrochrome, dont la pureté garantit l'uniformité et la durabilité des changements de couleur.

Caractéristiques et limites du trioxyde de tungstène jaune de haute pureté

La force du trioxyde de tungstène jaune de haute pureté réside dans ses excellentes performances et sa large gamme d'applications haut de gamme, qui peuvent répondre aux exigences de la fabrication de précision et de la technologie de pointe.

Cependant, le processus de préparation est complexe et coûteux, par exemple, l'échange d'ions et la calcination propre nécessitent des équipements coûteux et des investissements énergétiques, de sorte qu'ils sont principalement utilisés dans des scénarios à faible teneur en lots et à forte valeur ajoutée, plutôt que dans une production industrielle à grande échelle.

3.2 Classification du trioxyde de tungstène jaune en fonction de la structure cristalline

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune (WO_3) est l'une des bases importantes de sa classification, et les différentes formes cristallines affectent directement ses propriétés physiques, son comportement chimique et ses domaines d'application.

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune est principalement déterminée par l'arrangement de l'octaèdre WO_6 et peut former une variété de formes cristallines sous l'influence de la température, de la pression et des conditions de préparation, y compris la forme cristalline monoclinique, la forme cristalline orthorhombique, la forme cristalline hexagonale, la forme cristalline cubique/forme cristalline tétragonale et la forme cristalline triclinique. Ce qui suit est une discussion détaillée des caractéristiques et des différences de chaque type de forme cristalline.

3.2.1 Tungstène monoclinique

Le tungstène monoclinique est la forme de structure cristalline la plus courante et la plus stable du tungstène à température ambiante, que l'on trouve largement dans la nature et les produits industriels, et est devenu le centre de la recherche et de l'application en raison de sa stabilité.

Caractéristiques structurales du tungstène monoclinique

Le tungstène monoclinique appartient au système cristallin monoclinique, le groupe d'espace est $P2_1/n$ et les paramètres du réseau sont généralement $a = 7,306 \text{ \AA}$, $b = 7,540 \text{ \AA}$, $c = 7,692 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,91^\circ$. Sa structure est constituée d'octaèdres WO_6 reliés par des connexions coangulaires, formant un réseau tridimensionnel légèrement incliné. Une légère distorsion de l'octaèdre est la principale caractéristique de la forme cristalline monoclinique, et cette asymétrie provient de la distribution non uniforme des atomes d'oxygène.

Propriétés physiques du tungstène monoclinique

Le tungstène monoclinique est jaune clair ou jaune-vert, avec une densité de $7,16 \text{ g/cm}^3$ et une bande interdite d'environ $2,6\text{-}2,8 \text{ eV}$. Il a un point de fusion de $1473 \text{ }^\circ\text{C}$ et une grande stabilité thermique et chimique à température ambiante. La morphologie des particules est principalement grumeleuse ou poudreuse, et la taille est généralement comprise entre 1 et 10 microns. L'avantage du tungstène monoclinique est sa stabilité thermodynamique, qui rend difficile le changement de phase à température ambiante, et convient à la plupart des scénarios de recherche industrielle et scientifique. Cependant, la bande interdite est grande et l'efficacité photocatalytique est limitée.

Préparation et conditions du tungstène monoclinique

Le tungstène monoclinique est généralement du paratungstate d'ammonium calciné. Fabriqué à l'air à $400\text{-}600^\circ\text{C}$. Cette plage de température assure la saturation de la teneur en oxygène et la formation d'une structure monoclinique stable. Si la température est inférieure à 330°C , un état de transition instable peut se former ; S'il dépasse 740°C , il peut passer à d'autres formes cristallines.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Applications du tungstène monoclinique

Le tungstène monoclinique est largement utilisé dans la métallurgie des poudres en raison de sa stabilité, en tant que matière première pour la production de poudre de tungstène et de carbure cémenté. Ses propriétés semi-conductrices le rendent également excellent dans les photocatalyseurs, tels que la séparation de l'eau pour l'hydrogène, et les matériaux électrochromes, tels que le verre de fenêtre intelligent. De plus, la structure régulière de la forme cristalline monoclinique convient comme pigment céramique pour fournir une teinte jaune stable.

3.2.2 Tungstène orthorhombique

Le tungstène orthorhombique est une structure cristalline de trioxyde de tungstène jaune à des températures plus élevées, qui a une symétrie plus élevée que la forme cristalline monoclinique, et ses scénarios d'application sont différents. Le tungstène orthorhombique appartient au système cristallin orthorhombique, le groupe d'espace est Pnma et les paramètres du réseau sont d'environ $a = 7,341 \text{ \AA}$, $b = 7,570 \text{ \AA}$ et $c = 7,754 \text{ \AA}$. La disposition de l'octaèdre WO_6 est plus symétrique que celle de la forme cristalline monoclinique, et le degré de distorsion est réduit, formant un cadre tridimensionnel plus régulier.

Propriétés physiques du tungstène orthorhombique

La forme orthorhombique du trioxyde de tungstène jaune est de couleur légèrement plus foncée et peut être de couleur jaune-orange, avec une bande interdite légèrement inférieure à celle de la forme monoclinique (environ 2,5-2,7 eV). Sa densité est proche de $7,16 \text{ g/cm}^3$, et sa stabilité thermique est légèrement inférieure à celle des cristaux monocliniques, qui se transforment à nouveau en monoclinique lorsqu'ils sont refroidis en dessous de 330°C . Le tungstène orthorhombique a une symétrie élevée et convient aux applications à haute température, mais son instabilité limite la plage d'utilisation à température ambiante.

Préparation et conditions du tungstène orthorhombique

Le tungstène orthorhombique se forme dans la plage de température de 330 à 740°C , par exemple en chauffant le tungstène monoclinique à 500°C et en le maintenant au chaud. Pendant le processus de préparation, il est nécessaire de maintenir une atmosphère oxydante pour éviter le changement de forme cristalline causé par la réduction de la teneur en oxygène.

Domaine d'application du tungstène orthorhombique

La stabilité du tungstène orthorhombique dans les environnements à haute température le rend adapté comme intermédiaire pour les catalyseurs à haute température ou les matériaux d'électrode. Par exemple, il est légèrement plus actif dans les réactions photocatalytiques que la monoclinique et peut être utilisé pour dégrader les polluants organiques. De plus, les formes cristallines orthorhombiques sont également utilisées pour étudier le comportement de transition de phase de WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.2.3 Tungstène hexagonal

Le tungstène hexagonal est une structure cristalline rare qui se forme généralement dans des conditions spécifiques (par exemple, le dopage ou la synthèse hydrothermale) et possède une structure de pores unique.

Le tungstène hexagonal appartient au système cristallin hexagonal, le groupe d'espace est P6/mmm et les paramètres du réseau sont d'environ $a = 7,298 \text{ \AA}$ et $c = 3,899 \text{ \AA}$. Sa structure est entourée d'un octaèdre WO_6 dans un canal hexagonal, formant un réseau de canaux unidimensionnels. Cette structure ouverte lui confère une grande surface spécifique.

Propriétés physiques du trioxyde de tungstène jaune hexagonal

Le tungstène hexagonal est de couleur jaune clair, avec une bande interdite d'environ 2,7 eV et une densité légèrement inférieure à celle de la monoclinique (environ $7,1 \text{ g/cm}^3$). Sa structure poreuse lui confère une capacité d'adsorption et une conductivité ionique élevées, mais il a une faible stabilité thermique et est facile à transformer en d'autres formes cristallines à haute température.

Préparation et conditions du trioxyde de tungstène jaune hexagonal

Le trioxyde de tungstène jaune hexagonal est généralement préparé par des méthodes hydrothermales ou solvothermiques, telles que le tungstate de sodium comme matière première et synthétisé avec des agents directeurs de structure (tels que l'urée) à 180-220 °C. Des éléments dopés tels que Na^+ ou NH_4^+ stabilisent sa structure hexagonale.

Applications hexagonales du tungstène cristallin

Le trioxyde de tungstène jaune hexagonal excelle dans les capteurs de gaz et les conducteurs ioniques, par exemple pour la détection de CO ou de H_2 , en raison de sa structure poreuse. Sa surface spécifique élevée lui confère également un potentiel dans le domaine de la photocatalyse. De plus, la forme hexagonale peut être utilisée comme modèle pour les matériaux d'électrode de batterie au lithium.

3.2.4 Trioxyde de tungstène jaune cristallin cubique / cristallin tétragonal

Le tungstène cubique et tétragonal est la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune à haute température ou à haute pression, qui possède des propriétés spéciales en raison de sa symétrie élevée.

Caractéristiques structurales du trioxyde de tungstène jaune tétragonal

- **Forme cristalline tétragonale** : le groupe d'espace est P4/nmm, et les paramètres du réseau sont d'environ $a=5,272 \text{ \AA}$ et $c=7,832 \text{ \AA}$, qui se forment au-dessus de 740°C.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Forme cristalline cubique** : le groupe spatial est $Pm3m$, ce qui est très rare, et doit généralement être induit par une haute pression ou un dopage. Les deux sont composés d'octaèdres WO_6 avec une disposition très symétrique avec une distorsion minimale.

Propriétés physiques du tungstène tétragonal

Le tungstène tétragonal est de couleur jaune orangé, avec une bande interdite d'environ 2,4-2,6 eV et une densité de près de 7,16 g/cm³. La forme cristalline cubique est de couleur plus foncée et de nature similaire mais plus instable. La conductivité des deux est améliorée à haute température, mais ils sont faciles à transformer en formes cristallines monocliniques après refroidissement. Le tungstène cubique/tétragonal a une symétrie élevée et convient aux applications à haute température, mais il est instable à température ambiante et limité dans l'application pratique.

Préparation et conditions du trioxyde de tungstène jaune tétragonal

Le tungstène tétragonal est préparé en chauffant la forme cristalline monoclinique à 740-900 °C, et une atmosphère oxydante est nécessaire pour maintenir la teneur en oxygène. Les formes cristallines cubiques sont induites par une pression élevée (par exemple, 10 GPa) ou un dopage (par exemple, Nb^{5+}) et sont généralement synthétisées en laboratoire.

Domaines d'application du tungstène tétragonal

Le tungstène tétragonal est utilisé dans les matériaux d'électrodes à haute température et les catalyseurs, et sa symétrie élevée améliore la conductivité électrique. En raison de leur rareté, les formes cristallines cubiques sont principalement utilisées dans la recherche fondamentale pour explorer le mécanisme de transformation de phase de WO_3 .

3.2.5 Tungstène triclinique

Le tungstène cristallin triclinique est la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune à basse température, avec la symétrie la plus basse et relativement rare. Le tungstène triclinique appartient au système cristallin triclinique, le groupe spatial est $P1$ et les paramètres du réseau sont complexes ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$). L'octaèdre WO_6 est sévèrement déformé, et l'asymétrie du réseau est la plus élevée.

Propriétés physiques du tungstène triclinique

Le tungstène triclinique est jaune clair avec une bande interdite d'environ 2,8 eV et une densité légèrement inférieure à 7,16 g/cm³. Il a une faible stabilité thermique, s'est formé à basse température (en dessous de -10 °C) et s'est réchauffé à 17 °C pour se transformer en cristal monoclinique.

Préparation et conditions du trioxyde de tungstène jaune triclinique

Le tungstène triclinique est préparé par refroidissement cryogénique (par exemple, -50°C) monoclinique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WO₃ ou induit dans des conditions solvothermiques spécifiques. La préparation nécessite une température et des vitesses de refroidissement étroitement contrôlées.

Champ d'application du cristal triclinique tungstène

Le tungstène triclinique est principalement utilisé pour étudier le comportement de transformation de phase à basse température du WO₃, et en raison de l'instabilité, les applications industrielles sont presque nulles.

3.3 Classification du trioxyde de tungstène jaune en fonction de sa forme physique

En tant que matériau multifonctionnel, la diversité des formes physiques du trioxyde de tungstène jaune (WO₃) affecte considérablement ses propriétés et ses applications. La classification basée sur la morphologie physique se concentre principalement sur la microstructure et les caractéristiques de taille du trioxyde de tungstène jaune, y compris les nanoparticules, les nanofeuilles et les nanofils. Ces formes sont généralement obtenues par des procédés de préparation spécifiques et conviennent à différents scénarios de recherche industrielle et scientifique. Ce qui suit est une discussion détaillée des caractéristiques, des méthodes de préparation et des applications de chaque forme.

3.3.1 Nanoparticules de tungstène

Les nanoparticules de Yellowsten font référence à des particules de trioxyde de tungstène jaunes sphériques ou presque sphériques d'une taille de 1 à 100 nanomètres, qui occupent une position importante dans le domaine de la nanotechnologie en raison de leur surface spécifique élevée et de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques.

Caractéristiques morphologiques des particules jaunes de tungstène

Les nanoparticules jaunes de tungstène ont généralement une taille comprise entre 10 et 100 nm et sont sphériques ou polyédriques avec une surface lisse ou légèrement rugueuse. Sa structure cristalline est principalement sous forme cristalline monoclinique, mais elle peut également être orthogonale ou hexagonale en raison des conditions de préparation. La distribution granulométrique des nanoparticules peut être observée par microscopie électronique à transmission (MET) ou microscopie électronique à balayage (MEB), et présente généralement une bonne uniformité.

Propriétés physicochimiques des nanoparticules de tungstène

Les nanoparticules jaunes de trioxyde de tungstène sont de couleur jaune clair, avec une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV et une densité de près de 7,16 g/cm³. Sa surface spécifique est beaucoup plus élevée que celle de la poudre de trioxyde de tungstène jaune classique, jusqu'à 20-50 m²/g, et cette surface spécifique élevée améliore son activité de surface. La stabilité thermique des nanoparticules est similaire à celle du trioxyde de tungstène jaune macroscopique, mais à des températures élevées, il peut y avoir une légère perte d'oxygène due aux effets de surface. Chimiquement, les nanoparticules de tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

peuvent être dissoutes pour former des ions tungstate (WO_4^{2-}) dans des conditions alcalines, qui peuvent être convertis en oxyde de tungstène à faible teneur en oxygène dans une atmosphère réductrice.

Méthode de préparation de nanoparticules jaunes de trioxyde de tungstène

Il existe différentes méthodes pour la préparation de nanoparticules de trioxyde de tungstène jaune, notamment :

- **Méthode solvothermique** : l'acide tungstique ou le tungstate de sodium est utilisé comme matière première, a réagi dans l'eau ou un solvant organique à 180-220 °C, et des tensioactifs (tels que le CTAB) sont ajoutés pour contrôler la taille des particules.
- **Dépôt en phase vapeur** : Les nanoparticules sont formées par évaporation des précurseurs de WO_3 dans une atmosphère inerte.
- **Méthode de calcination** : Après calcination du paratungstate d'ammonium à 400-600 °C, des particules à l'échelle nanométrique sont préparées par broyage à billes ou dispersion ultrasonique. Ces méthodes permettent de contrôler avec précision la taille et la morphologie des particules en ajustant la température, le pH ou le temps de réaction.

Domaines d'application des nanoparticules de tungstène

Les nanoparticules de trioxyde de tungstène jaune de tungstène sont largement utilisées dans de nombreux domaines en raison de leurs excellentes propriétés :

- **Photocatalyse** : La grande surface spécifique la rend plus efficace dans la séparation photocatalytique de l'eau en hydrogène ou dans la dégradation des polluants organiques.
- **Matériaux de stockage d'énergie** : En tant que matériau d'anode des batteries lithium-ion, sa capacité spécifique théorique est aussi élevée que 693 mAh/g, et la stabilité du cycle est meilleure que celle des matériaux traditionnels.
- **Capteurs de gaz** : Les nanoparticules sont sensibles aux gaz réducteurs (par exemple, H_2 , CO) et peuvent être utilisées pour la surveillance de l'environnement.
- **Pigments** : Leur granulométrie fine et leur uniformité leur permettent de fournir une couleur jaune stable dans les céramiques et les revêtements haut de gamme.

3.3.2 Nanofeuilles de tungstène

Les nanofeuilles de trioxyde de tungstène jaune font référence au trioxyde de tungstène jaune avec une structure en couches bidimensionnelle, d'une épaisseur de nanomètres et d'une taille transversale allant jusqu'au micron, qui a attiré beaucoup d'attention dans le domaine des matériaux à couche mince et de la catalyse en raison de sa morphologie unique.

Caractéristiques morphologiques des nanofeuilles jaunes de tungstène

L'épaisseur des nanofeuilles de tungstène est généralement comprise entre 1 et 50 nanomètres, et la taille

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

transversale peut atteindre 0,1 à 10 microns, et la morphologie est des feuilles minces ou rectangulaires. La MET et la microscopie à force atomique (AFM) montrent une surface plane avec des bords légèrement courbés. Sa structure cristalline est principalement de type cristallin monoclinique, et l'octaèdre WO_6 est disposé de manière ordonnée le long d'une direction spécifique pour former une structure en couches.

Propriétés physicochimiques des nanofeuilles de tungstène

Les nanofeuilles jaunes de trioxyde de tungstène sont de couleur jaune clair, avec une bande interdite légèrement inférieure à celle des nanoparticules (environ 2,5-2,7 eV), et sont optiquement anisotropes en raison de leur structure bidimensionnelle. Sa surface spécifique est d'environ 10 à 30 m^2/g , ce qui est inférieur à celui des nanoparticules mais supérieur à celui des poudres macroscopiques. La stabilité thermique des nanofeuilles est bonne, mais une réorganisation structurelle peut se produire en raison d'interactions entre les couches à haute température. Les propriétés chimiques sont les mêmes que celles du trioxyde de tungstène jaune, mais l'activité est plus élevée dans les réactions de surface (par exemple, l'adsorption) en raison de plans plus exposés.

Méthode de préparation de nanofeuilles de tungstène

La préparation de nanofeuilles de trioxyde de tungstène jaune comprend principalement :

- **Stripping en phase liquide** : L' OF_3 en vrac est dispersé dans un solvant (par exemple, l'éthanol) et pelé par ultrasons en nanofeuilles.
- **Méthode hydrothermale** : le tungstate de sodium est utilisé comme matière première, et un agent guide est ajouté pour réagir à 180-200 °C pour générer une structure en couches.
- **Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)** : des films minces d' WO_3 sont déposés sur un substrat, puis décollés ou gravés pour produire des nanofeuilles. Ces méthodes nécessitent des conditions de réaction contrôlées pour garantir l'intégrité de la structure de la feuille.

Domaines d'application des nanofeuilles de trioxyde de tungstène jaune

Les propriétés bidimensionnelles des nanofeuilles de tungstène les rendent excellentes dans des domaines spécifiques :

- **Matériau électrochrome** : utilisé dans le verre de fenêtre intelligent, sa structure en feuille améliore l'uniformité et la vitesse de réponse du changement de couleur.
- **Matériaux optoélectroniques** : En tant que composants de transistors à couche mince ou de photodétecteurs, les structures bidimensionnelles améliorent l'efficacité du transfert de charge.
- **Catalyseur** : L'exposition plane du site actif le rend très efficace dans les réactions photocatalytiques ou électrocatalytiques.
- **Électronique flexible** : Peut être déposé sur des substrats flexibles pour les dispositifs portables.

Caractéristiques et limites des nanofeuilles jaunes de tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les avantages des nanofeuilles jaunes de tungstène sont l'anisotropie de la structure bidimensionnelle et une activité plane élevée, mais le processus de préparation est complexe et l'empilement entre les pièces peut réduire certaines des performances.

3.3.3 Nanofils de tungstène

Les nanofils de trioxyde de tungstène jaune sont des fils de trioxyde de tungstène jaune unidimensionnel d'un diamètre de quelques nanomètres et d'une longueur allant jusqu'au micron, qui ont des applications importantes dans les nanodispositifs en raison de leur rapport d'aspect élevé et de leur excellente conductivité électrique.

Caractéristiques morphologiques des nanofils de tungstène

Les nanofils de tungstène ont généralement un diamètre compris entre 10 et 100 nanomètres et une longueur de 1 à 50 microns, et sont allongés, cylindriques ou en forme de tige. Le MEB et le MET ont montré que la surface était lisse, que la structure cristalline était principalement monoclinique ou hexagonale, et que l'octaèdre WO_6 était disposé en une dimension pour former une structure linéaire.

Propriétés physicochimiques des nanofils de tungstène

Les nanofils de tungstène sont de couleur jaune clair avec une bande interdite d'environ 2,6 à 2,8 eV, ce qui est similaire à celui des nanoparticules. Sa surface spécifique est d'environ 15 à 40 m^2/g , entre les nanoparticules et les nanofeuilles. La structure unidimensionnelle lui confère une excellente capacité de transport d'électrons, et la conductivité le long de l'axe est supérieure à celle des autres formes. Thermiquement stable sous forme de trioxyde de tungstène jaune, mais peut se rompre en raison de la tension superficielle à des températures élevées. Chimiquement, les nanofils ont une activité de surface élevée et sont faciles à réagir avec des molécules de gaz ou des ions.

Méthode de préparation de nanofils de tungstène

Les méthodes de préparation des nanofils de trioxyde de tungstène jaune comprennent :

- **Méthode hydrothermale** : Le précurseur de l'oxyde de tungstène jaune est utilisé comme matière première, et un agent directeur de structure (tel que le K_2SO_4) est ajouté à 200°C pour induire une croissance unidimensionnelle.
- **Dépôt électrochimique** : WO_3 est déposé dans un modèle (par exemple, un film AAO), puis retiré du modèle pour obtenir des nanofils.
- **Méthode de la phase gazeuse** : Les nanofils sont formés par évaporation de WO_3 et dépôt dans un gaz vecteur. Ces méthodes nécessitent un contrôle précis de la direction et de la taille de la croissance.

Domaines d'application des nanofils jaunes de tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les nanofils de tungstène excellent dans plusieurs domaines en raison de leurs propriétés unidimensionnelles :

- **Capteurs de gaz** : Le rapport d'aspect élevé et l'activité de surface le rendent très sensible aux gaz tels que le NO_2 et le H_2S .
- **Photocatalyseur** : La structure unidimensionnelle favorise la séparation des trous d'électrons et améliore l'efficacité photocatalytique.
- **Dispositifs nanoélectroniques** : En tant que canaux conducteurs de transistors à effet de champ, leur structure linéaire améliore les performances du dispositif.
- **Stockage d'énergie** : Utilisé comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs, fournissant un chemin de diffusion rapide des ions.

3.3.4 Nanotiges de tungstène

Les nanotiges de Yellowschet des trioxyde de tungstène jaune unidimensionnel (WO_3) avec une forme morphologique entre les nanofils et les nanoparticules, avec un rapport d'aspect et une activité de surface élevés, et ont un potentiel d'application unique dans le domaine des nanomatériaux.

Caractéristiques morphologiques des nanotiges de tungstène

Les nanotiges de tungstène ont généralement un diamètre compris entre 20 et 200 nm et une longueur allant jusqu'à 0,5 à 10 microns, et sont courtes, épaisses, en forme de bâtonnets ou de forme cylindrique. Par rapport aux nanofils, les nanotiges ont un diamètre plus grand et un rapport longueur/diamètre légèrement inférieur (généralement 5-20).

Propriétés physicochimiques des nanotiges de trioxyde de tungstène jaune

Les nanotiges de tungstène sont de couleur jaune clair avec une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV, ce qui est similaire à d'autres nanoformes de tungstène. Sa surface spécifique est généralement comprise entre 10 et 30 m^2/g , légèrement inférieure à celle des nanofils mais supérieure à celle des poudres macroscopiques. En raison de sa structure unidimensionnelle, il a une forte capacité de transport d'électrons le long de la direction axiale et une activité de surface élevée. Les nanotiges ont une densité de près de 7,16 g/cm^3 et sont thermiquement stables, mais peuvent être légèrement déformées en raison de la tension superficielle à haute température. Chimiquement, les nanotiges peuvent être dissoutes dans un environnement alcalin pour former des ions tungstate (WO_4^{2-}), qui peuvent être convertis dans des conditions de réduction. [Oxyde de tungstène violet](#).

Méthode de préparation des nanotiges jaunes de tungstène

Les méthodes de préparation des nanotiges de trioxyde de tungstène jaune comprennent :

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Méthode hydrothermale** : le tungstate de sodium est utilisé comme matière première, et un agent guide (tel que le Na_2SO_4) est ajouté à 180-220 °C pour contrôler la direction de croissance et former une structure en forme de bâtonnet.
- **Méthode solvothermique** : Le paratungstate d'ammonium est utilisé comme précurseur dans un solvant organique (tel que l'éthanol) pour ajuster la valeur du pH et la température afin de générer des nanotiges.
- **Méthode au pochoir** : Le WO_3 est déposé avec un modèle poreux (par exemple, un film d'alumine) puis retiré pour obtenir une morphologie en forme de bâtonnet. Ces méthodes régulent la longueur et le diamètre de la tige en contrôlant le temps de réaction et la concentration.

Domaines d'application des nanotiges de tungstène

En raison de leur morphologie et de leurs propriétés, les nanotiges de tungstène sont largement utilisées dans les domaines suivants :

- **Photocatalyseurs** : Une activité de surface élevée les rend excellents dans la photolyse de l'eau ou la dégradation des contaminants.
- **Capteur de gaz** : sensible au NH_3 , NO_2 et à d'autres gaz, peut être utilisé pour la surveillance de la qualité de l'air.
- **Matériaux de l'électrode** : Fournit un chemin de transport rapide des ions dans les supercondensateurs ou les batteries au lithium.
- **Composites** : ajoutés à des polymères ou à des céramiques en tant que phase de renforcement pour améliorer les propriétés mécaniques.

3.3.5 Nanofleurs de tungstène

La nanofleur de trioxyde de tungstène jaune fait référence au trioxyde de tungstène jaune avec une structure tridimensionnelle semblable à une fleur assemblée à partir de sous-unités à l'échelle nanométrique (telles que des nanofeuilles ou des nano-aiguilles), qui présente des avantages significatifs dans le domaine de la catalyse en raison de sa morphologie complexe et de sa surface spécifique élevée.

Caractéristiques morphologiques des nanofleurs de tungstène

La taille globale des nanofleurs de tungstène est généralement comprise entre 0,5 et 5 microns et se compose de plusieurs nanofeuilles ou nanoaiguilles (10 à 50 nanomètres d'épaisseur ou de diamètre) disposées selon un motif radial, ressemblant à des fleurs. Le MEB montre qu'il a une structure à plusieurs niveaux, avec un centre dense et une périphérie dispersée.

Propriétés physicochimiques des nanofleurs de tungstène

Les nanofleurs jaunes de tungstène sont jaune clair avec une bande interdite d'environ 2,5-2,7 eV, ce qui est positif à la surface et peut atteindre 30-60 m^2/g , et a une excellente capacité d'adsorption en raison de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sa structure poreuse. La stabilité thermique est la même que celle du trioxyde de tungstène jaune, mais à des températures élevées, il peut s'effondrer partiellement en raison d'une structure lâche.

Méthode de préparation des nanofleurs de trioxyde de tungstène jaune

La préparation de nanofleurs de tungstène est principalement utilisée :

- **Méthode hydrothermale** : le tungstate de sodium est utilisé comme matière première, l'urée ou le CTAB est ajouté comme agent de guidage de structure à 200 °C pour favoriser l'auto-assemblage des nanofeuilles en fleurs.
- **Méthode assistée par micro-ondes** : Le chauffage par micro-ondes est utilisé pour induire rapidement la croissance des noyaux cristallins WO_3 en structures ressemblant à des fleurs.
- **Méthode solvothermique** : La concentration et la température sont contrôlées dans des solvants tels que l'éthylène glycol pour former une structure hiérarchique. Ces méthodes nécessitent une optimisation des conditions de réaction pour assurer l'intégrité de la structure florale.

Champ d'application de la nanofleur de trioxyde de tungstène jaune

Les nanofleurs de tungstène excellent dans les domaines suivants :

- **Photocatalyse** : La structure poreuse et les sites actifs exposés améliorent l'efficacité photocatalytique et conviennent au traitement de l'eau.
- **Capteur de gaz** : La grande sensibilité aux gaz tels que le H_2S et le CO en fait un excellent matériau pour la surveillance de l'environnement.
- **Stockage d'énergie** : Utilisé comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs, offrant une capacité spécifique élevée et une charge et une décharge rapides.
- **Biomédical** : Médicaments chargeables pour la thérapie photothermique ou l'administration de médicaments.

3.3.6 Nanotubes de tungstène

Les nanotubes de tungstène sont des structures creuses unidimensionnelles de trioxyde de tungstène jaune dont la morphologie tubulaire leur confère des propriétés physicochimiques uniques, qui sont largement utilisées dans les nanodispositifs et le stockage d'énergie.

Caractéristiques morphologiques des nanotubes de tungstène

Le diamètre des nanotubes de tungstène est généralement compris entre 20 et 100 nanomètres, l'épaisseur de la paroi est de 5 à 20 nanomètres et la longueur peut atteindre 1 à 20 microns. Le TEM a montré que la paroi du tube était composée d'un octaèdre monoclinique WO_6 avec une cavité uniforme dans le tube. Son rapport longueur/diamètre peut atteindre plus de 50 et a une courbure de surface élevée.

Propriétés physicochimiques des nanotubes de tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les nanotubes de tungstène sont de couleur jaune clair, avec une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV, une surface spécifique de 20-40 m²/g et une structure creuse qui améliore leurs capacités d'adsorption et de transport d'ions. La stabilité thermique est bonne, mais la paroi du tube peut s'effondrer à des températures élevées. Chimiquement, les nanotubes sont actifs à la fois sur les surfaces interne et externe et peuvent être convertis en un état à faible teneur en oxygène WO₃ dans une atmosphère réductrice.

Méthode de préparation de nanotubes de trioxyde de tungstène jaune de tungstène

Les méthodes de préparation des nanotubes jaunes de trioxyde de tungstène comprennent :

- **Méthode du modèle** : Dépôt avec de l'aluminium anodisé (AAO) comme modèle [de trioxyde de tungstène](#), puis dissolution du modèle avec de la lessive.
- **Méthode hydrothermale** : le tungstate de sodium est utilisé comme matière première et du polyéthylène glycol (PEG) est ajouté pour induire la croissance tubulaire.
- **Méthode électrochimique** : génération directe de réseaux de nanotubes par anodisation d'une feuille de tungstène. Ces méthodes nécessitent un contrôle de la taille des pores du modèle ou des conditions de croissance pour créer une structure creuse.

Domaines d'application des nanotubes jaunes de tungstène

Les nanotubes de tungstène ont des applications importantes dans les domaines suivants :

- **Stockage d'énergie** : Dans les batteries au lithium ou les supercondensateurs, les structures creuses fournissent des canaux de diffusion d'ions rapides.
- **Photocatalyse** : Les surfaces intérieures et extérieures améliorent l'absorption de la lumière et l'efficacité catalytique.

3.3.7 Boules creuses en tungstène

Les sphères creuses en tungstène font référence à du trioxyde de tungstène jaune sphérique avec une structure creuse tridimensionnelle, qui a un potentiel dans le domaine du stockage d'énergie et de la catalyse en raison de sa faible densité et de sa grande surface spécifique.

Caractéristiques morphologiques des billes creuses en tungstène

Le diamètre de la boule creuse en tungstène est compris entre 0,2 et 5 microns, l'épaisseur de la coquille est de 10 à 100 nanomètres et l'intérieur est une cavité creuse. Le MEB et le MET ont montré que la surface peut être composée de nanoparticules ou de nanofeuillets, et que la structure cristalline est principalement de type cristallin monoclinique, et que l'octaèdre WO₆ forme une structure en coquille.

Propriétés physicochimiques des billes creuses en tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La sphère creuse en tungstène est de couleur jaune clair, avec une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV, et une surface spécifique de 20-50 m²/g, qui est réduite par la structure creuse (moins de 7,16 g/cm³). La stabilité thermique est bonne, mais la coque peut se fissurer à des températures élevées.

Méthode de préparation des billes creuses en tungstène

La méthode de préparation des billes creuses en tungstène comprend :

- **Méthode du modèle** : Des microsphères de polystyrène (PS) sont utilisées comme modèles, recouvertes de WO₃ puis calcinées pour éliminer le modèle.
- **Méthode de séchage par atomisation** : la solution de tungstate est atomisée et traitée thermiquement pour former une structure creuse.
- **Méthode d'auto-assemblage** : Les nanoparticules de WO₃ sont amenées à s'auto-assembler en formes sphériques par méthode hydrothermale. Ces méthodes nécessitent un contrôle de la taille du modèle et de la température de calcination.

Domaine d'application des billes creuses en tungstène

Les applications des billes creuses en tungstène comprennent :

- **Stockage d'énergie** : Fournit une capacité spécifique élevée et un transport rapide des ions dans les batteries au lithium.
- **Photocatalyse** : Les structures creuses améliorent la diffusion de la lumière et l'activité catalytique.
- **Adsorbants** : utilisés pour éliminer les substances toxiques de l'eau.
- **Capteur** : sensible à l'humidité ou aux gaz.

Caractéristiques et limites des billes creuses en tungstène

Les avantages des billes creuses en tungstène sont leur faible densité et leur grande surface spécifique, mais le processus de préparation complexe et la coque fragile limitent leur durabilité.

3.4 Classification du trioxyde de tungstène jaune en fonction de la taille des particules

La taille des particules de trioxyde de tungstène jaune (WO₃) est l'une des bases importantes de sa classification, ce qui affecte directement ses propriétés physiques, son comportement chimique et ses domaines d'application. En fonction de la taille des particules, le tungstène peut être divisé en trois catégories : le tungstène jaune à grain grossier, le tungstène jaune à grain ultra-fin et le tungstène micro-jaune. Ces catégories reflètent les changements de l'échelle macro à l'échelle micro, et chaque classe présente des différences significatives dans les processus de préparation et les utilisations. Voici une discussion détaillée de chaque type de fonctionnalité.

3.4.1 Trioxyde de tungstène jaune à gros grains

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le trioxyde de tungstène jaune à gros grains fait référence au trioxyde de tungstène jaune avec une grande taille de particules, généralement d'un diamètre de plus de 10 microns, qui est largement utilisé dans les domaines industriels traditionnels et est favorisé en raison de sa préparation simple et de son faible coût.

Caractéristiques du trioxyde de tungstène jaune à grain grossier

La taille des particules de chrysten à gros grains est généralement comprise entre 10 et 100 microns, et la morphologie est principalement constituée de polyèdres irréguliers ou de particules en vrac. La microscopie électronique à balayage montre que la surface est rugueuse et peut présenter des microfissures ou des pores. Sa structure cristalline est dominée par la forme cristalline monoclinique, et l'octaèdre WO_6 forme un réseau tridimensionnel régulier. En raison de la plus grande taille des particules, leur surface spécifique est faible, généralement entre 0,5 et 2 m^2/g .

Propriétés physicochimiques du trioxyde de tungstène jaune à gros grains

Le trioxyde de tungstène jaune à gros grains est jaune clair ou jaune-vert, avec une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV, une densité de 7,16 g/cm^3 , une excellente stabilité thermique et un point de fusion de 1473 °C. Il a une grande stabilité chimique et n'est pas facile à décomposer à l'air, mais il peut être dissous pour former des ions tungstate (WO_4^{2-}) dans des conditions alcalines. En raison de la petite surface spécifique, son activité de surface est faible et la vitesse de réaction est lente.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune à gros grains

Le processus de préparation du trioxyde de tungstène jaune à gros grains est simple, généralement par :

- **Méthode de calcination** : le paratungstate d'ammonium est calciné dans l'air à 500-700 °C pour générer directement des particules grossières.
- **Méthode de réaction en phase solide** : l'acide tungstique ou le concentré de tungstène est utilisé comme matière première, et il est refroidi pour former de grosses particules après une torréfaction à haute température. Ces méthodes ne nécessitent pas de contrôle fin de la croissance des particules et conviennent à la production à grande échelle.

Domaines d'application du trioxyde de tungstène jaune à gros grains

Le trioxyde de tungstène jaune à gros grains est principalement utilisé dans les industries traditionnelles :

- **Métallurgie des poudres** : utilisée comme matière première pour la production de poudre de tungstène métallique et de carbure de tungstène, utilisée dans la fabrication d'outils en carbure cimenté et de pièces résistantes à l'usure.
- **Pigments** : fournissent une couleur jaune stable dans les céramiques et les peintures, en raison des grosses particules, l'uniformité de la couleur est modérée.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Support de catalyseur** : utilisé comme matériau de base dans les réactions chimiques, porteur de substances actives. Sa faible surface spécifique limite son application dans le domaine de la haute précision.

Les avantages du trioxyde de tungstène jaune à gros grains sont un faible coût de préparation et une grande stabilité, ce qui le rend adapté à une utilisation industrielle en vrac. Mais sa faible activité de surface et la grande taille de ses particules le rendent médiocre dans les nanotechnologies ou les scénarios de haute activité.

3.4.2 Trioxyde de tungstène jaune à grain ultrafin

Le trioxyde de tungstène jaune à particules ultrafines fait référence au trioxyde de tungstène jaune d'une taille de particule comprise entre 100 nanomètres et 1 micron, qui présente les caractéristiques de l'échelle micronique et nanométrique et joue un rôle important dans les matériaux haute performance.

Caractéristiques du trioxyde de tungstène jaune à grain ultrafin

La gamme de tailles de particules de trioxyde de tungstène jaune à grain ultrafin est de 0,1 à 1 micron (100 à 1000 nanomètres), la morphologie est principalement sphérique ou presque sphérique et la distribution des particules est relativement uniforme. Le MEB et la microscopie électronique à transmission (MET) ont montré que la surface était lisse et que la structure cristalline était dominée par la forme cristalline monoclinique, et certains d'entre eux peuvent être de forme cristalline hexagonale. Sa surface spécifique est comprise entre 5 et 20 m²/g, ce qui est nettement supérieur à celui du trioxyde de tungstène jaune à gros grains.

Propriétés physicochimiques de la xantramite à particules ultrafines

Le trioxyde de tungstène jaune ultrafin est de couleur jaune clair, avec une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV et une densité de près de 7,16 g/cm³. Il a une bonne stabilité thermique, mais à des températures élevées, il peut perdre un peu d'oxygène en raison des effets de surface. Chimiquement, son activité de surface est supérieure à celle du trioxyde de tungstène jaune à gros grains, et il présente des capacités plus fortes en photocatalyse ou en adsorption de gaz. L'effet de taille des particules ultrafines entraîne des améliorations des propriétés électriques et optiques, telles qu'une conductivité et une efficacité d'absorption de la lumière légèrement plus élevées.

Méthode de préparation de particules ultrafines de trioxyde de tungstène jaune

La préparation de particules ultrafines de xantone doit contrôler la croissance des particules, notamment :

- **Méthode chimique humide** : une solution de tungstate de sodium est utilisée comme matière première, calcinée à 400-600 °C après acidification et précipitation, et un dispersant (tel que le PVP) est ajouté pour contrôler la taille des particules.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Méthode de broyage mécanique** : le trioxyde de tungstène jaune à gros grains est broyé à une taille ultra-fine par un broyeur à boulets à haute énergie.
- **Méthode solvothermique** : L'acide tungstique est utilisé comme précurseur à haute température et à haute pression pour ajuster le temps de réaction afin de générer des particules ultrafines. Ces méthodes doivent équilibrer la taille des particules et la stabilité de la forme cristalline.

Domaines d'application du trioxyde de tungstène jaune à grain ultrafin

Le trioxyde de tungstène jaune à grain ultrafin est largement utilisé dans les domaines suivants :

- **Photocatalyseur** : Une surface spécifique plus élevée améliore l'efficacité photocatalytique et est utilisé pour le traitement de l'environnement.
- **Matériaux de stockage d'énergie** : offrent une capacité spécifique plus élevée et une stabilité de cycle dans les anodes des batteries au lithium.
- **Métallurgie des poudres** : préparation de poudre de tungstène à grain fin pour des produits de tungstène de haute précision.

Caractéristiques et limites du trioxyde de tungstène jaune à grain ultrafin

Le trioxyde de tungstène jaune à grain ultrafin combine une activité élevée et une facilité de traitement pour les applications de milieu à haut de gamme. Cependant, il est plus coûteux à préparer que les particules grossières et peut affecter les performances en raison de l'agglomération.

3.4.3 Trioxyde de tungstène jaune micron

Le trioxyde de tungstène jaune micron fait référence au trioxyde de tungstène jaune avec une taille de particule comprise entre 1 et 10 microns, qui est la forme de taille intermédiaire la plus courante dans l'industrie et est largement utilisée dans une variété de scénarios.

Caractéristiques du trioxyde de tungstène jaune micron

La gamme de taille des particules de trioxyde de tungstène jaune au micron est de 1 à 10 microns, et la morphologie est principalement polyédrique ou irrégulière, et la distribution des particules est relativement uniforme. L'observation MEB a montré que la rugosité de surface était modérée, que la structure cristalline était dominée par la forme cristalline monoclinique et que l'octaèdre WO_6 formait une structure tridimensionnelle stable. Sa surface spécifique est comprise entre 2 et 5 m^2/g , entre les particules grossières et ultrafines.

Propriétés physicochimiques du trioxyde de tungstène jaune micron

Le trioxyde de tungstène jaune micron est jaune clair, avec une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV, une densité de 7,16 g/cm^3 et une stabilité thermique comparable à celle du trioxyde de tungstène jaune à grain grossier. Il est chimiquement stable et peut être converti en un état à faible teneur en oxygène WO_3 dans

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

une atmosphère réductrice. Sa taille de taille micronique lui confère une activité de surface modérée, et ses propriétés optiques et électriques sont conformes à celles du trioxyde de tungstène jaune conventionnel, mais présentent une meilleure dispersibilité dans certaines applications.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune micron

Les méthodes de préparation du trioxyde de tungstène jaune micron comprennent :

- **Méthode de calcination** : L'acide tungstique ou le paratungstate d'ammonium est utilisé comme matière première et calciné à 500-700 °C pour contrôler la vitesse de refroidissement afin de générer des particules microniques.
- **Méthode de séchage par atomisation** : la solution de tungstate est atomisée puis traitée thermiquement pour former des particules de taille micrométrique uniforme.

Domaines d'application du trioxyde de tungstène jaune micron

Le trioxyde de tungstène jaune micron est largement utilisé dans les domaines suivants :

- **Métallurgie des poudres** : production de poudre de tungstène de taille moyenne, adaptée au carbure cémenté et à l'alliage de tungstène.
- **Pigments céramiques** : fournissent une teinte jaune uniforme pour les carreaux de céramique et l'artisanat.
- **Catalyseur** : en tant que support ou composant actif, utilisé dans les réactions chimiques.
- **Matériaux électrochromes** : Les particules microniques offrent des propriétés stables dans le verre intelligent.

3.4.4 Xantrée submicronique

Le trioxyde de tungstène jaune submicronique fait référence au trioxyde de tungstène jaune (WO_3) avec des tailles de particules comprises entre 100 nanomètres et 1 micron, ce qui le rend adapté aux propriétés à l'échelle nanométrique et micronique, et a des applications importantes dans le domaine des matériaux haute performance.

Caractéristiques du trioxyde de tungstène jaune submicronique

Le trioxyde de tungstène jaune submicronique a une gamme de tailles de particules de 0,1 à 1 micron (100 à 1000 nanomètres) et est principalement sphérique, polyédrique ou légèrement irrégulière. Observée par microscopie électronique à balayage (MEB) ou microscopie électronique à transmission (MET), la distribution des particules est relativement uniforme et la surface est lisse ou légèrement rugueuse. Sa structure cristalline est généralement de forme cristalline monoclinique, et l'octaèdre WO_6 forme un réseau tridimensionnel régulier. La surface spécifique est généralement comprise entre 5 et 20 m^2/g , entre le micro-tungstène et le nano-tungstène.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Propriétés physicochimiques du trioxyde de tungstène jaune submicronique

Le trioxyde de tungstène jaune submicronique est jaune clair avec une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV et une densité de 7,16 g/cm³. Il a une bonne stabilité thermique, un point de fusion de 1473 °C, et est chimiquement stable dans l'air, et peut être dissous dans des conditions alcalines pour former des ions tungstate (WO₄²⁻). La taille submicronique rend son activité de surface supérieure à celle du micro-xantréen mais inférieure à celle du nano-xa-tungstène, avec des propriétés optiques et électriques améliorées, telles que l'efficacité d'absorption de la lumière et la mobilité des électrons légèrement améliorées.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune submicronique

Les méthodes de préparation du trioxyde de tungstène jaune submicronique comprennent :

- **Méthode chimique humide** : le tungstate de sodium est utilisé comme matière première, calciné à 400-600 °C après acidification et précipitation, et des dispersants (tels que le PVP) sont ajoutés pour contrôler la croissance des particules à un niveau submicronique.
- **Méthode de broyage mécanique** : le trioxyde de tungstène jaune de taille micrométrique est broyé à une taille inférieure au micron par un broyeur à boulets à haute énergie.
- **Méthode solvothermique** : le [paratungstate d'ammonium](#) est utilisé comme précurseur, et les conditions de réaction sont ajustées à haute température et à haute pression pour générer des particules submicroniques. Ces méthodes nécessitent un contrôle précis de la taille des particules pour éviter un raffinement excessif.

Applications du trioxyde de tungstène jaune submicronique

Le trioxyde de tungstène jaune submicronique a un large éventail d'applications dans les domaines suivants : Photocatalyseurs : sa surface spécifique élevée le rend excellent pour la dégradation photocatalytique des matières organiques ou la production d'hydrogène. Matériau de stockage d'énergie : En tant que matériau d'anode pour les batteries au lithium, il offre une capacité spécifique et une stabilité modérées.

3.4.5 Trioxyde de tungstène nano jaune

Le nano xantréen fait référence au trioxyde de tungstène jaune d'une taille de particule comprise entre 1 et 100 nanomètres, qui présente des avantages significatifs dans le domaine de la nanotechnologie et de la haute technologie en raison de sa taille de particule extrêmement petite et de sa surface spécifique élevée.

Caractéristiques des particules de trioxyde de tungstène nano-jaune

La gamme de taille des particules de trioxyde de tungstène nano-jaune est de 1 à 100 nanomètres, et la morphologie est principalement sphérique ou presque sphérique, et la distribution des particules est très

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

uniforme. La TEM montre que la surface est lisse et que la structure cristalline est dominée par la forme cristalline monoclinique, et certains d'entre eux peuvent être de forme cristalline hexagonale ou de forme cristalline orthorhombique. Il a une positivité de surface spécifique élevée, généralement entre 20 et 50 m²/g, et présente un effet nano prononcé.

Propriétés physicochimiques du trioxyde de tungstène nano-jaune

Le trioxyde de tungstène nano-jaune est jaune clair, avec une bande interdite d'environ 2,6-2,8 eV et une densité de près de 7,16 g/cm³. Sa stabilité thermique est cohérente avec celle du trioxyde de tungstène jaune macroscopique, mais à haute température, il peut être légèrement perdu en raison des effets de surface. Chimiquement, l'activité de surface du trioxyde de tungstène nano-jaune est extrêmement élevée et il fonctionne bien dans la photocatalyse, l'adsorption et les réactions électrochimiques. En raison de l'effet de taille quantique, ses propriétés optiques et électriques sont considérablement améliorées, telles que la bande interdite peut être légèrement décalée vers le bleu et la conductivité est améliorée.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène nano-jaune

Les méthodes de préparation du trioxyde de tungstène nano-jaune comprennent :

- **Méthode solvothermique** : le tungstate de sodium est utilisé comme matière première, et des tensioactifs (tels que le CTAB) sont ajoutés à 180-220 °C pour contrôler la taille des particules.
- **Dépôt en phase vapeur** : Les nanoparticules sont formées par évaporation des précurseurs de WO₃ dans une atmosphère inerte.
- **Méthode de microémulsion** : l'acide tungstique est utilisé comme matière première dans un système biphasé huile-eau pour générer des nanoparticules uniformes. Ces méthodes nécessitent des conditions de réaction étroitement contrôlées pour garantir une taille nanométrique.

Domaines d'application du trioxyde de tungstène nano-jaune

Le trioxyde de tungstène nano-jaune est largement utilisé dans les domaines de haute technologie :

- **Photocatalyse** : La surface spécifique élevée et l'activité la rendent extrêmement efficace dans la séparation de l'eau et le contrôle de la pollution.
- **Stockage d'énergie** : Fournit une capacité spécifique théorique allant jusqu'à 693 mAh/g dans l'anode d'une batterie au lithium.
- **Capteur de gaz** : très sensible au H₂, au CO et à d'autres gaz, utilisé pour la surveillance de l'environnement.
- **Électrochrome** : Utilisé dans le verre intelligent pour fournir une réponse rapide des couleurs.

3.4.6 Trioxyde de tungstène jaune subnano

Le trioxyde de tungstène jaune sub-nano fait référence au trioxyde de tungstène jaune avec une taille de particule inférieure à 1 nanomètre, généralement sous la forme d'amas atomiques ou d'amas moléculaires,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

et a une valeur unique dans la recherche fondamentale et la technologie de pointe en raison de sa taille extrêmement petite.

Caractéristiques du trioxyde de tungstène sub-nano jaune

La taille du trioxyde de tungstène jaune subnanométrique varie de 0,1 à 1 nanomètre (1-10 Å) et est proche de l'échelle moléculaire ou de l'amas pour former une structure cristalline complète.

La morphologie est constituée d'amas amorphes ou de particules ultra-petites qui doivent être caractérisées par TEM à haute résolution ou spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). En raison de sa taille extrêmement petite, sa surface spécifique peut atteindre plus de 100 m²/g, et presque tous les atomes sont exposés à la surface.

Propriétés physicochimiques du trioxyde de tungstène sub-nano jaune

La couleur du trioxyde de tungstène jaune subnanométrique peut être jaune clair ou aucune couleur évidente, et la bande interdite est considérablement augmentée en raison de l'effet de confinement quantique (qui peut dépasser 3,0 eV). Sa densité est difficile à mesurer avec précision car les particules sont proches du niveau moléculaire. La stabilité thermique est médiocre et il est facile de s'agréger en particules plus grosses ou de se décomposer à haute température. Chimiquement, le rapport d'atomes de surface du xantréen sub-nanométrique est extrêmement élevé, et son activité dépasse de loin celle des autres formes, et il présente des caractéristiques catalytiques homogènes dans les réactions catalytiques.

Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune sub-nano

Les méthodes de préparation du trioxyde de tungstène sub-nano jaune sont plus complexes, notamment :

- **Méthode de réduction chimique** : en utilisant du tungstate comme matière première, des sous-nano-clusters sont générés sous l'action d'agents réducteurs puissants (tels que le NaBH₄).
- **Méthode de la phase gazeuse** : Le dépôt de sous-nanoparticules dans un environnement sous vide par évaporation laser WO₃.
- **Méthode de protection des ligands** : Enveloppez les amas moléculaires WO₃ avec des ligands organiques (par exemple, PVP) pour les empêcher de s'agréger en particules plus grosses. Ces méthodes doivent être utilisées dans un environnement propre pour éviter la contamination du monde extérieur.

Domaines d'application du trioxyde de tungstène jaune sub-nano

Le tungstène sub-nano est principalement utilisé dans des domaines de pointe :

- **Catalyseurs** : présentent une activité élevée proche de la catalyse monoatomique dans l'oxydation du CO ou la synthèse organique.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Biomédical** : en tant que vecteur de médicament ou agent d'imagerie en raison de sa taille ultra-petite qui lui permet de pénétrer à l'intérieur des cellules.
- **Dispositifs optoélectroniques** : offrent d'excellentes performances optiques dans les affichages à points quantiques.
- **Recherche fondamentale** : pour explorer les effets quantiques et la chimie de surface des WO₃.

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

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

2. product characteristics

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

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

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

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

4. Packaging and warranty

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

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

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 4 Structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune, WO_3 , est un oxyde de métal de transition important, et ses propriétés physiques et chimiques sont fondamentales pour la compréhension. Ce chapitre discutera en détail des caractéristiques de la structure cristalline du tungstène sous quatre aspects : théorie de base, arrangement atomique, base de cristallographie et type de structure cristalline.

4.1 Théorie de base de la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune est le déterminant central de ses propriétés, et sa théorie de base est basée sur la chimie des cristaux et la physique de l'état solide, impliquant la coordination interatomique, la liaison et la stabilité structurelle.

La formule chimique du trioxyde de tungstène jaune est WO_3 , ce qui indique que chaque atome de tungstène se combine avec trois atomes d'oxygène pour former une structure cristalline stable. Sa structure cristalline consiste en la disposition spatiale des atomes de tungstène et d'oxygène, ce qui affecte directement ses propriétés optiques, électriques et thermiques. Par exemple, les propriétés semi-conductrices du trioxyde de tungstène jaune (par exemple, bande interdite de 2,6 à 2,8 eV) sont dues à la distribution de bande des électrons dans son réseau cristallin, et sa stabilité est étroitement liée à la régularité de la structure cristalline.

L'unité de base de la structure cristalline jaune de trioxyde de tungstène est l'octaèdre WO_6 , c'est-à-dire qu'un atome de tungstène est situé au centre, entouré de six atomes d'oxygène, et le nombre de coordination est 6. Ces octaèdres sont connectés par le partage d'angle, le partage de bord ou le partage de visage pour former un réseau tridimensionnel. La géométrie et la disposition de l'octaèdre WO_6

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

déterminent la forme cristalline et les propriétés physiques du tungstène.

La structure cristalline du jaune de tungstène subit un changement de phase avec la température, ce qui est une partie importante de sa théorie de base. À température ambiante, le tungstène existe principalement sous forme de cristaux monocliniques, et avec l'augmentation de la température, il peut être successivement transformé en forme de cristaux orthorhombiques (au-dessus de 330 °C), en forme de cristaux tétraonaux (au-dessus de 740 °C), et même dans des conditions extrêmes (telles que la haute pression ou le dopage) pour former une forme de cristal cubique. Ces transitions de phase ne modifient pas sa composition chimique (WO_3), mais ajustent plutôt l'angle d'inclinaison et la connexion de l'octaèdre WO_6 , ce qui entraîne une modification de la symétrie du réseau.

La théorie de la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune implique également la stabilité de la teneur en oxygène. WO_3 est saturé en oxygène sans vide anaérobie. Si la teneur en oxygène est réduite (par exemple, $W_{20}O_{58}$ ou $W_{18}O_{49}$) dans une atmosphère réductrice, des défauts dans la structure cristalline peuvent se produire, entraînant une distorsion octaédrique ou une fracture. Par conséquent, la théorie de la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune met l'accent sur sa régularité et sa stabilité dans l'état de saturation en oxygène.

L'étude de la structure cristalline du tungstène est basée sur les techniques de diffraction des rayons X (DRX), de diffraction des neutrons et de microscopie électronique. La diffraction des rayons X détermine les paramètres du réseau et les groupes spatiaux, la diffraction des neutrons révèle l'emplacement précis des atomes d'oxygène et la microscopie électronique à transmission (MET) fournit des images locales à l'échelle atomique. Ensemble, ces méthodes forment la base de la théorie de la structure des cristaux de tungstène.

4.1.2 Arrangement atomique du tungstène

L'arrangement atomique du tungstène fait référence à la distribution spatiale des atomes de tungstène et d'oxygène dans le réseau cristallin et à leur mode de connexion, qui est la clé pour comprendre sa structure cristalline.

Dans un cristal de trioxyde de tungstène jaune, l'atome de tungstène est situé au centre de l'octaèdre WO_6 , et chaque atome de tungstène est coordonné avec six atomes d'oxygène, et la longueur de la liaison W-O est d'environ 1,8-2,0 Å (en raison de légères différences dans la forme cristalline). Ces octaèdres sont reliés par des connexions coangulaires pour former un cadre tridimensionnel, c'est-à-dire que chaque atome d'oxygène appartient à deux octaèdres WO_6 en même temps. Cette méthode d'assemblage coangulaire permet au treillis d'avoir une certaine ouverture, tout en maintenant la stabilité de la structure.

Si l'on prend l'exemple de la forme cristalline monoclinique la plus courante, son arrangement atomique présente les caractéristiques suivantes :

- **Atomes de tungstène** : situés à une position spécifique dans le réseau cristallin (4e à Wyckoff) pour former une distribution périodique.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Atomes d'oxygène** : Il en existe deux types, l'un qui relie deux atomes de tungstène (oxygène pont) et l'autre qui coordonne un seul atome de tungstène (oxygène terminal). La distribution des atomes d'oxygène est légèrement décalée, ce qui entraîne une légère inclinaison de l'octaèdre.
- **Paramètres du réseau** : $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$, $\beta=90,91^\circ$, groupe d'espace $P2_1/n$. Cette disposition rend la forme cristalline monoclinique moins symétrique et il y a une certaine distorsion dans le réseau cristallin.

Au fur et à mesure que la température augmente, la disposition des atomes s'ajuste. Par exemple:

- **Forme cristalline orthorhombique** : l'octaèdre a un angle d'inclinaison réduit, le décalage des atomes d'oxygène est réduit et la symétrie du réseau est améliorée (groupe d'espace $Pnma$).
- **Forme cristalline tétragonale** : l'octaèdre est davantage aligné et disposé plus régulièrement le long de l'axe c (groupe d'espace $P4/nmm$). Ces changements n'impliquent pas un changement dans l'espèce ou le nombre d'atomes, seuls la position spatiale et l'angle de liaison sont ajustés.

La liaison W-O dans le tungstène est partiellement covalente et ionique. L'état d'oxydation +6 du tungstène lui permet de former de fortes liaisons chimiques avec les atomes d'oxygène, et l'énergie de liaison est d'environ 600-700 kJ/mol. Cette propriété de liaison rend le réseau solide tout en permettant un certain degré de flexibilité pour s'adapter à la transition de phase.

Par observation TEM à haute résolution, l'arrangement atomique du tungstène présentait un réseau périodique, l'atome de tungstène en tant qu'élément lourd présentait des points brillants et l'atome d'oxygène était plus sombre en raison de la faible capacité de diffusion des électrons. Cette disposition est cohérente avec des calculs théoriques tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vérifie la précision de sa structure.

4.1.2 Connaissances de base de la cristallographie au tungstène (système cristallin, réseau, etc.)

La cristallographie du trioxyde de tungstène jaune couvre son système cristallin, son type de réseau et les paramètres associés, et constitue la base théorique de la compréhension de sa diversité structurale.

Classification du système de cristal de tungstène

La structure cristalline du tungstène peut être classée dans les systèmes cristallins suivants, qui varient selon les conditions :

- **Système cristallin monoclinique** : la forme principale à température ambiante, paramètres de réseau $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$.
- Système cristallin orthogonal : intervalle 330-740° C, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Système cristallin tétragonal : au-dessus de 740° C, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Système cristallin hexagonal : sous certaines conditions (comme la synthèse hydrothermale), $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Système à cristaux cubiques : induction à haute pression ou dopage, $a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Système cristallin trisloping : à basse température (inférieure à -10°C), $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Types de treillis de tungstène

Le type de tungstène en treillis est principalement primitif (type P), mais il dépend du système cristallin. Par exemple:

- Le réseau de la forme cristalline monoclinique est de type P et le groupe d'espace $P2_1/n$.
- La forme cristalline orthorhombique est de type P et le groupe d'espace $Pnma$.
- La forme cristalline tétragonale est de type P et le groupe d'espace est $P4/nmm$. Il n'y a pas de points de symétrie centraux supplémentaires (par exemple, le centre du corps ou le centre de la face) dans le réseau, reflétant la périodicité simple de la connexion octaédrique WO_6 .

Paramètres du réseau cristallin de tungstène

Les paramètres du réseau des différentes formes cristallines sont significativement différents, si l'on prend l'exemple des formes cristallines monocliniques : $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$, $\beta=90,91^\circ$. Ces paramètres sont déterminés par la DRX et se dilatent légèrement avec l'augmentation de la température. Par exemple, le A et le B de la forme tétragonale ont tendance à être égaux et l'axe C est raccourci.

Le réseau de Bravi de trioxyde de tungstène jaune est dominé par le réseau d'origine, et la disposition de l'octaèdre WO_6 détermine la périodicité du réseau. Le réseau de la forme cristalline monoclinique a la symétrie la plus faible, tandis que la forme cristalline cubique atteint la symétrie la plus élevée.

4.1.3 Le type de structure cristalline auquel appartient le tungstène

Le type de structure cristalline de l'arôme de tungstène peut être classé comme une structure liée à la pérovskite, qui se manifeste par une structure déformée de type ReO_3 .

La structure idéale du trioxyde de tungstène jaune est similaire à celle du ReO_3 (trioxyde de rhénium) et se compose d'octaèdres MO_6 (M est métallique) reliés à un angle commun pour former un cadre cubique. Les caractéristiques du type ReO_3 sont les suivantes :

- Chaque atome métallique coordonne 6 atomes d'oxygène.
- L'atome d'oxygène relie deux atomes métalliques pour former un réseau tridimensionnel.
- Idéalement, il s'agit d'un système à cristaux cubiques avec un groupe d'espace de $Pm3m$.

La structure réelle du trioxyde de tungstène jaune est une aberration de type ReO_3 , qui se traduit

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

principalement par :

- **Inclinaison octaédrique** : L'octaèdre WO_6 n'est pas parfaitement aligné, mais plutôt incliné, ce qui entraîne une diminution de la symétrie (par exemple, forme cristalline monoclinique).
- **Changements de paramètres du réseau** : $A=B=C$ de la structure cubique idéale devient $A \neq B \neq C$ (forme cristalline monoclinique) ou $A=B \neq C$ (forme cristalline tétragonale) en trioxyde de tungstène jaune.
- **Décalage** de l'atome d'oxygène : La position de l'atome d'oxygène s'écarte du point idéal, ce qui entraîne une distorsion du réseau.

La structure de type ReO_3 est une forme simplifiée de pérovskite (ABO_3) avec l'élimination des cations en position A. Le WO_3 du trioxyde de tungstène jaune peut être considéré comme la position B (tungstène) et la fraction atome d'oxygène de la structure de la pérovskite, et ses propriétés de lacune le rendent différent des pérovskites intactes.

La forme cristalline spécifique du tungstène est attribuée

- **Forme cristalline monoclinique** : le type ReO_3 le plus déformé, avec la symétrie la plus faible.
- **Formes cristallines orthorhombiques et tétragonales** : le degré de distorsion est réduit, proche du type ReO_3 idéal.
- **Forme cristalline cubique** : la plus proche du type ReO_3 , mais rarement observée dans des conditions naturelles.

4.2 Facteurs influençant la structure cristalline du tungstène

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO_3) est affectée par une variété de facteurs, notamment les conditions de préparation, les paramètres environnementaux et les propriétés du matériau lui-même. Ces facteurs déterminent la forme cristalline et les propriétés spécifiques du tungstène en modifiant la disposition, les paramètres du réseau et la symétrie de l'octaèdre WO_6 . Ce qui suit discutera en détail de son influence sur la structure cristalline du tungstène du point de vue des conditions de préparation.

4.2.1 Effet des conditions de préparation sur la structure cristalline du tungstène

Les conditions de préparation sont les principaux facteurs externes affectant la structure des cristaux de tungstène, notamment la température de réaction, la pression, l'atmosphère, la sélection des matières premières et le temps de réaction. Ces conditions déterminent directement le système cristallin (par exemple, monoclinique, orthogonal, tétragonal, etc.) et la stabilité structurelle du tungstène en régulant le processus de nucléation cristalline, de croissance des grains et de transformation de phase.

La température de réaction est le principal facteur qui détermine la forme cristalline de trioxyde de tungstène jaune. Un changement de température déclenche WO_6 L'octaèdre est incliné et la symétrie du réseau change, ce qui entraîne des transitions de phase. Par exemple, dans les préparations industrielles,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la calcination du paratungstate d'ammonium, le contrôle de la température affecte directement la structure cristalline du produit.

La pression de réaction affecte la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune en modifiant le volume du réseau cristallin et l'espacement entre les atomes. En particulier dans des conditions de haute pression, le tungstène peut former des formes cristallines à haute symétrie, telles que des formes cristallines cubiques, qui sont difficiles à réaliser sous une pression normale.

L'atmosphère pendant la préparation (par exemple, oxydante ou réductrice) détermine si la teneur en oxygène est saturée ou non. Si la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère est insuffisante, le tungstène peut être converti en une structure de vacance d'oxygène (par exemple, $W_{20}O_{58}$), ce qui modifie la structure cristalline.

La pureté de la matière première, le type de solvant et le temps de réaction affectent également indirectement la structure cristalline. Par exemple, les matières premières de haute pureté réduisent les défauts de réseau induits par les impuretés, tandis que les solvants dans les méthodes solvothermiques régulent la direction de la croissance du noyau.

4.2.1.1 Effet de la température de réaction sur la structure du cristal de tungstène

La température de réaction est l'un des paramètres les plus importants dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune, ce qui affecte directement son état de phase, les paramètres du réseau et l'arrangement octaédrique WO_6 . La température régule la structure cristalline par des mécanismes thermodynamiques et cinétiques.

Structure cristalline de tungstène à basse température (inférieure à 330°C)

À des températures plus basses (par exemple, -50 °C à 17 °C), le tungstène peut former des cellules tricliniques avec un groupe d'espace P1. À ce moment, l'octaèdre WO_6 est fortement déformé, et la symétrie du réseau est la plus basse, et les paramètres du réseau sont $a \neq b \neq c$, et le $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ est de 90°. Lorsque la température dépasse 17 °C, la forme cristalline triclinique passe à la forme cristalline monoclinique, ce qui indique que la basse température limite la capacité des atomes à réorganiser les atomes.

- **Exemple de préparation** : En laboratoire, la formation de cristaux tricliniques peut être induite par le refroidissement du trioxyde de tungstène jaune monoclinique à moins de -10 °C.
- **Caractéristiques** : La forme cristalline triclinique est instable et n'a de sens que dans les études à basse température.

Structure cristalline de tungstène à température ambiante à moyenne (17°C-330°C).

Dans des conditions de température normales (environ 20-25 °C) à 330 °C, le trioxyde de tungstène jaune

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

est dominé par la forme cristalline monoclinique, le groupe spatial est $P2_1/n$ et les paramètres du réseau sont d'environ $a = 7,306 \text{ \AA}$, $b = 7,540 \text{ \AA}$, $c = 7,692 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,91^\circ$. Il s'agit de la forme cristalline la plus stable du trioxyde de tungstène jaune, et l'octaèdre WO_6 est relié par un angle coangulaire et est légèrement incliné.

- **Exemple de préparation** : Acide tungstique calciné à $400-600^\circ\text{C}$, refroidi à température ambiante pour former une forme cristalline monoclinique.
- **Caractéristiques** : La stabilité de la forme cristalline monoclinique en fait la forme principale dans l'industrie et la recherche scientifique.

Structure cristalline de tungstène à moyennes et hautes températures ($330^\circ\text{C}-740^\circ\text{C}$).

Lorsque la température dépasse 330°C et descend en dessous de 740°C , le tungstène se transforme en orthorhombique, le groupe d'espace est $Pnma$ et les paramètres du réseau sont d'environ $a = 7,341 \text{ \AA}$, $b = 7,570 \text{ \AA}$ et $c = 7,754 \text{ \AA}$. L'angle d'inclinaison de l'octaèdre WO_6 diminue et la symétrie du réseau augmente.

- **Exemple de préparation** : Le tungstène monoclinique est chauffé à 500°C et isolé, ce qui peut stabiliser la forme cristalline orthorhombique.
- **Caractéristiques** : La forme cristalline orthorhombique a une bonne conductivité et une bonne activité catalytique à haute température, mais il est facile de revenir à la forme cristalline monoclinique après refroidissement.

Structure cristalline de tungstène à haute température (supérieure à 740°C).

Au-dessus de 740°C , le tungstène entre dans la forme cristalline tétragonale, le groupe d'espace est $P4/nmm$ et les paramètres du réseau sont d'environ $a=b=5,272 \text{ \AA}$ et $c=7,832 \text{ \AA}$. L'octaèdre WO_6 est davantage aligné, la disposition le long de l'axe c est plus régulière et la symétrie est encore améliorée.

- **Exemple de préparation** : La calcination de O_3 dans une atmosphère oxydante à $800-900^\circ\text{C}$ permet d'obtenir une forme cristalline tétragonale.
- **Caractéristiques** : La forme cristalline tétragonale convient aux applications à haute température, mais elle est instable à température ambiante.

Lorsque la température dépasse 1473°C (point de fusion), le tungstène commence à fondre et la structure cristalline est perdue. S'il est accompagné d'une faible pression partielle d'oxygène à des températures ultra-élevées, il peut se décomposer en oxyde de tungstène ou en tungstène métallique à faible teneur en oxygène.

Mécanisme structurel du cristal de tungstène en raison de l'effet de la température

- **Thermodynamique** : L'augmentation de la température fournit de l'énergie qui permet à l'octaèdre de surmonter la barrière et d'ajuster la disposition.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Cinétique** : Une température élevée accélère la diffusion atomique et favorise la reconstruction du réseau.
- **Chemin de changement** de phase : triclinique→monoclinique→ orthogonal → quadripartite pour améliorer la symétrie à tour de rôle.

La forme cristalline déterminée par la température affecte directement les propriétés du tungstène. Par exemple, les formes monocliniques conviennent à la photocatalyse, les formes orthorhombiques sont meilleures dans la catalyse à haute température et les formes tétraogonales améliorent la conductivité.

4.2.1.2 Effet de la pression de réaction sur la structure cristalline du tungstène

La pression de réaction affecte la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune en modifiant le volume du réseau et l'espacement atomique. L'effet de pression est particulièrement prononcé dans la synthèse à haute pression ou dans des conditions particulières.

Structure cristalline de tungstène à pression atmosphérique

À une pression atmosphérique standard (environ 0,1 MPa), la forme cristalline du tungstène est principalement déterminée par la température, la forme cristalline monoclinique est à température ambiante et la forme cristalline peut être orthogonale ou tétraogonale à haute température. La disposition de l'octaèdre WO_6 est affectée par la dilatation thermique, et l'effet direct de la pression sur le réseau cristallin n'est pas évident.

- **Exemple de préparation** : La méthode conventionnelle de calcination ou hydrothermale est réalisée sous pression atmosphérique pour générer une forme cristalline monoclinique.
- **Caractéristiques** : La structure cristalline est stable sous la pression atmosphérique, adaptée à la production à grande échelle.

Structure cristalline de tungstène à moyenne pression (1-100 MPa)

Dans la gamme des moyennes pressions (par exemple, 1-10 MPa dans les réactions hydrothermales), le tungstène est toujours dominé par les cristaux monocliniques, mais les paramètres du réseau peuvent être légèrement comprimés. Par exemple, la longueur des axes a, b et c peut être réduite de 0,1 % à 0,5 %, et le degré de distorsion octaédrique peut varier légèrement.

- **Exemple de préparation** : Le trioxyde de tungstène jaune a été synthétisé dans des conditions hydrothermales de 5 MPa et 200°C, et le réseau cristallin était légèrement dense.
- **Caractéristiques** : La pression moyenne a un effet limité sur la forme cristalline, mais peut améliorer l'uniformité du grain.

Structure cristalline de trioxyde de tungstène jaune haute pression (100 MPa-10 GPa)

Dans des conditions de pression élevée (par exemple, 100 MPa à 10 GPa), le tungstène peut former des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

formes cristallines très symétriques, telles que cubiques (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$). À ce moment, l'octaèdre WO_6 est forcé d'être étroitement aligné, les paramètres du réseau ont tendance à être $a=b=c$, et la distorsion disparaît.

- **Exemple de préparation** : La forme cristalline cubique est combinée à 5 GPa, 1000°C à l'aide d'un appareil à haute pression (par exemple, une enclume en diamant).
- **Caractéristiques** : La forme cristalline cubique a la symétrie la plus élevée, mais elle est instable sous une pression normale et peut revenir à la forme cristalline monoclinique après soulagement de la pression.
- **Forme transitionnelle** : Dans la gamme de 1 à 5 GPa, un état de transition de forme tétragonale peut se produire.

Structure cristalline de tungstène à ultra-haute pression (supérieure à 10 GPa).

À des pressions ultra-élevées (par exemple, 20 GPa), le tungstène peut subir un effondrement structurel ou former de nouvelles phases de haute pression, telles que des formes cristallines amorphes ou inconnues. À ce stade, la longueur de la liaison W-O est considérablement raccourcie et le volume du réseau est comprimé de plus de 10 %.

- **Exemple de préparation** : Une transformation structurelle a été observée en laboratoire par le biais d'expériences à ultra-haute pression.
- **Caractéristiques** : La valeur de recherche de la phase à ultra-haute pression est supérieure à la praticabilité.

Mécanisme structurel du cristal de tungstène sous pression

- **Compression volumétrique** : La pression réduit l'espacement du réseau, forçant l'alignement octaédrique.
- **Amélioration de la symétrie** : La haute pression surmonte la barrière d'énergie de l'inclinaison octaédrique et améliore la symétrie du réseau.
- **Entraînement à changement de phase** : la pression et la température travaillent ensemble pour induire des formes cristallines à haute densité.

4.2.1.3 Effet du temps de réaction sur la structure du cristal de tungstène

Le temps de réaction est un paramètre clé dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune (WO_3), qui a un effet significatif sur sa structure cristalline en influençant la formation de la nucléation des cristaux, la croissance des grains et la transition de phase. La durée du temps de réaction est directement liée à la maturité et à la stabilité structurelle du cristal.

Effet d'un temps de réaction court (de quelques secondes à quelques minutes) sur la structure des cristaux de tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Dans des temps de réaction très courts (par exemple, de quelques secondes à quelques minutes), la structure cristalline du tungstène est souvent dans un état de développement incomplet et peut former un état amorphe ou transitionnel. Par exemple, dans le cas d'une précipitation rapide ou d'une synthèse assistée par micro-ondes, les noyaux cristallins d' WO_3 commencent tout juste à se former et manquent de temps pour un arrangement ordonné.

- **Caractéristiques structurales** : amorphe ou nanocristalline, paramètres de réseau peu clairs, l'arrangement octaédrique WO_6 est chaotique.
- **Exemple de préparation** : L' WO_3 amorphe est généré par une solution de tungstate de sodium rapidement acidifiante (temps de réaction <1 min).
- **Impact** : Restriction à court terme de la diffusion atomique et de la reconstruction du réseau, entraînant de nombreux défauts structurels, une surface spécifique élevée mais une faible stabilité.

Effet d'un temps de réaction modéré (minutes à heures) sur la structure des cristaux de tungstène

Lorsque le temps de réaction est prolongé de quelques minutes à plusieurs heures (par exemple, 1 à 6 heures dans les méthodes hydrothermales), le cristal de scheelite a suffisamment de temps pour former une forme cristalline stable, généralement monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$). À ce moment-là, la croissance du noyau est terminée et l'octaèdre WO_6 est connecté au même angle pour former un réseau tridimensionnel régulier.

- **Caractéristiques structurales** : forme cristalline monoclinique, paramètres de réseau $a=7.306 \text{ \AA}$, $b=7.540 \text{ \AA}$, $c=7.692 \text{ \AA}$, $\beta=90.91^\circ$.
- **Exemple de préparation** : L'acide tungstique a réagi par réaction hydrothermale à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 heures pour générer du trioxyde de tungstène jaune monoclinique.
- **Impact** : Un temps modéré permet une croissance ordonnée des grains, la stabilisation de la structure cristalline et la réduction des défauts.

Effet d'un temps de réaction long (heures à jours) sur la structure des cristaux de tungstène

Au cours d'un temps de réaction plus long (par exemple, 6 heures à plusieurs jours), le cristal de tungstène mûrit davantage, la taille des grains augmente et la transformation de la forme du cristal ou un changement de morphologie peut se produire. Par exemple, à des températures élevées (par exemple, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures), la forme monoclinique peut rester stable, mais à des températures plus élevées ($>740 \text{ }^\circ\text{C}$), elle peut passer à une forme orthorhombique ou tétragonale.

- **Caractéristiques structurelles** : la forme cristalline monoclinique est dominante et la taille des grains peut atteindre le niveau du micron ; Il peut être orthogonal ($Pnma$) ou tétragonal ($P4/nmm$) à haute température.
- **Exemple de préparation** : Le paratungstate d'ammonium calciné a été maintenu à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures pour générer une forme cristalline monoclinique à grosses particules.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Impact** : Favorise la croissance des grains et l'optimisation structurelle sur une longue période, mais une période trop longue peut entraîner une fusion des joints de grains ou une perte d'oxygène.

Mécanisme de temps de réaction du cristal de tungstène

- **Formation des noyaux cristallins** : seuls les noyaux cristallins se forment en peu de temps, et ils sont disposés de manière désordonnée.
- **Croissance des grains** : Un temps modéré favorise l'expansion ordonnée du noyau pour former une forme cristalline stable.
- **Transformation de phase et remodelage** : Permettre un réarrangement atomique pendant une longue période peut induire une transition cristalline. Le temps de réaction et la température fonctionnent en synergie, ce qui le rend adapté à la synthèse rapide de nanostructures dans un court laps de temps et à la génération de grosses particules ou de formes cristallines hautement symétriques dans un long laps de temps.

Effet du temps de réaction sur l'application de trioxyde de tungstène jaune

- Les produits à courte durée de vie (par exemple, amorphes) conviennent aux catalyseurs hautement actifs.
- Les produits à temps moyen, tels que les cristaux monocliniques, sont utilisés dans la métallurgie des poudres et la photocatalyse.

4.2.1.4 Effet de l'atmosphère réactionnelle sur la structure cristalline du tungstène

L'atmosphère réactionnelle affecte directement la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune en régulant la teneur en oxygène et l'environnement redox. Un changement d'atmosphère peut faire passer WO_3 d'un état saturé en oxygène à une structure de vacance d'oxygène, qui à son tour peut changer la forme cristalline.

Effet de l'atmosphère oxydante (pression partielle d'oxygène élevée) sur la structure des cristaux de tungstène

Dans les atmosphères oxydantes telles que l'oxygène ou l'air (par exemple, pression partielle $O_2 > 0,2$ atm), le tungstène reste saturé en WO_3 en oxygène et a une structure cristalline stable, généralement monoclinique, orthorhombique ou tétragonale, selon la température.

- **Caractéristiques structurales** : forme cristalline monoclinique ($P2_1/n$), lacunes anaérobies, disposition régulière octaédrique WO_6 .
- **Exemple de préparation** : Calminer le métatungstate d'ammonium dans l'air à 500 °C pour générer du trioxyde de tungstène jaune monoclinique.
- **Effets** : Une pression partielle d'oxygène élevée assure la saturation des atomes d'oxygène, prévient les défauts du réseau et maintient une symétrie et une stabilité élevées.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Effet de l'atmosphère neutre (gaz inerte) sur la structure des cristaux de tungstène

Dans les atmosphères neutres (par exemple, azote ou argon, pression partielle d'O₂ proche de 0), la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune reste en grande partie morphologique WO₃, mais des défauts locaux peuvent survenir en raison d'une perte d'oxygène à l'état de traces. Il s'agit généralement encore d'une monoclinique, mais les paramètres du réseau peuvent varier légèrement.

- **Caractéristiques structurelles** : forme cristalline monoclinique, faible quantité de manque d'oxygène, réseau légèrement déformé.
- **Effets** : L'atmosphère neutre réduit la réapprovisionnement en oxygène et la stabilité de la structure cristalline diminue légèrement.

Effet de l'atmosphère réductrice (pression partielle d'oxygène faible) sur la structure des cristaux de tungstène

Dans une atmosphère réductrice (par exemple, H₂ ou CO, la pression partielle O₂ est très faible), le trioxyde de tungstène jaune perd une partie de ses atomes d'oxygène et forme des lacunes d'oxygène telles que l'oxyde de tungstène bleu (W₂₀O₅₈) ou l'oxyde de tungstène violet (W₁₈O₄₉), et la structure cristalline change considérablement.

- **Caractéristiques structurelles** : oxyde de tungstène bleu : indice d'oxygène 2,9, distribution uniforme des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin. Oxyde de tungstène violet : indice d'oxygène 2,72, structure en forme d'aiguille, fissures abondantes.
- **Effets** : L'atmosphère réductrice perturbe l'intégrité de l'octaèdre WO₆, ce qui entraîne une distorsion ou une reconstruction du réseau.

Mécanisme structurel du cristal de tungstène dans l'atmosphère

- **Saturation en oxygène** : L'atmosphère oxydante maintient la structure WO₃.
- **Perte d'oxygène** : L'atmosphère réductrice induit des lacunes d'oxygène, formant un état défectueux.

Effet de l'atmosphère sur l'application de trioxyde de tungstène jaune

- Les produits sous atmosphère oxydante conviennent à la photocatalyse ou aux pigments. Des produits sous atmosphère réductrice (par exemple le tungstène violet) sont utilisés pour préparer de la poudre de tungstène à grain fin.

4.2.1.5 Effet de la vitesse de réaction sur la structure du cristal de tungstène

La vitesse de réaction fait référence à la vitesse de formation des cristaux dans le processus de préparation, qui est contrôlée par des facteurs tels que la température, la concentration, la vitesse d'agitation, etc., qui affectent directement la structure cristalline et la morphologie du trioxyde de tungstène jaune.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Effet de la réaction rapide (vitesse de réaction élevée) sur la structure des cristaux de tungstène

Des vitesses de réaction élevées (par exemple, de quelques secondes à quelques minutes) se produisent généralement à des concentrations élevées, à des températures élevées ou dans des conditions d'agitation fortes, où les cristaux de tungstène n'ont pas le temps d'être disposés de manière ordonnée pour former un état amorphe ou nanocristallin.

- **Caractéristiques structurales** : forme cristalline monoclinique amorphe ou à l'échelle nanométrique, l'arrangement octaédrique WO_6 est chaotique.
- **Effets** : La réponse rapide limite le temps de croissance des noyaux cristallins, ce qui entraîne de nombreux défauts et des formes cristallines immatures.

Effet d'une vitesse de réaction modérée sur la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune

La vitesse de réaction moyenne permet au noyau de se développer de manière ordonnée, et le tungstène forme une forme cristalline monoclinique stable avec une taille de grain modérée.

- **Caractéristiques structurelles** : forme cristalline monoclinique ($P2_1/n$), réseau régulier, taille des particules 0,1-1 microns.
- **Effets** : Formation et croissance équilibrées du noyau cristallin à un rythme modéré, structure cristalline stable.

Effet de la réaction lente (faible vitesse de réaction) sur la structure cristalline du tungstène

Les réactions lentes (par exemple, des heures à des jours) sont effectuées à basse température, à de faibles concentrations ou au repos, et les grains de schématite sont suffisamment développés pour former de grosses particules ou des formes cristallines spéciales (par exemple, des formes cristallines hexagonales).

- **Caractéristiques structurelles** : forme cristalline monoclinique ou hexagonale, granulométrie jusqu'au niveau du micron.
- **Effets** : La réaction lente favorise la disposition ordonnée des grains, ce qui peut induire une forme cristalline très symétrique.

Mécanisme structurel du cristal de tungstène à la vitesse de réaction

- **Taux de formation des noyaux** : Un grand nombre de petits noyaux cristallins se forment à un taux élevé, et un petit nombre de gros noyaux cristallins se forment à un faible taux.
- **Cinétique de croissance** : La réaction rapide limite la croissance, et la réaction lente favorise la propagation des grains.
- **Influence morphologique** : le taux est rapide et facile à former amorphe, et il est facile de former lentement des structures complexes (comme les nanofleurs).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Effet de la vitesse de réaction sur l'application de trioxyde de tungstène jaune

- Les produits à réaction rapide conviennent aux catalyseurs hautement actifs.
- Les produits à vitesse moyenne sont utilisés pour la photocatalyse ou le stockage d'énergie.
- Les produits lents conviennent aux pigments de grande taille ou aux matériaux à haute température.

4.2.1.6 Effet des précurseurs sur la structure cristalline du tungstène

Le précurseur est la substance de départ pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO_3), et sa composition chimique, sa structure et ses caractéristiques de décomposition affectent directement la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune. Différents précurseurs déterminent la forme et la morphologie finales des cristaux en libérant des ions, en contrôlant la formation des noyaux cristallins et en influençant la direction de croissance pendant la réaction.

Effet de l'acide tungstique (H_2WO_4) sur la structure cristalline du tungstène

L'acide tungstique est un précurseur commun qui est généralement préparé par précipitation d'une solution de tungstate acidifiée, qui se décompose pour former du trioxyde de tungstène jaune.

- **Effets structurels** : L'acide tungstique lui-même est un hydrate ($WO_3 \cdot H_2O$), qui contient une structure stratifiée, est déshydraté lors de la calcination pour former un trioxyde de tungstène jaune monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$). L'octaèdre WO_6 est passé d'un arrangement en couches à un réseau tridimensionnel.
- **Exemple de préparation** : Calciner H_2WO_4 dans l'air à 500-600 °C pour générer du WO_3 monoclinique.
- **Caractéristiques** : Le processus de décomposition est simple, la teneur en oxygène est saturée et il est facile de former une forme cristalline monoclinique stable, mais le grain est gros.
- **Mécanisme** : L'octaèdre est directement connecté après la déshydratation, et la forme cristalline est contrôlée par la température.

Paratungstate d'ammonium ($(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$) sur la structure cristalline du tungstène

Le paratungstate d'ammonium (APT) est le principal précurseur de la préparation industrielle du trioxyde de tungstène jaune, et sa structure polytungstate affecte la formation des cristaux.

- **Effets structurels** : L'APT contient des amas complexes $[W_{12}O_{42}]^{10-}$, qui libèrent NH_3 et H_2O lorsqu'ils sont décomposés, formant ainsi du tungstène monoclinique. Si la température de calcination augmente ($>740^\circ C$), des formes cristallines orthogonales ou tétraogonales peuvent se former.
- **Exemple de préparation** : Dans la production de trioxyde de tungstène, l'APT est calciné à 500°C pour former des cristaux monocliniques.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Caractéristiques** : processus de décomposition lent, taille de grain contrôlable (0,1-10 microns), forme cristalline stable.
- **MÉCANISME** : APRÈS LA DÉCOMPOSITION DE LA STRUCTURE DE L'AMAS, L'OCTAÈDRE WO_6 EST PROGRESSIVEMENT RÉARRANGÉ, ET LA FORME CRISTALLINE EST AFFECTÉE PAR LA SYNERGIE DE L'ATMOSPHÈRE ET DE LA TEMPÉRATURE.

Métatungstate d'ammonium ($(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$) sur la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune

Le métatungstate d'ammonium (AMT) a une solubilité élevée dans l'eau et convient à la préparation du trioxyde de tungstène jaune par méthode chimique humide.

- **Effets structurels** : L'AMT se décompose en trioxyde de tungstène jaune monoclinique ou hexagonal, selon les conditions de réaction. La forme cristalline hexagonale (P6/mmm) peut se former dans des conditions hydrothermales, car les amas d'oxyde de tungstène en solution ont tendance à croître dans une direction.
- **Exemple de préparation** : L'AMT a été soumis à une réaction hydrothermale à 180°C pendant 6 heures pour générer des nanofils cristallins hexagonaux.
- **Caractéristiques** : Les grains sont relativement petits (niveau nano à submicron), et la morphologie est diversifiée.
- **Mécanisme** : Les propriétés de coordination des amas d'oxyde de tungstène en solution induisent des formes cristallines spéciales.

Effet du tungstate de sodium (Na_2WO_4) sur la structure cristalline du tungstène

Le tungstate de sodium est souvent utilisé dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de la solution, et son état ionique affecte la formation de noyaux cristallins.

- **Effets structurels** : L' OH_3 monoclinique ou amorphe se forme après l'acidification du tungstate de sodium, et la forme cristalline hexagonale peut être induite dans des conditions hydrothermales. Les ions sodium peuvent être dopés dans le réseau cristallin, affectant la symétrie.
- **Exemple de préparation** : Réaction hydrothermale Na_2WO_4 à 200°C pour générer des nanofeuillets cristallins hexagonaux.
- **Caractéristiques** : nanostructures faciles à former, diverses formes cristallines.
- **Mécanisme** : Les précurseurs ioniques favorisent la formation rapide de la nucléation des cristaux, et la forme cristalline est régulée par le solvant et la température.

Mécanisme des précurseurs

- **Voie de décomposition** : Le mode de clivage des liaisons chimiques (par exemple, W-O, N-H) du précurseur détermine l'arrangement initial des noyaux cristallins.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Coordination ionique** : La morphologie des amas d'oxyde de tungstène en solution affecte la direction de la croissance.
- **Effets des impuretés** : Des cations (par exemple, Na^+ , NH_4^+) dans le précurseur peuvent rester, modifiant les paramètres du réseau.

Effet des précurseurs sur l'application du trioxyde de tungstène jaune

- L'acide tungstique et l'APT conviennent à la forme cristalline monoclinique à grosses particules et sont utilisés dans la métallurgie des poudres. AMT et Na_2WO_4 conviennent aux formes cristallines spéciales à l'échelle nanométrique pour la photocatalyse ou les capteurs.

4.2.1.7 Effet des solvants sur la structure des cristaux de tungstène

Les solvants jouent un rôle clé dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la chimie humide, régulant sa structure cristalline en affectant la formation de nucléation, la diffusion du soluté et la direction de croissance.

Effet de l'eau (H_2O) sur la structure cristalline du tungstène

L'eau est le solvant le plus couramment utilisé et convient à la préparation du trioxyde de tungstène jaune par des méthodes hydrothermales ou de précipitation.

- **Effets structurels** : La polarité élevée de l'eau favorise la dispersion uniforme des amas d'oxygène de tungstène, ce qui donne généralement des formes cristallines monocliniques. Si un agent directeur de structure (par exemple, NaCl) est ajouté, une forme cristalline hexagonale peut se former.
- **Caractéristiques** : Grains uniformes, taille contrôlable (échelle nano à micron).
- **MÉCANISME** : LE RÉSEAU DE LIAISONS HYDROGÈNE DE L'EAU STABILISE LE NOYAU CRISTALLIN, INDUISANT UNE CONNEXION COANGULAIRE OCTAÉDRIQUE WO_6 .

Effet des solvants organiques (par exemple, l'éthanol, l'éthylène glycol) sur la structure cristalline du tungstène

Les solvants organiques sont souvent utilisés dans les méthodes solvothermiques en raison de leur faible polarité et de leur viscosité élevée.

- **Effets structurels** : L'éthanol ou l'éthylène glycol peuvent induire des WO_3 hexagonaux ou amorphes car ils réduisent le taux de diffusion des ions et favorisent la croissance unidimensionnelle ou lamellaire.
- **Caractéristiques** : morphologie complexe (comme les nano-fleurs), diverses formes cristallines.
- **Mécanisme** : Les solvants organiques modifient l'environnement de solvatation et affectent l'alignement du noyau cristallin.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Effet des solvants mixtes (par exemple, eau-éthanol) sur la structure cristalline du tungstène

Le solvant mixte combine la polarité de l'eau et la viscosité des solvants organiques pour réguler la structure cristalline.

- **Effets structurels** : Les mélanges eau-éthanol peuvent produire des formes cristallines monocliniques ou hexagonales, avec des proportions différentes affectant la taille des grains et la forme des cristaux. Par exemple, lorsqu'il y a plus d'eau, il y a une tendance à la forme cristalline monoclinique, et lorsqu'il y a plus d'éthanol, une forme cristalline hexagonale peut se former.
- **Caractéristiques** : Forme et morphologie du cristal réglables.
- **Mécanisme** : Le rapport de solvant modifie la constante diélectrique et le taux de diffusion, affectant la croissance des cristaux.

Mécanisme des solvants

- **Polarité** : Les solvants hautement polaires (par exemple, l'eau) favorisent la formation d'une nucléation uniforme, et les solvants à faible polarité (par exemple, l'éthanol) induisent des morphologies spéciales.
- **Viscosité** : Les solvants à haute viscosité ralentissent la croissance des grains et forment de fins cristaux.
- **Coordination** : Les molécules de solvant peuvent se coordonner avec les ions tungstène, affectant l'arrangement octaédrique.

Effet des solvants sur l'application du trioxyde de tungstène jaune

- La forme monoclinique préparée dans l'eau convient à la photocatalyse. Les cristaux hexagonaux générés par des solvants organiques sont utilisés dans les capteurs de gaz.

4.2.2 Effet des stimuli externes sur la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune

Les stimuli externes (tels que la lumière, la force mécanique, le champ électromagnétique, etc.) peuvent modifier la structure cristalline du tungstène pendant la préparation ou l'utilisation, et affecter ses performances en induisant une transition de phase, la formation de défauts ou la reconstruction du réseau.

Effet de la lumière sur la structure cristalline du tungstène

L'éclairage, en particulier la lumière ultraviolette, peut déclencher des changements locaux dans la structure du cristal de tungstène.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Effets structurels** : Une exposition prolongée à la lumière ultraviolette peut entraîner la formation de lacunes d'oxygène à la surface, et la forme cristalline monoclinique peut se transformer localement en un état de défaut d'oxygène (tel que $W_{20}O_{58}$).
- **Exemple** : la monoclinique WO_3 est exposée à la lumière UV pendant plusieurs heures, et des traces de vide d'oxygène apparaissent à la surface.
- **Mécanisme** : La photo-excitation des paires électron-trou, la désorption des atomes d'oxygène forment des défauts.

Effet de la force mécanique sur la structure cristalline du tungstène

Les forces mécaniques (par exemple, le meulage, les ultrasons) affectent la structure cristalline par le biais de contraintes.

- **Influences structurelles** : le broyage à billes à haute énergie peut casser les grains monocliniques et générer des états amorphes ou nanocristallins ; Les ultrasons exfolient les structures lamellaires.
- **Mécanisme** : L'énergie mécanique détruit la régularité du réseau et augmente les défauts.

Effet du champ électromagnétique sur la structure cristalline du tungstène

Les champs électromagnétiques (p. ex., micro-ondes, champs électriques) affectent la structure cristalline par chauffage ou migration ionique.

- **Influence structurelle** : le chauffage par micro-ondes accélère la formation de noyaux cristallins, qui peuvent former une forme cristalline monoclinique ou hexagonale ; Un champ électrique puissant peut induire une distorsion du réseau.
- **Mécanisme** : Les champs électromagnétiques modifient les taux de diffusion atomique et les distributions d'énergie.
- **Application** : Les formes cristallines préparées par les champs électromagnétiques sont utilisées pour la synthèse rapide de nanomatériaux.

Mécanisme des stimuli externes

- **Apport d'énergie** : La lumière et les champs électromagnétiques fournissent de l'énergie, induisant des transitions de phase ou des défauts.
- **Contrainte** : La force mécanique modifie la distribution des contraintes du réseau.
- **Effet synergique** : la stimulation entre en synergie avec la température et la pression pour réguler la forme cristalline.

Effet des stimuli externes sur l'application de trioxyde de tungstène jaune

- Les produits de lumière et de champs électromagnétiques conviennent aux matériaux optoélectroniques.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Les produits mécaniques sont utilisés pour les catalyseurs hautement actifs ou le stockage d'énergie.

4.2.2.1 Effet du rayonnement optique sur la structure des cristaux de tungstène

En tant que stimulus externe, le rayonnement lumineux affecte la structure cristalline des cristaux de trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO_3) par l'interaction de l'énergie photonique. Le type de rayonnement optique (ultraviolet, visible, etc.), l'intensité et le temps d'irradiation déterminent le degré de modification du réseau cristallin, en particulier dans les applications photocatalytiques ou optoélectroniques.

Effet du rayonnement ultraviolet (UV) sur la structure cristalline du tungstène

La lumière ultraviolette (longueur d'onde < 400 nm) peut exciter efficacement la transition électronique dans le cristal car son énergie est supérieure à celle de la bande interdite jaune en trioxyde de tungstène (2,6-2,8 eV).

- **Effets structurels** : L'irradiation à long terme par la lumière UV peut entraîner la désorption des atomes d'oxygène à la surface, la formation de lacunes d'oxygène et la transformation locale de la forme cristalline monoclinique ($P2_1/n$) en un état de défaut d'oxygène (tel que $W_{20}O_{58}$). Les paramètres du réseau peuvent varier légèrement, avec de légères distorsions dans l'arrangement octaédrique WO_6 .
- **Exemple de préparation** : Le tungstène monoclinique a été irradié avec une lumière UV de 254 nm pendant plusieurs heures, et des lacunes d'oxygène ont été détectées à la surface.
- **Mécanisme** : Les photons excitent les électrons pour passer des bandes de valence aux bandes de conduction, générant des paires électron-trou, qui réagissent avec les atomes d'oxygène pour former O_2 , laissant des espaces vides d'oxygène.
- **Caractéristiques** : La structure globale du cristal reste cristalline monoclinique, mais les défauts de surface augmentent, et la surface et l'activité spécifiques augmentent.

Effet du rayonnement de la lumière visible sur la structure des cristaux de scheelite

La lumière visible (400-700 nm) a une énergie inférieure à celle de la bande interdite jaune en trioxyde de tungstène et est généralement incapable d'exciter directement les électrons, mais peut provoquer des changements locaux en cas de dopage ou de défauts.

- **Effets structurels** : Le WO_3 pur modifie faiblement la structure cristalline sous la lumière visible, et seule la surface peut être légèrement réarrangée en raison des effets thermiques. Si elle est dopée (par exemple, Ti ou N), la lumière visible peut induire des traces de vide d'oxygène.
- **Exemple de préparation** : le trioxyde de tungstène jaune dopé au Ti-dopé est irradié sous la lumière visible et de légers défauts apparaissent à la surface.
- **Mécanisme** : Le dopage réduit la bande interdite, de sorte que la lumière visible excite les électrons, ce qui affecte indirectement le réseau cristallin.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Caractéristiques** : L'effet est limité à la surface, et il n'y a pas de changement significatif dans la forme cristalline globale (par exemple, monoclinique).

Effet d'un rayonnement optique de haute intensité (par exemple, laser) sur la structure des cristaux de tungstène

Les sources lumineuses de haute intensité, telles que les lasers, peuvent modifier les structures cristallines par des effets thermiques ou des réactions photochimiques.

- **Effets structurels** : L'irradiation laser peut provoquer une fusion locale ou une reconstitution des grains, et les formes monocliniques peuvent devenir amorphes ou nanocristallines. Les lasers à haute dose peuvent même induire un changement de phase vers les cristaux orthorhombiques.
- **Exemple de préparation** : un laser de 532 nm (haute puissance) irradie un film WO_3 , et la zone locale devient amorphe.
- **Mécanisme** : L'effet photothermique augmente la température locale et accélère le réarrangement des atomes ; Les effets photochimiques génèrent des lacunes d'oxygène.
- **Caractéristiques** : Les changements sont concentrés dans la zone irradiée, qui convient au micro-usinage.

Mécanisme du rayonnement lumineux

- **Énergie photonique** : la lumière UV excite directement les électrons et modifie la coordination des atomes d'oxygène.
- **Effet thermique** : La lumière de haute intensité induit des températures locales élevées, ce qui favorise l'ajustement du treillis.
- **Formation de défauts** : Les lacunes d'oxygène modifient la connexion octaédrique WO_6 , affectant la symétrie.

Effet du rayonnement optique sur les applications du tungstène

- Les lacunes d'oxygène induites par les UV augmentent l'efficacité photocatalytique et sont utilisées pour décomposer l'eau ou dégrader les polluants. La structure traitée au laser convient à la fabrication de dispositifs miniatures.

4.2.2.2 Effet du champ électrique sur la structure des cristaux de tungstène

Les champs électriques peuvent induire une distorsion du réseau, une migration d'ions ou des transitions de phase en agissant sur des particules chargées (telles que des ions ou des électrons) dans le cristal de tungstène, ce qui peut affecter sa structure cristalline.

Effet d'un faible champ électrique ($<10^4$ V/m) sur la structure des cristaux jaunes de trioxyde de tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'effet direct du champ électrique de faible intensité sur la structure du cristal de tungstène est faible et la distribution des électrons est principalement modifiée.

- **Effets structurels** : La forme cristalline monoclinique ($P2_1/n$) reste la même, mais la distribution de charge de surface peut être légèrement ajustée, et le nuage d'électrons de l'octaèdre WO_6 est légèrement décalé.
- **Exemple de préparation** : Dans l'expérience électrochrome, la structure cristalline n'a pas changé de manière significative lorsqu'une tension de 1 à 5 V a été appliquée.
- **Mécanisme** : La migration d'électrons entraînée par un faible champ électrique n'est pas atteinte, et le seuil de changement du réseau cristallin n'est pas atteint.
- **Caractéristiques** : La forme cristalline est stable, ce qui n'affecte que les propriétés électriques.

Effet du champ électrique moyen (10^4 - 10^6 V/m) sur la structure des cristaux de tungstène

Les champs électriques d'intensité moyenne peuvent induire une migration d'ions ou un réarrangement local, en particulier à des températures élevées ou en solution.

- **Effets structurels** : Des défauts à l'état de traces tels que des lacunes d'oxygène ou des décalages atomiques de tungstène peuvent se produire sous forme de cristaux monocliniques. Si le champ électrique est combiné à un traitement thermique, il peut induire la formation de cristaux orthogonaux ($Pnma$).
- **Mécanisme** : Le champ électrique entraîne le mouvement des ions d'oxygène de tungstène, modifiant la disposition octaédrique, et l'effet thermique améliore la transition de phase.
- **Caractéristiques** : Le changement de forme cristalline est limité et la morphologie (par exemple, les nanofils) est plus sensible.

Effet d'un champ électrique puissant ($>10^6$ V/m) sur la structure des cristaux de tungstène

La forte intensité du champ électrique peut provoquer une distorsion ou une destruction significative du réseau cristallin, en particulier dans les zones où les gradients de champ électrique sont importants.

- **Impacts structurels** : Les formes monocliniques peuvent devenir localement amorphes ou, dans des conditions extrêmes, générer des structures riches en oxygène (par exemple, [de l'oxyde de tungstène violet](#)).
- **Mécanisme** : Un fort champ électrique déchire la liaison W-O et détruit le réseau octaédrique ; L'électromigration induit une reconstruction locale.

Le mécanisme du champ électrique

- **Migration de charge** : Un champ électrique entraîne le mouvement des ions ou des électrons, modifiant la coordination locale.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Effet de polarisation** : L'octaèdre WO_6 est polarisé par le champ électrique et la contrainte du réseau augmente.
- **Synergie thermique** : le chauffage du champ électrique accélère le réarrangement atomique.

Effet du champ électrique sur les applications de trioxyde de tungstène jaune

- Les champs électriques moyens sont utilisés dans les matériaux électrochromes pour maintenir la forme cristalline tout en modifiant les propriétés optiques. Les produits à champ électrique puissant conviennent aux électrocatalyseurs hautement actifs.

4.2.2.3 Effet du champ magnétique sur la structure des cristaux de tungstène

L'influence du champ magnétique sur la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune est relativement faible, car WO_3 est un matériau non magnétique (diamagnétique), mais dans certaines conditions (par exemple, synthèse de solution ou dopage), le champ magnétique peut encore affecter indirectement la structure cristalline.

Effet du champ magnétique faible (<1 T) sur la structure du cristal de tungstène

L'effet direct du champ magnétique de faible intensité sur la structure cristalline du tungstène est presque négligeable.

- **Influence structurale** : La forme cristalline monoclinique ($P2_1/n$) est restée inchangée, et l'arrangement octaédrique WO_6 n'a pas été ajusté de manière significative.
- **Exemple de préparation** : Calciné WO_3 sous un champ magnétique de 0,5 T, et la forme cristalline n'a pas changé.
- **Mécanisme** : Le diamagnétisme du tungstène le rend insensible aux champs magnétiques faibles.
- **Caractéristiques** : La structure cristalline est stable et seul l'état de spin des électrons peut être affecté.

Effet du champ magnétique moyen (1-10 t) sur la structure cristalline du tungstène

Un champ magnétique moyen peut affecter l'orientation du noyau et la direction de croissance dans la préparation de la solution.

- **Influences structurales** : polymorphes monocliniques, mais les champs magnétiques peuvent induire l'alignement des grains dans une direction spécifique, ou des morphes hexagonaux ($P6/mmm$) peuvent se former dans des conditions hydrothermales. Les paramètres du réseau changent légèrement.
- **Mécanisme** : Le champ magnétique agit sur les particules chargées dans la solution, modifiant le chemin de diffusion et affectant la direction de croissance du cristal.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Caractéristiques** : La forme cristalline ne change pas beaucoup et la morphologie (comme la structure unidimensionnelle) est plus sensible.

Effet d'un champ magnétique puissant (>10 t) sur la structure du cristal de trioxyde de tungstène jaune

Des niveaux élevés de champs magnétiques peuvent provoquer des ajustements locaux du réseau, en particulier dans des conditions de dopage ou de température élevée.

- **Effets structurels** : Les formes monocliniques peuvent présenter des défauts locaux ou une symétrie accrue (par exemple, les formes orthorhombiques). S'il est dopé avec des ions magnétiques (par exemple, Fe^{3+}), le champ magnétique peut induire une transition cristalline.
- **MÉCANISME** : le champ magnétique puissant interagit avec le moment magnétique des ions dopés pour modifier l'arrangement octaédrique WO_6 ; Les effets thermiques améliorent les transitions de phase.
- **Caractéristiques** : Le changement de forme cristalline doit être dopé ou synergique à haute température, et l'effet du WO_3 pur est limité.

Le mécanisme du champ magnétique

- **Force de Lorentz** : Un champ magnétique agit sur les ions se déplaçant en solution, modifiant la distribution des noyaux cristallins.
- **Effet indirect** : Le champ magnétique modifie la cinétique de réaction et affecte la croissance des cristaux.

Effet du champ magnétique sur les applications du tungstène

- Les produits à champ magnétique moyen sont utilisés dans des nanostructures ordonnées telles que les capteurs.
- Les produits dopés à fort champ magnétique conviennent aux catalyseurs magnétiques ou aux matériaux optoélectroniques.

4.3 La relation intrinsèque entre la structure et les propriétés des cristaux de tungstène

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO_3) est à la base de ses propriétés et détermine ses propriétés optiques, électriques, thermiques et chimiques. Grâce à l'arrangement atomique, à la liaison et à la symétrie, la structure cristalline est intrinsèquement liée à la structure électronique, à la bande interdite optique, à la conductivité et à d'autres propriétés. Cette connexion sera explorée en termes de structure électronique et subdivisée en deux aspects : le transport d'électrons et la structure de bande.

4.3.1 Relation entre la structure cristalline du tungstène et le niveau de structure électronique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La structure électronique du tungstène est déterminée par sa structure cristalline, et l'arrangement de l'octaèdre WO_6 , la symétrie du réseau et la saturation de la teneur en oxygène affectent directement la distribution des électrons, les caractéristiques de la bande et le comportement de transport. Cette connexion est la propriété principale du trioxyde de tungstène jaune en tant que matériau semi-conducteur. La structure électronique du trioxyde de tungstène jaune provient de l'interaction des atomes de tungstène (W) et d'oxygène (O). L'orbitale 5d du tungstène et l'orbitale 2p de l'oxygène forment des bandes de valence (VB) et des bandes de conduction (CB) par hybridation. La liaison W-O dans l'octaèdre WO_6 est partiellement covalente et ionique, avec une longueur de liaison d'environ 1,8-2,0 Å et une énergie de liaison d'environ 600-700 kJ/mol. Cette propriété de liaison fait du tungstène un semi-conducteur de type n, et sa structure électronique est étroitement liée à la structure cristalline.

Effet de la structure cristalline de tungstène

- **Forme cristalline monoclinique ($P2_1/n$)** : Forme cristalline la plus courante à température ambiante, l'octaèdre est légèrement incliné et a une faible symétrie, ce qui entraîne une distribution inégale des nuages d'électrons.
- **Forme cristalline orthogonale ($Pnma$)** : formée à haute température, l'alignement octaédrique est amélioré, la symétrie est renforcée et les électrons sont distribués plus uniformément.
- **Forme cristalline tétragonale ($P4/nmm$)** : symétrie plus élevée, l'octaèdre est disposé régulièrement le long de l'axe c, et les bandes électroniques ont tendance à être dégénérées.
- **Lacunes d'oxygène** : Si des lacunes d'oxygène se produisent dans la structure cristalline (par exemple, $W_{20}O_{58}$), l'état défectueux introduit des niveaux d'énergie électronique supplémentaires et modifie la conductivité électrique.

4.3.1.1 Effet de la structure cristalline du tungstène sur le transport des électrons

La capacité de transport d'électrons du trioxyde de tungstène jaune est une performance clé dans la photocatalyse, les capteurs et les applications électrochromes, et est directement influencée par la structure cristalline, y compris la forme cristalline, les défauts et la morphologie.

Tungstène monoclinique avec transport d'électrons

Le tungstène monoclinique est une forme stable à température ambiante, et son inclinaison octaédrique WO_6 se traduit par une faible symétrie en treillis.

- **Effets** : Le chemin de transport des électrons est bloqué par la distorsion octaédrique et la mobilité des électrons le long de la direction du réseau est faible (environ $0,1-1 \text{ cm}^2/V \cdot \text{s}$). La bande interdite est de 2,6 à 2,8 eV, et les électrons sont transitionnés principalement par excitation thermique ou photoexcitation.
- **Exemple** : Les couches minces monocliniques WO_3 ont un long temps de réponse en électrochromisme en raison de l'efficacité limitée du transport des électrons.
- **Mécanisme** : Une faible symétrie augmente la diffusion des électrons et limite la migration des porteuses.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tungstène orthogonal et tétragonal avec transport d'électrons

La symétrie des formes cristallines orthogonales et tétraogonales est améliorée à haute température, et l'arrangement octaédrique est plus régulier.

- **Impact** : Amélioration de l'efficacité du transport des électrons, mobilité jusqu'à 1-10 cm²/V·s, réduction de la diffusion du réseau. La bande interdite est légèrement plus basse (2,4-2,6 eV) et la transition électronique est plus facile.
- **Exemple** : La forme orthorhombique WO₃ est plus conductrice que la forme monoclinique dans les électrodes à haute température.
- **Mécanisme** : La symétrie élevée réduit l'obstruction du chemin des électrons et améliore le transport le long de l'axe du cristal.

Effet des lacunes d'oxygène d'oxyde de tungstène

Les lacunes d'oxygène (par exemple, l'oxyde de tungstène bleu ou violet) introduisent des états de défaut qui modifient considérablement le transport des électrons.

- **effet** : Les lacunes d'oxygène agissent comme des donneurs d'électrons, augmentant la concentration d'électrons libres, et la conductivité est considérablement améliorée (jusqu'à 10-100 S/cm). Par exemple, l'oxyde de tungstène violet (W₁₈O₄₉) facilite davantage le transport unidimensionnel des électrons.
- **Exemple** : W₂₀O₅₈ est plus réactif dans un capteur de gaz, avec une migration d'électrons améliorée en raison de défauts.
- **Mécanisme** : Les lacunes d'oxygène forment des niveaux d'énergie de donneur peu profonds et réduisent l'énergie d'excitation des électrons.

La structure cristalline du xantréen à l'échelle nanométrique (p. ex., nanofils, nanofeuilles) amplifie l'effet de transport d'électrons par la morphologie.

- **Impact** : Les nanofils 1D sont plus efficaces dans le transport axial, tandis que les nanofeuilles 2D sont meilleures dans le plan.
- **Exemple** : Les nanofils de cristal monocliniques WO₃ améliorent l'efficacité de la séparation des trous d'électrons en photocatalyse.

4.3.1.2 Relation entre la structure de la bande de tungstène et la structure cristalline

La structure en bande du tungstène est la manifestation spécifique de sa structure électronique, qui détermine ses propriétés optiques et électriques, et est étroitement liée à la symétrie, à la longueur de liaison et aux défauts de la structure cristalline.

Structure de bande de tungstène monoclinique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le tungstène monoclinique a une bande interdite de 2,6 à 2,8 eV, ce qui est un semi-conducteur à bande interdite indirecte.

- **Relation** : L'inclinaison octaédrique conduit à une faible symétrie du réseau, le haut de la bande de valence (principalement composé de O2p) et le bas de la bande de conduction (principalement composé de W 5d) en différents points de la zone Brillouin, et la transition électronique doit être compensée par la quantité de mouvement.
- **Caractéristiques** : Large bande interdite, l'absorption de la lumière est limitée aux rayons ultraviolets et aux régions proches du visible.
- **Exemple** : La monoclinique WO₃ a une efficacité modérée en photocatalyse, mais l'utilisation de la lumière visible est limitée par la bande interdite.
- **Mécanisme** : La faible symétrie permet une dispersion de bande médiocre et la masse effective du porteur est élevée.

Structure en bande de tungstène orthogonal et tétragonal

La bande interdite des formes cristallines orthogonales et tétraogonales est légèrement inférieure (2,4-2,6 eV) et reste une bande interdite indirecte.

- **Relation** : L'alignement octaédrique améliore la symétrie, la longueur de la liaison W-O a tendance à être uniforme, la dispersion de la bande est améliorée et l'écart de bande est légèrement plus étroit.
- **Caractéristiques** : La plage d'absorption de la lumière est légèrement élargie et la conductivité est améliorée.
- **Exemple** : La forme orthorhombique WO₃ fonctionne mieux dans les dispositifs optoélectroniques à haute température.
- **Mécanisme** : La symétrie élevée réduit la dégénérescence de la bande, ce qui facilite les transitions d'électrons.

Structure en bande de trioxyde de tungstène jaune hexagonal

La forme cristalline hexagonale (P6/mmm) a une bande interdite d'environ 2,7 eV et une structure de canal unidimensionnelle spéciale.

- **Relation** : L'octaèdre WO₆ est entouré d'un canal hexagonal, et la distribution d'état électronique le long de l'axe c est plus continue, et il peut y avoir une bande interdite directe dans la zone locale.
- **Caractéristiques** : Efficacité élevée de séparation des trous d'électrons et propriétés optiques uniques.
- **Exemple** : Le WO₃ hexagonal est plus efficace que la monoclinique en photocatalyse.
- **Mécanisme** : La structure des pores optimise la disposition des bandes et réduit le taux de recombinaison des supports.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Vides d'oxygène en oxyde de tungstène et structure de bande

Les lacunes d'oxygène (par exemple, $W_{20}O_{58}$ ou $W_{18}O_{49}$) modifient considérablement la structure de la bande.

- **Relation** : Les lacunes d'oxygène introduisent des niveaux d'énergie de défaut (0,1 à 0,5 eV sous la bande de conduction), réduisent la bande interdite (2,2 à 2,5 eV) et peuvent se transformer en une bande interdite directe.
- **Caractéristiques** : Absorption de la lumière, décalage vers la région de la lumière visible, conductivité améliorée.
- **Exemple** : $W_{18}O_{49}$ a une plage de réponse plus large dans les photodétecteurs.
- **Mécanisme** : Les états de défaut fournissent des canaux de transition électroniques supplémentaires.

4.3.2 La relation entre la structure du cristal de tungstène et le plan de transport des ions

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune (WO_3) affecte non seulement le transport des électrons, mais joue également un rôle décisif dans ses performances de transport d'ions. Le transport d'ions est essentiel dans des applications telles que l'électrochromie du tungstène, le stockage d'énergie (par exemple, les batteries au lithium) et les capteurs. Les structures cristallines sont intrinsèquement liées aux processus de diffusion et d'intégration/éjection des ions par les propriétés des canaux, la symétrie et les états de défaut. Ce qui suit est une analyse détaillée des effets de la diffusion et de l'insertion/éjection d'ions sur la stabilité structurelle.

4.3.2.1 Effet de la structure cristalline de tungstène sur la diffusion des ions

La diffusion ionique fait référence à la migration des ions (par exemple, H^+ , Li^+ , Na^+) dans le réseau cristallin de trioxyde de tungstène jaune, et son efficacité est directement contrôlée par la structure cristalline, y compris la forme cristalline, la taille du canal et les défauts.

Tungstène monoclinique à diffusion ionique

Le tungstène monoclinique est la forme principale à température ambiante, et son octaèdre WO_6 est connecté au même angle pour former un réseau tridimensionnel.

- **Effets** : La forme cristalline monoclinique a une faible symétrie de réseau, une inclinaison octaédrique entraîne des canaux étroits et discontinus et de faibles coefficients de diffusion ionique (environ 10^{-12} - 10^{-11} cm^2/s). Par exemple, la diffusion de Li^+ sous forme monoclinique est limitée et la voie de migration est tortueuse.
- **Exemple** : En électrochromisme, la vitesse d'enrobage Li^+ est lente et le temps de réponse chromochrome est plus long.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Mécanisme** : La faible symétrie et l'octaèdre serré entravent le passage des ions, et la diffusion dépend principalement des espaces du réseau.

Tungstène orthogonal et tétragonal avec diffusion ionique

La forme cristalline orthorhombique (Pnma) et la forme cristalline tétragonale (P4/nmm) se forment à des températures élevées, et l'arrangement octaédrique est plus régulier.

- **Effets** : La symétrie est améliorée, les canaux du réseau sont légèrement plus larges et le coefficient de diffusion ionique augmente (environ 10^{-11} - 10^{-10} cm²/s). Le canal de l'axe C de la forme cristalline tétragonale est plus ouvert et la migration des ions est plus douce.
- **Exemple** : La forme orthorhombique WO₃ présente de bonnes performances de diffusion Li⁺ dans les conducteurs ioniques à haute température.
- **Mécanisme** : La symétrie élevée réduit la barrière de diffusion et améliore la connectivité des canaux.

Tungstène cristallin hexagonal à diffusion ionique

Le tungstène hexagonal (P6/mmm) a une structure de pores hexagonale unique.

- **Effets** : Le diamètre du pore est d'environ 2-3 Å, et un canal unidimensionnel se forme le long de l'axe c, et le coefficient de diffusion des ions est considérablement augmenté (jusqu'à 10^{-10} - 10^{-9} cm²/s). Par exemple, le taux de migration de H⁺ ou Li⁺ dans la forme hexagonale est beaucoup plus élevé que celui de la forme monoclinique.
- **Exemple** : WO₃ hexagonal Dans les électrodes de batterie au lithium, la diffusion de Li⁺ est rapide et les performances de charge et de décharge sont excellentes.
- **Mécanisme** : La structure à pores ouverts offre un chemin droit et réduit la résistance à la diffusion.

Lacunes d'oxygène en oxyde de tungstène et diffusion d'ions

Les lacunes d'oxygène (par exemple, W₂₀O₅₈ ou W₁₈O₄₉) modifient la structure du réseau et affectent la diffusion des ions.

- **effet** : Les lacunes d'oxygène augmentent les vides du réseau et augmentent le coefficient de diffusion (10^{-10} - 10^{-9} cm²/s). Par exemple, l'oxyde de tungstène violet (W₁₈O₄₉) facilite davantage le transport des ions.
- **Exemple** : W₂₀O₅₈ En électrochrome, l'enrobage H⁺ est rapide et le temps de réponse est court.
- **MÉCANISME** : Les lacunes d'oxygène agissent comme des canaux supplémentaires pour réduire la barrière d'énergie de mobilité ionique.

Morphologie de l'oxyde de tungstène et diffusion ionique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune à l'échelle nanométrique (par exemple, les nanotubes, les sphères creuses) amplifie l'effet de diffusion ionique par la morphologie.

- **Impact** : Les nanotubes fournissent des canaux unidimensionnels, les sphères creuses augmentent l'espace de diffusion interne et l'efficacité de la diffusion ionique est améliorée.
- **Exemple** : Les nanotubes de cristal monocliniques WO_3 augmentent considérablement le taux de diffusion du Na^+ dans les supercondensateurs.

4.3.2.2 Effet du processus d'intercalation/extraction d'ions sur la stabilité structurale du cristal de tungstène

L'intercalation et l'extraction d'ions (par exemple, H^+ , Li^+ , Na^+) sont des processus de base du trioxyde de tungstène jaune dans les applications électrochimiques et peuvent avoir des effets à court et à long terme sur la stabilité de la structure cristalline, notamment l'expansion de volume, la transition de phase et l'accumulation de défauts.

Stabilité du tungstène monoclinique

Le tungstène monoclinique présente des défis structurels lors de l'intercalation/extraction d'ions.

- **Effets** : Lorsqu'une petite quantité d'ions est intercalée (par exemple, Li_xWO_3 avec $x < 0,1$), les paramètres du réseau se dilatent légèrement (a , b , c augmentent d'environ 0,1 à 0,5 %), et la forme cristalline monoclinique reste stable. Un grand nombre d'embeddings (par exemple, $x > 0,3$) peut provoquer des changements de phase locaux vers des formes tétraogonales ou amorphes.
- **Exemple** : En électrochrome, l'enrobage H^+ transforme WO_3 en H_xWO_3 , et des microfissures peuvent apparaître dans le réseau après plusieurs cycles.
- **Mécanisme** : L'intercalation ionique provoque l'étirement de la liaison W-O et la distorsion octaédrique est aggravée. Le détachement restaure la structure, mais des contraintes répétées peuvent entraîner de la fatigue.

Stabilité du tungstène orthogonal et tétraogonal

Les formes cristallines orthogonales et tétraogonales à haute température ont une forte adaptabilité à l'intercalation ionique.

- **Effets** : Le canal du réseau est large, l'expansion de volume causée par l'intercalation ionique est faible ($< 0,3$ %), et la forme cristalline reste stable. Cependant, la perte à des températures élevées peut accélérer la perte d'oxygène et former des défauts.
- **Exemple** : Forme orthorhombique WO_3 Dans les cellules à haute température, il n'y a pas de changement significatif de la forme cristalline après l'intégration de Li^+ .
- **Mécanisme** : La symétrie élevée répartit les contraintes et réduit les dommages structurels.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Stabilité du trioxyde de tungstène jaune hexagonal

La structure poreuse de la forme cristalline hexagonale a une excellente adaptabilité à l'insertion/expulsion d'ions.

- **Impact** : Les pores accueillent les ions, une expansion de volume minimale (<0,2 %) et une grande stabilité des cristaux. Après plusieurs cycles, l'orifice peut être légèrement obstrué, mais la structure globale est maintenue.
- **Exemple** : La forme cristalline hexagonale WO_3 conserve sa forme cristalline après des centaines de charges et de décharges dans des batteries au lithium.

Stabilité de la structure de vacance d'oxygène en oxyde de tungstène

Le xantréen vacant d'oxygène (par exemple, $W_{18}O_{49}$) présente différents comportements lors de l'intercalation/expulsion d'ions.

- **Impact** : Les postes vacants d'oxygène fournissent des sites d'intercalation supplémentaires avec une bonne stabilité initiale. Cependant, un grand nombre d'ions perturber davantage le réseau cristallin, provoquant la phase irréversible devenant amorphe ou tungstène métallique.
- **Mécanisme** : L'état de défaut augmente la capacité ionique mais affaiblit l'intégrité structurelle.

Impacts sur la stabilité à long terme

- **Effet de volume** : L'incrustation/expulsion répétée provoque des cycles d'expansion-contraction du réseau, l'accumulation de microfissures ou de défauts de joints de grains.
- **Risque de transition de phase** : De fortes concentrations d'intercalation d'ions peuvent induire des transitions de phase irréversibles (p. ex., monoclinique \rightarrow tétragone).
- **Changements chimiques** : Les ions (par exemple, H^+) peuvent réagir avec l'oxygène pour former de l'eau ou un état de faible teneur en oxygène WO_3 , perturbant le réseau cristallin.

Influence de la topographie

Les nanostructures (p. ex., nanofeuilles, nanotubes) atténuent les problèmes de stabilité grâce à une surface spécifique élevée et à une grande flexibilité.

- **Impact** : Les nanofeuilles dispersent les contraintes, les nanotubes amortissent la dilatation, et la stabilité est meilleure que celle des blocs.
- **Exemple** : Les nanofeuilles monocliniques WO_3 ont une durée de vie plus longue dans les batteries.

Contact de l'application

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Les formes hexagonales conviennent aux exigences de stabilité de cycle élevées (par exemple, les batteries).
- Les formes monocliniques sont utilisées pour le transport d'ions à court terme (par exemple, électrochromes).
- La structure de vide d'oxygène doit être optimisée pour équilibrer capacité et stabilité.

4.3.3 Relation entre la structure cristalline du tungstène et les propriétés de surface

La structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune (WO_3) est étroitement liée à ses propriétés de surface, notamment la capacité d'adsorption, l'état électronique de surface et l'activité chimique, qui affectent directement ses performances en catalyse, en capteurs et en stockage d'énergie. La structure cristalline est intrinsèquement liée à ces propriétés en déterminant la coordination atomique de surface, l'exposition au plan cristallin et la distribution des défauts. Ce qui suit est une analyse détaillée de l'adsorption de surface et de l'état des électrons de surface.

4.3.3.1 Effet de la structure cristalline du tungstène sur l'adsorption de surface

L'adsorption de surface fait référence au processus de fixation de molécules ou d'ions (tels que H_2O , O_2 , CO , etc.) à la surface du trioxyde de tungstène jaune, et son efficacité est contrôlée par la structure cristalline, y compris l'influence de la forme cristalline, des plans cristallins exposés et des défauts.

Tungstène monoclinique avec adsorption de surface

Le trioxyde de tungstène jaune monoclinique (groupe spatial $P2_1/n$) est la forme dominante à température ambiante, et son inclinaison octaédrique WO_6 forme un réseau tridimensionnel régulier mais compact.

- **Effets** : Les plans cristallins exposés en surface (par exemple, (002), (020)) ont des densités atomiques élevées, un nombre limité d'atomes de tungstène insaturés de coordination (W^{6+}) et d'atomes d'oxygène (O^{2-}), peu de sites d'adsorption et une surface spécifique de 2 à 5 m^2/g (en vrac). La capacité d'adsorption est modérée, reposant principalement sur l'adsorption physique.
- **Exemple** : Le WO_3 monoclinique présente une adsorption modérée sur les molécules de H_2O , ce qui le rend adapté aux capteurs d'humidité.
- **Mécanisme** : Une faible symétrie permet d'obtenir une surface plane avec une distribution uniforme mais clairsemée des sites de chimisorption (par exemple, les ponts $W^{6+}-O$).

Tungstène orthogonal et tétragonal avec adsorption de surface

La forme cristalline orthorhombique ($Pnma$) et la forme cristalline tétragonale ($P4/nmm$) se forment à des températures élevées, et l'arrangement octaédrique est plus régulier.

- **Effets** : Amélioration de la symétrie, aplatissement des plans cristallins exposés (par exemple, forme cristalline tétragonale (001)), légère augmentation de la coordination des sites insaturés

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

et surface spécifique légèrement plus élevée (5-10 m²/g). Capacité d'adsorption légèrement améliorée, en particulier pour les molécules polaires (par exemple, NH₃).

- **Exemple** : La forme orthorhombique WO₃ améliore l'adsorption de O₂ à haute température, ce qui convient aux supports de catalyseur.
- **Mécanisme** : Une symétrie élevée augmente la régularité de la surface et une distribution plus uniforme des sites de chimisorption.

Adsorption hexagonale de trioxyde de tungstène jaune cristallin avec surface

Le tungstène hexagonal (P6/mmm) a une structure de pores hexagonale unique.

- **Impact** : L'ouverture des pores est exposée à la surface (par exemple, (001) plan cristallin), et la surface spécifique est considérablement augmentée (10-30 m²/g), ce qui permet d'obtenir un grand nombre de sites d'adsorption. Les canaux internes améliorent encore la capacité de rétention moléculaire et ont une forte adsorption sur les petites molécules (telles que H₂ et CO).
- **Exemple** : Le WO₃ hexagonal a une sensibilité élevée à l'adsorption du CO dans les capteurs de gaz.
- **Mécanisme** : Les pores ouverts et la coordination de surface des atomes insaturés (par exemple, W⁶⁺) travaillent en synergie pour favoriser l'adsorption physique et chimique.

Vides d'oxygène à l'oxyde de tungstène et adsorption de surface

Les lacunes d'oxygène (par exemple, W₂₀O₅₈ ou W₁₈O₄₉) modifient la structure cristalline et améliorent considérablement la capacité d'adsorption de surface.

- **Effets** : Les lacunes d'oxygène exposent plus d'atomes de tungstène (W⁵⁺ ou W⁴⁺), formant de forts sites d'adsorption et augmentant la surface spécifique (20-50 m²/g). Par exemple, la structure en forme d'aiguille et les fissures de W₁₈O₄₉ amplifient encore la capacité d'adsorption.
- **Exemple** : W₂₀O₅₈ présente une adsorption supérieure à celle du NO₂ et est utilisé pour la détection de gaz.
- **MÉCANISME** : Les lacunes d'oxygène agissent comme des sites acides de Lewis pour améliorer la chimisorption des molécules donneuses d'électrons (par exemple, NH₃).

4.3.3.2 Relation entre la structure cristalline de tungstène et l'état électronique de surface

L'état électronique de surface fait référence à la distribution électronique et aux caractéristiques du niveau d'énergie des atomes à la surface du trioxyde de tungstène jaune, qui affecte directement son activité catalytique, ses propriétés optiques et son comportement électrochimique, et est étroitement lié à la structure cristalline.

État électronique de surface du tungstène monoclinique

La surface du tungstène monoclinique est composée d'un octaèdre WO₆ régulier.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Relation** : Les nuages d'électrons à la surface W^{6+} et O^{2-} sont uniformément répartis, le haut de la bande de valence est composé d'orbitales $O2p$ et le bas de la bande de conduction est dominé par les orbitales $W 5d$. La bande interdite de surface est cohérente avec la masse (2,6-2,8 eV), et il n'y a pas d'état de défaut significatif.
- **Caractéristiques** : Faible activité électronique de surface et capacité de transfert d'électrons limitée.
- **Mécanisme** : La faible symétrie rend l'état électronique de surface dispersif pauvre, manquant de niveaux d'énergie supplémentaires.

États électroniques de surface du tungstène orthogonal et tétragonal

Les formes cristallines orthogonales et tétraogonales sont plus symétriques et la structure de surface est plus régulière.

- **Relation** : L'alignement octaédrique permet d'obtenir une longueur de liaison W-O de surface plus uniforme, une distribution plus uniforme des nuages d'électrons et une bande interdite légèrement plus étroite (2,4-2,6 eV). Un petit nombre d'états de défaut superficiels peuvent apparaître à la surface.
- **Caractéristiques** : L'efficacité du transfert d'électrons de surface est légèrement augmentée et l'activité est améliorée.
- **Exemple** : La surface orthorhombique WO_3 a une migration d'électrons plus rapide dans la catalyse à haute température.
- **Mécanisme** : La symétrie élevée réduit la diffusion des électrons et optimise l'état électronique de la surface.

État électronique de surface du trioxyde de tungstène jaune hexagonal

La structure poreuse de la forme cristalline hexagonale confère à la surface des propriétés électroniques uniques.

- **Relation** : Les W^{6+} et O^{2-} exposés du pore forment un centre de charge local avec une bande interdite de surface d'environ 2,7 eV, ce qui peut introduire une déclaration peu profonde. La distribution des électrons est plus continue le long de la direction du canal.
- **Caractéristiques** : Activité électronique de surface élevée, efficacité améliorée de la séparation des trous d'électrons.
- **Exemple** : Les surfaces hexagonales WO_3 réagissent plus rapidement en détection photoélectrique.
- **Mécanisme** : La structure des pores optimise le chemin des électrons et réduit le taux de recombinaison.

Vides d'oxygène en oxyde de tungstène et état électronique de surface

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les lacunes d'oxygène (par exemple, $W_{20}O_{58}$ ou $W_{18}O_{48}$) modifient considérablement l'état électronique de surface.

- **Relation** : Les lacunes d'oxygène exposent W^{5+} ou W^{4+} , introduisent des niveaux d'énergie de défaut (0,1-0,5 eV en dessous de la bande de conduction) et réduisent la bande interdite (2,2-2,5 eV). La concentration d'électrons à la surface augmente et la conductivité augmente.
- **Caractéristiques** : Les électrons de surface sont extrêmement actifs et il est facile de les transférer avec des molécules adsorbées.
- **Exemple** : Les surfaces $W_{18}O_{49}$ réagissent fortement aux électrons NO_2 dans un capteur de gaz.
- **Mécanisme** : L'état de défaut fournit des canaux électroniques supplémentaires qui facilitent les réactions de surface.

4.3.4 La relation entre la structure cristalline du tungstène et les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO_3), telles que la dureté, le module d'élasticité et la résistance à la rupture, sont étroitement liées à sa structure cristalline. La structure cristalline détermine le comportement de réponse du trioxyde de tungstène jaune sous l'effet de la force par l'arrangement atomique, la force de liaison et la distribution des défauts. Cette connexion est analysée ci-dessous du point de vue de la forme, de la morphologie et des défauts des cristaux.

Propriétés mécaniques du tungstène monoclinique

Le trioxyde de tungstène jaune monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) est la forme principale à température ambiante, et l'octaèdre WO_6 est connecté au même angle pour former un réseau tridimensionnel.

- **Connexion** : L'inclinaison octaédrique entraîne une faible symétrie du réseau, une distribution inégale des liaisons W-O (énergie de liaison d'environ 600-700 kJ/mol), une dureté modérée (environ 4-5 sur l'échelle de Mohs) et un module d'élasticité d'environ 100-150 GPa. Le glissement des joints de grains est difficile et la résistance à la rupture est limitée.
- **Exemple** : Les blocs WO_3 monocliniques présentent une fragilité lors des essais de compression et sont sujets à la rupture le long des joints de grains.
- **Mécanisme** : La faible symétrie concentre la contrainte dans la région de distorsion octaédrique, réduisant ainsi la résistance à la déformation.

Propriétés mécaniques du tungstène orthogonal et tétragonal

La forme cristalline orthorhombique ($Pnma$) et la forme cristalline tétragonale ($P4/nmm$) se forment à des températures élevées, et l'arrangement octaédrique est plus régulier.

- **Connexion** : La symétrie est améliorée, la distribution de la liaison W-O est plus uniforme, la dureté est légèrement augmentée (environ 5 sur l'échelle de Mohs) et le module d'élasticité peut

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

atteindre 150-200 GPa. La forme cristalline tétragonale est plus rigide dans la direction de l'axe C.

- **Exemple** : Les films minces orthorhombiques WO_3 ont une meilleure résistance à la déformation à haute température que les films monocliniques.
- **Mécanisme** : La symétrie élevée disperse les contraintes et réduit la concentration locale des contraintes.

Propriétés mécaniques du trioxyde de tungstène jaune hexagonal

La forme cristalline hexagonale (P6/mmm) a une structure de pores hexagonaux.

- **Connexion** : Les pores ont une densité cristalline réduite (environ $7,1 \text{ g / cm}^3$, inférieure à la monoclinique de $7,16 \text{ g / cm}^3$) et une dureté légèrement inférieure (environ 3,5-4,5 sur l'échelle de Mohs), mais sont plus souples car les pores amortissent les contraintes. Le module d'élasticité est d'environ 80-120 GPa.
- **Exemple** : Les nanofils hexagonaux WO_3 présentent une certaine ténacité lors des essais de flexion.
- **Mécanisme** : La structure ouverte absorbe les contraintes et réduit la propagation des fissures.

Vides d'oxygène et propriétés mécaniques de l'oxyde de tungstène

Les lacunes d'oxygène (par exemple, $W_{20}O_{58}$ ou $W_{18}O_{48}$) modifient la structure cristalline et affectent les propriétés chimiques.

- **Connexion** : Les lacunes d'oxygène introduisent des défauts, réduisent la densité de liaison W-O, réduisent considérablement la dureté (environ 3-4 sur l'échelle de Mohs) et diminuent le module d'élasticité (50-100 GPa). Par exemple, la structure en forme d'aiguille de $W_{18}O_{49}$ est sujette à la casse.
- **Exemple** : $W_{20}O_{58}$ a tendance à s'effriter lors du broyage mécanique.
- **Mécanisme** : Les défauts détruisent l'intégrité du réseau et augmentent les points de concentration des contraintes.

4.3.5 La relation entre la structure cristalline du cristal de tungstène et les propriétés optiques

Les propriétés optiques du trioxyde de tungstène jaune, y compris l'absorption de la lumière, l'indice de réfraction et les propriétés électrochromes, sont étroitement liées à sa structure cristalline. La structure cristalline détermine l'interaction des photons avec les matériaux par la structure de la bande et les propriétés de surface.

Propriétés optiques du tungstène monoclinique

Le tungstène monoclinique a une bande interdite indirecte (2,6-2,8 eV).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Connexion** : L'inclinaison octaédrique rend le nuage d'électrons inégalement réparti, et l'absorption de la lumière se fait principalement dans les régions ultraviolettes et proches du visible (<450 nm), qui sont jaune clair. L'indice de réfraction est d'environ 2,2-2,4 et la réponse électrochrome est modérée (la couleur passe du jaune au bleu-vert).
- **Exemple** : La monoclinique WO_3 a une efficacité de décoloration stable mais plus lente dans le verre intelligent.
- **Mécanisme** : Une faible symétrie entraîne une mauvaise dispersion de la bande et une efficacité de transition optique limitée.

Propriétés optiques du tungstène orthogonal et tétragonal

Les formes cristallines orthogonales et tétraogonales sont plus symétriques et la bande interdite est légèrement plus étroite (2,4-2,6 eV).

- **Contact** : Bord d'absorption de la lumière légèrement décalé vers le rouge (jusqu'à 480 nm), couleur jaunâtre-orange. L'indice de réfraction est légèrement plus élevé (2,3-2,5) et la vitesse de réponse électrochrome est plus rapide.
- **Exemple** : La forme orthorhombique WO_3 présente une réponse lumineuse plus large dans l'optique à haute température.
- **Mécanisme** : La symétrie élevée améliore la continuité de la bande et favorise l'excitation des photons.

Propriétés optiques du trioxyde de tungstène jaune cristallin hexagonal

La structure des pores hexagonaux lui confère des propriétés optiques uniques.

- **Contact** : La bande interdite est d'environ 2,7 eV, et l'efficacité d'absorption de la lumière est améliorée par la diffusion du pore, et la couleur est jaune clair. Excellentes propriétés électrochromes grâce à une intercalation ionique plus rapide.
- **exemple** : La forme hexagonale WO_3 a un taux d'utilisation de la lumière élevé dans la photocatalyse.
- **Mécanisme** : La structure des pores optimise le trajet des photons et réduit le taux de recombinaison du trou d'électrons.

Vides d'oxygène en oxyde de tungstène et propriétés optiques

Les lacunes d'oxygène (par exemple, $W_{20}O_{58}$ ou $W_{18}O_{48}$) modifient considérablement les propriétés optiques.

- **Contacts** : Les états de défaut réduisent la bande interdite (2,2-2,5 eV), décalent vers le rouge l'absorption de la lumière vers la région visible (500-600 nm) et assombrissent la couleur (par exemple, bleu ou violet). La réponse électrochrome est plus rapide.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Mécanisme** : Les niveaux d'énergie des défauts fournissent des chemins de transition supplémentaires.

4.3.6 Relation entre la structure cristalline du tungstène et les propriétés catalytiques

Les propriétés catalytiques du trioxyde de tungstène jaune, y compris les capacités photocatalytiques, électrocatalytiques et thermocatalytiques, sont étroitement liées à sa structure cristalline. La structure cristalline détermine l'efficacité catalytique par le biais de sites tensioactifs, du transfert d'électrons et de la capacité d'adsorption.

Propriétés catalytiques du tungstène monoclinique

Le WO_3 monoclinique a un site tensioactif limité.

- **Contact** : Bande interdite 2,6-2,8 eV, photocatalyse limitée à la lumière UV, capacité d'adsorption de surface modérée (surface spécifique 2-5 m^2/g). L'activité catalytique dépend principalement des sites W^{6+} et O^{2-} .
- **Mécanisme** : Une faible symétrie limite la séparation des trous d'électrons, et les loci de surface sont peu distribués.

Propriétés catalytiques du tungstène orthogonal et tétragonal

Les formes cristallines orthogonales et tétraogales ont une symétrie élevée et une surface plus régulière.

- **Connexion** : La bande interdite est légèrement plus étroite (2,4-2,6 eV), l'efficacité photocatalytique est légèrement augmentée, les sites de surface sont uniformément répartis et l'activité thermocatalytique est améliorée.
- **MÉCANISME** : La symétrie élevée favorise le transfert d'électrons et le site tensioactif est plus efficace.

Propriétés catalytiques du trioxyde de tungstène jaune hexagonal

La structure poreuse de la forme cristalline hexagonale améliore considérablement les performances catalytiques.

- **Connexion** : Une surface spécifique élevée (10-30 m^2/g) et des pores offrent un grand nombre de sites d'adsorption, une efficacité de séparation élevée des trous d'électrons et une excellente activité photocatalytique.
- **Mécanisme** : Le pore améliore l'adsorption moléculaire et l'utilisation des photons.

Vides d'oxygène en oxyde de tungstène et propriétés catalytiques

Les lacunes d'oxygène (par exemple, $W_{20}O_{58}$ ou $W_{18}O_{47}$) augmentent considérablement l'activité

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

catalytique.

- **Contact** : Les lacunes d'oxygène exposent W^{5+}/W^{4+} , formant un site fortement actif, réduisant la bande interdite (2,2-2,5 eV) et l'expansion photocatalytique à la lumière visible. Surface spécifique élevée.
- **Mécanisme** : L'état de défaut favorise le transfert d'électrons et améliore l'adsorption et la réaction.

4.4 Détermination expérimentale de la structure cristalline du tungstène

La détermination de la structure cristalline du trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO_3) est la base de l'étude de ses propriétés et de ses applications, en s'appuyant sur une variété de techniques expérimentales pour révéler l'arrangement atomique, les paramètres du réseau et les caractéristiques de phase. La diffraction des rayons X (DRX) et la diffraction des neutrons sont deux technologies de base qui fournissent des informations détaillées sur la structure cristalline selon différents principes. Les principes et les applications de la diffraction des rayons X et le rôle de la diffraction des neutrons dans la détermination de la structure du trioxyde de tungstène jaune seront discutés en détail.

4.4.1 Principes de la technologie de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique la plus couramment utilisée pour déterminer la structure des cristaux jaunes de trioxyde de tungstène, qui utilise l'effet d'interférence des rayons X et la diffusion des atomes dans le cristal pour obtenir des informations telles que les paramètres du réseau, les groupes d'espace et les positions atomiques.

La diffraction des rayons X est basée sur la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), où :

- λ : la longueur d'onde des rayons X (rayonnement Cu $K\alpha$ couramment utilisé, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).
- d : Espacement des plans cristallins.
- θ : Angle d'incidence et angle du plan cristallin.
- n : ordre de diffraction (entier). Lorsque les rayons X irradient le cristal de tungstène, les atomes le dispersent, et les ondes diffusées qui répondent aux conditions de Bragg produisent des interférences constructives, formant des pics de diffraction. La position (angle de 2θ), l'intensité et la forme des pics de diffraction reflètent les informations sur la structure cristalline.

Procédé expérimental de la technique de diffraction des rayons X

1. **Préparation de l'échantillon** : Placez un échantillon jaune de trioxyde de tungstène (par exemple, poudre, film mince ou monocristal) sur la platine de l'échantillon pour assurer une surface plane. Les échantillons de poudre doivent être broyés à l'échelle du micron pour réduire l'orientation des préférences.
2. **Irradiation aux rayons X** : Les rayons X monochromatiques sont produits à l'aide d'un tube à rayons X (tel qu'une cible Cu) pour irradier l'échantillon, de faire pivoter l'échantillon ou d'un détecteur pour balayer sous différents angles (2θ est généralement de 5° à 90°).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3. **Collecte de données** : Le détecteur enregistre l'intensité et la position des pics de diffraction pour générer un motif de diffraction.
4. **Analyse des données** :
 - **Position du pic** : Calculez l'espacement du plan cristallin d selon la loi de Bragg et déterminez le système cristallin et les paramètres du réseau.
 - **Intensité maximale** : reflète la position atomique et la densité du plan et est utilisée pour le raffinement structurel.
 - **Forme du pic** : La taille des grains (selon la formule de Scherrer) et la contrainte sont analysées.

Application de la technologie de diffraction des rayons X dans le trioxyde de tungstène jaune

- **Identification de la forme cristalline** : Le tungstène présente des pics de diffraction caractéristiques en monoclinique ($P2_1/n$), orthorhombique ($Pnma$) ou hexagonale ($P6/mmm$). Par exemple, les pics (002), (020) et (200) de la forme cristalline monoclinique apparaissent respectivement à $2\theta \approx 23,1^\circ$, $23,6^\circ$ et $24,4^\circ$ (Cu $K\alpha$).
- **Paramètres du réseau** : Les valeurs $a = 7,306 \text{ \AA}$, $b = 7,540 \text{ \AA}$, $c = 7,692 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,91^\circ$ de la forme cristalline monoclinique ont été déterminées en affinant les données de diffraction.
- **Études de transition de phase** : La DRX peut suivre la transition des formes cristallines monocliniques \rightarrow orthogonales \rightarrow tétraogonales à mesure que la température augmente.
- **Analyse des défauts** : Les lacunes d'oxygène (par exemple, $W_{20}O_{58}$) provoquent un léger décalage de la position du pic ou un changement d'intensité.

Avantages et limites des techniques de diffraction des rayons X

- **Avantages** : Popularisation de l'équipement, utilisation facile, adapté à la détermination rapide de la forme et des paramètres des cristaux ; Sensible aux éléments lourds (par exemple le tungstène) et possède un signal de diffraction puissant.
- **Limites** : Faible capacité de diffusion des éléments légers (tels que l'oxygène), et il est difficile de déterminer avec précision la position des atomes d'oxygène ; Résolution limitée pour les structures complexes ou les nanoéchantillons.

Dans l'étude de la calcination du trioxyde de tungstène jaune par [le paratungstate d'ammonium](#), la DRX a confirmé que le produit était monoclinique à 500°C , que la position du pic était conforme à la carte standard (JCPDS 43-1035) et que la taille des grains était estimée à 50-100 nm selon la formule de Scherrer.

4.4.2 Application de la technologie de diffraction des neutrons dans la détermination de la structure

La diffraction des neutrons permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure des cristaux de tungstène grâce à la diffusion des neutrons et des noyaux, ce qui est particulièrement avantageux pour déterminer la position et la structure des défauts des éléments légers tels que l'oxygène.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La diffraction des neutrons est également basée sur la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), mais utilise un faisceau de neutrons (généralement 0,5-5 Å) au lieu des rayons X. Les neutrons interagissent avec le noyau, se diffusent indépendamment du numéro atomique et sont sensibles aux éléments légers tels que l'oxygène. Les neutrons ont également des propriétés de diffusion magnétique, qui peuvent être utilisées pour étudier les structures magnétiques (le goût du tungstène est diamagnétique, cette fonction est rarement utilisée).

Processus expérimental de la technique de diffraction des neutrons

1. **Préparation de l'échantillon** : Les échantillons de tungstène doivent être des poudres ou des monocristaux d'un grand volume (généralement quelques grammes) en raison du faible flux de faisceau de neutrons. L'échantillon doit être emballé dans un contenant sans absorption de neutrons (p. ex., un réservoir de vanadium).
2. **Irradiation neutronique** : Des neutrons chauds ou froids sont générés à une source de neutrons (comme un réacteur nucléaire ou une source de spallation), monochromatisés pour irradier l'échantillon, et les données de diffraction sont collectées à un angle de balayage (2θ).
3. **Collecte de données** : Les pics de diffraction sont enregistrés à l'aide d'un détecteur de neutrons (p. ex., compteur ^3He) pour générer des spectres à haute résolution.
4. **Analyse des données** : **Raffinement de Rietveld** : Ajustement du motif de diffraction pour déterminer les paramètres du réseau, les positions atomiques et l'occupation. **Position de l'oxygène** : Détermination précise des coordonnées et des paramètres de vibration thermique des atomes d'oxygène. **Analyse des défauts** : Détection de la distribution des lacunes d'oxygène ou des atomes dopés.

Application de la technique de diffraction des neutrons dans le trioxyde de tungstène jaune

- **Positionnement des atomes d'oxygène** : la diffraction des neutrons a une forte capacité de diffusion vers les atomes d'oxygène, ce qui permet de déterminer avec précision la position de Wyckoff (telle que la position 4e) des atomes d'oxygène sous forme cristalline monoclinique, et de résoudre la différence entre l'oxygène de pont et l'oxygène terminal.
- **Confirmation de la forme cristalline** : vérification des groupes spatiaux et des paramètres du réseau des formes cristallines monocliniques, orthogonales ou hexagonales. Par exemple, la structure poreuse d'une forme cristalline hexagonale confirme ses caractéristiques de canal sur l'axe c par diffraction des neutrons.
- **Analyse des lacunes d'oxygène** : Dans $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ou $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, la diffraction des neutrons quantifie la proportion de lacunes d'oxygène (par exemple, indice d'oxygène 2,9 ou 2,72), révélant l'effet des défauts sur le réseau cristallin.
- **Études de transition de phase** : Tracez la transition de la forme triclinique à basse température (P1) à la forme cristalline monoclinique, et analysez le réarrangement atomique de l'oxygène.
- **Nanostructure** : Combiné à la diffusion des neutrons, les défauts de surface et les caractéristiques des limites de grains du nano-xantret ont été étudiés.

Avantages et limites de la diffraction des neutrons

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Avantages** : Sensible aux éléments légers (tels que l'oxygène), adapté à la détermination précise de la position et de la dynamique des atomes d'oxygène dans le trioxyde de tungstène jaune ; Pénètre dans des échantillons épais et convient à l'analyse en vrac ; Les absences d'oxygène et les effets dopants peuvent être détectés.
- **Limites** : Les sources de neutrons sont rares et le coût expérimental est élevé ; De grands volumes d'échantillons sont nécessaires ; La résolution des éléments anti-lourds tels que le tungstène n'est pas aussi bonne que celle de la DRX.

Complémentarité des techniques de diffraction des neutrons avec la DRX

- **XRD** : Détermination rapide de la forme cristalline et des paramètres du réseau pour la localisation d'éléments lourds tels que le tungstène.
- **Diffraction des neutrons** : Détermination précise de la position et des défauts des atomes d'oxygène, adaptée à l'analyse de structures complexes.
- **Utilisation combinée** : La DRX fournit la structure préliminaire, le raffinement de la diffraction des neutrons, la localisation de l'oxygène et les défauts. Par exemple, les paramètres du réseau de la forme monoclinique WO_3 sont déterminés par la DRX, et les paramètres de vibration thermique de l'atome d'oxygène sont optimisés par la diffraction des neutrons.



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 5 Propriétés physiques et chimiques du trioxyde de tungstène jaune

En tant qu'oxyde de métal de transition important, les propriétés physiques et chimiques du trioxyde de tungstène jaune (WO_3) déterminent directement son potentiel d'application dans l'industrie, la recherche scientifique et les domaines de haute technologie. Dans ce chapitre, nous discuterons en détail des propriétés du trioxyde de tungstène jaune et de sa relation avec la structure cristalline et les conditions de préparation sous trois aspects : l'apparence et la couleur, la densité/gravité spécifique et la stabilité thermique.

5.1 Apparence et couleur du tungstène

L'apparence et la couleur du tungstène sont les propriétés physiques les plus intuitives, qui sont affectées par des facteurs tels que la structure cristalline, la taille des particules, les impuretés et la teneur en oxygène, et présentent des performances diversifiées dans différentes conditions.

Caractéristiques d'apparence du trioxyde de tungstène jaune

- **Morphologie** : L'arôme de tungstène est généralement présent sous forme de poudre, et la morphologie des particules varie en fonction de la méthode de préparation. Le trioxyde de tungstène jaune en vrac est polyédrique irrégulier, et le trioxyde de tungstène jaune à l'échelle nanométrique peut être granulaire, en flocons, linéaire ou en forme de fleur.
- **Taille des particules** : La plupart des particules industrielles de trioxyde de tungstène jaune sont de niveau micronique, et le nano trioxyde de tungstène jaune de laboratoire peut être aussi petit que 10-100 nm.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Caractéristiques de surface** : La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que la planéité de la surface du tungstène changeait avec la forme cristalline, que la surface de la forme cristalline monoclinique était rugueuse et que la forme cristalline hexagonale pouvait avoir des ouvertures de pores.

Caractéristiques de couleur du trioxyde de tungstène jaune

- **Couleur typique** : Le trioxyde de tungstène jaune pur est jaune clair à jaune vif en raison de sa bande interdite (2,6-2,8 eV) absorbant les rayons ultraviolets et la lumière presque visible.
- **Influence du polymorphe** :
 - **Forme monoclinique** : jaune clair ou jaune-vert, avec de légères variations de diffusion de la lumière dues à l'inclinaison octaédrique.
 - **Forme orthorhombique** : orange jaunâtre avec une bande interdite légèrement plus étroite (2,4-2,6 eV) et des bords d'absorption décalés vers le rouge.
 - **Forme cristalline tétragonale** : jaune foncé, la couleur est approfondie par une symétrie améliorée.
 - **Forme cristalline hexagonale** : jaune clair, la diffusion des pores améliore la luminosité.
- **Effet de la lacune d'oxygène** : Lorsque la teneur en oxygène diminue (par exemple, $W_{20}O_{58}$ est bleu, $W_{18}O_{49}$ est violet), la couleur change considérablement et la bande interdite est réduite (2,2-2,5 eV) en raison de l'état de défaut, et l'absorption s'étend à la région visible.
- **Effets des impuretés** : Des traces d'impuretés de fer (Fe) ou de molybdène (Mo) peuvent donner la couleur brun jaunâtre ou jaune grisâtre. Par exemple, le tungstène avec 0,01 % Fe est de couleur légèrement plus foncée.
- **Influence de la température de préparation** : la calcination à haute température (>740°C) génère une forme cristalline orthogonale ou tétragonale, et la couleur est approfondie ; La méthode hydrothermale à basse température (<200°C) est principalement constituée de nanostructures jaune clair.
- **Effet de l'atmosphère de préparation** : l'atmosphère réductrice (par exemple, H_2) produit de l'oxyde de tungstène bleu ou violet, et l'atmosphère oxydante (par exemple, l'air) reste jaune.

5.2 Densité/densité du tungstène

La densité (ou gravité spécifique) du tungstène est un paramètre important de ses propriétés physiques, reflétant la compacité de la structure cristalline et la disposition des atomes, qui est affectée par la forme cristalline et les défauts.

Définition de la masse volumique

- **Gravité spécifique** : La densité par rapport à l'eau, sans unité, qui est discutée ici sur une base équivalente à la densité.
- **Masse volumique théorique** : La masse moléculaire de WO_3 est de 231,84 g/mol selon les paramètres du réseau et les calculs de masse moléculaire.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Densité du tungstène monoclinique

- **Valeur** : La densité théorique est d'environ 7,16 g/cm³ et la valeur expérimentale est proche de 7,1-7,2 g/cm³.
- **Raison** : L'octaèdre WO₆ de forme cristalline monoclinique (P2₁/n) est connecté par coangulaire pour former un réseau tridimensionnel serré, et les paramètres du réseau (a=7,306 Å, b=7,540 Å, c=7,692 Å) déterminent le nombre d'atomes par unité de volume.
- **Mesures** : Affinement des paramètres du réseau par diffraction des rayons X (XRD), combiné à des calculs de masse.

Masse volumique du tungstène orthogonal et tétragonal

- **Valeurs** : La forme orthorhombique (Pnma) est d'environ 7,15 g/cm³, et la forme tétragonale (P4/nmm) est légèrement inférieure (7,12-7,15 g/cm³).
- **Causes** : La symétrie est améliorée, la disposition octaédrique est plus régulière, mais le volume du réseau se dilate légèrement, ce qui entraîne une légère diminution de la densité.
- **Mesure** : Le calcul après la DRX à haute température confirme la forme cristalline.

Densité du trioxyde de tungstène jaune hexagonal

- **Valeur** : environ 7,1 g/cm³, légèrement inférieure à la forme cristalline monoclinique.
- **Raison** : La structure des pores de la forme cristalline hexagonale (P6/mmm) réduit la masse par unité de volume, et les paramètres du réseau (a=7,298 Å, c=3,899 Å) montrent l'ouverture.
- **Mesures** : Diffraction des neutrons combinée à la validation du modèle de cristal.

Vides et densité d'oxygène en oxyde de tungstène

- **Valeurs** : Par exemple, W₂₀O₅₈ (indice d'oxygène 2,9) est d'environ 6,8-7,0 g/cm³, et W₁₈O₄₉ (indice d'oxygène 2,72) est inférieur (environ 6,5-6,8 g/cm³).
- **Causes** : Les lacunes d'oxygène réduisent le poids moléculaire et augmentent les défauts du réseau, diminuant ainsi la densité.

Morphologie et densité de l'oxyde de tungstène

- **Nanostructures** : La densité apparente du trioxyde de tungstène nano-jaune (p. ex., nanoparticules, nanotubes) est inférieure à la valeur théorique (5-6 g/cm³) en raison des effets de pores ou de surface.
- **Bloc** : proche de la densité théorique, peu de pores.

Méthode de mesure de la densité de l'oxyde de tungstène

- **Archimède** : Immersion dans un liquide pour mesurer le volume et la masse, adapté aux blocs.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Méthode de déplacement de l'hélium** : détermination de la masse volumique réelle, adaptée aux poudres.

5.3 Stabilité thermique du trioxyde de tungstène jaune

La stabilité thermique du trioxyde de tungstène jaune fait référence à sa structure et à sa stabilité chimique à haute température, qui est étroitement liée à la structure cristalline, à la teneur en oxygène et aux conditions de préparation.

Stabilité thermique du tungstène monoclinique

- **Plage** : Extrêmement stable à température ambiante jusqu'à 330°C, point de fusion de 1473°C.
- **Changement** : au-dessus de 330 °C, il passe à la forme cristalline orthogonale (Pnma), et au-dessus de 740 °C, il passe à la forme cristalline tétragonale (P4/nmm), mais la composition chimique (WO₃) reste inchangée.
- **Exemple** : Le WO₃ monoclinique est calciné à l'air à 500°C pendant plusieurs heures, et la structure reste intacte.
- **Mécanisme** : La connexion coangulaire de l'octaèdre WO₆ fournit une énergie de liaison élevée et l'état de saturation en oxygène empêche la décomposition.

Stabilité thermique du tungstène orthogonal et tétragonal

- **Gamme** : La forme cristalline orthorhombique est stable à 330-740 °C, la forme cristalline tétragonale est stable à 740-1473 °C.
- **Changement** : La forme cristalline monoclinique est restaurée après refroidissement à moins de 330 °C, ce qui indique que la forme cristalline à haute température est métastable.
- **Exemple** : La forme orthorhombique WO₃ est conservée dans une atmosphère oxydante à 600°C pendant plusieurs heures sans décomposition.
- **Mécanisme** : La disposition octaédrique très symétrique s'adapte aux températures élevées, mais l'atmosphère aérobie est maintenue.

Stabilité thermique du trioxyde de tungstène jaune hexagonal

- **Gamme** : Stable à 200-600 °C, au-dessus de 600 °C peut se transformer en forme cristalline monoclinique.
- **Changement** : La structure des pores est facile à s'effondrer à des températures élevées et perd ses caractéristiques hexagonales.
- **Exemple** : La forme hexagonale WO₃ est stable dans les produits hydrothermaux à 400°C et devient monoclinique après calcination à 800°C.
- **Mécanisme** : La densité des pores est réduite et les vibrations thermiques sont faciles à détruire sa structure ouverte.

Vides d'oxygène en oxyde de tungstène et stabilité thermique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Plage** : Les structures de vacance d'oxygène (telles que $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$) sont plus stables à 300-500°C et sont faciles à oxyder ou à décomposer au-dessus de cette plage.
- **Variante** : Dans une atmosphère oxydante, $W_{18}O_{49}$ peut être oxydé en WO_3 ; Dans une atmosphère réductrice, il est possible de réduire davantage en W ou WO_2 .
- **Mécanisme** : Les lacunes d'oxygène réduisent l'énergie de liaison et diminuent la stabilité thermique.

Effet des conditions de préparation sur la stabilité thermique de l'oxyde de tungstène

- **Atmosphère** : L'atmosphère oxydante (par exemple, O_2) maintient la stabilité du WO_3 , l'atmosphère réductrice (par exemple, H_2) réduit la stabilité.
- **Température** : Une température élevée induit un changement de phase ou une décomposition.
- **Morphologie** : En raison de l'effet de surface, la stabilité thermique des nanostructures est inférieure à celle des corps en vrac.

Procédé de mesure de la stabilité thermique de l'oxyde de tungstène

- **Analyse thermogravimétrique (TGA)** : Détermination de la masse en fonction de la température pour évaluer le point de décomposition.
- **Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)** : détecte la température de changement de phase.
- **XRD haute température** : suivi en temps réel des modifications de polymorphe.

5.3.1 Point de fusion du trioxyde de tungstène jaune

Le point de fusion du trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO_3) est un indicateur important de sa stabilité thermique, reflétant la limite physique de sa structure cristalline à des températures extrêmement élevées. Le point de fusion est étroitement lié à la forme du cristal, à la force de liaison et aux conditions expérimentales.

Valeur du point de fusion du trioxyde de tungstène jaune

- **Point de fusion standard** : Le point de fusion du trioxyde de tungstène jaune est généralement déterminé à 1473 °C (1746 K), qui est la température de fusion de la forme monoclinique WO_3 à une pression atmosphérique standard (0,1 MPa).
- **Mesure expérimentale** : La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou des expériences sur four à haute température ont confirmé qu'à environ 1473 °C, le trioxyde de tungstène jaune est passé de l'état solide à l'état liquide et a perdu sa structure cristalline.

Effet de la forme cristalline sur le point de fusion du trioxyde de tungstène jaune

- **Forme cristalline monoclinique** : en tant que phase stable à température ambiante, le point de fusion est de 1473 °C. L'octaèdre WO_6 est formé d'un réseau tridimensionnel de connexions

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

coangulaires qui fournissent des énergies de liaison élevées (liaisons W-O d'environ 600-700 kJ/mol), ce qui leur permet de maintenir leur intégrité structurelle à haute température.

- **Formes cristallines orthogonales et tétragonales** : ces phases à haute température sont stables dans la plage de 330-740 °C (orthogonale) et de 740-1473 °C (quadrangone), mais fondent directement près du point de fusion sans différences significatives de point de fusion.
- **Forme cristalline hexagonale** : La structure poreuse de la forme cristalline hexagonale peut s'effondrer en forme cristalline monoclinique à 600-800 °C, et le point de fusion final est toujours de 1473 °C.

Effet des conditions de préparation sur le point de fusion du trioxyde de tungstène jaune

- **Atmosphère** : Dans une atmosphère oxydante telle que l'air ou l'O₂, le point de fusion est stable à 1473°C. Dans une atmosphère réductrice (par exemple, H₂), le tungstène peut se décomposer en oxyde de tungstène à faible teneur en oxygène (par exemple, WO₂) ou en tungstène métallique (W) à des températures plus basses, plutôt que d'être fondu directement.
- **Pression** : À haute pression, le point de fusion peut augmenter légèrement et la force de la liaison W-O est renforcée par la compression du réseau, mais les données sont rares.
- **Impuretés** : Les impuretés à l'état de traces (par exemple, Fe, Mo) peuvent abaisser le point de fusion de plusieurs degrés car elles perturbent la régularité du réseau.

Méthode de mesure du point de fusion du tungstène

- **DSC** : Chauffez l'échantillon pour le faire fondre et enregistrez la position du pic endothermique.
- **Microscope à haute température** : Observez les changements morphologiques de l'échantillon et confirmez le point de fusion.
- **Analyse thermogravimétrique (TGA)** : combinée aux changements de masse, les interférences de décomposition sont exclues.

Le mécanisme du point de fusion du trioxyde de tungstène jaune

Le point de fusion élevé est dû à la forte nature covalente et ionique des liaisons W-O, ainsi qu'à l'arrangement serré des octaèdres WO₆. Lorsqu'il est fondu, le réseau octaédrique se brise et les atomes entrent dans un état liquide désordonné.

5.3.2 Température de décomposition du tungstène

La température de décomposition du trioxyde de tungstène jaune fait référence à la température à laquelle il perd des atomes d'oxygène ou se transforme en d'autres composés dans des conditions spécifiques, ce qui est étroitement lié à la stabilité thermique. Le comportement de décomposition est considérablement affecté par l'atmosphère et la forme cristalline.

La valeur de la température de décomposition du tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Atmosphère oxydante** : Dans l'air ou O_2 , le trioxyde de tungstène jaune (WO_3) ne se décompose pas jusqu'au point de fusion ($1473\text{ }^\circ\text{C}$). Son état de saturation en oxygène le rend chimiquement stable.
- **Atmosphère réductrice** : Dans une atmosphère H_2 ou CO , la température de décomposition du trioxyde de tungstène jaune est considérablement réduite et il est décomposé en oxyde de tungstène à faible teneur en oxygène ou en tungstène
 - $WO_3 \rightarrow WO_{2.9}(W_{20}O_{58})$: 约 $400\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$.
 - $WO_3 \rightarrow WO_2$: $800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$.
 - $WO_3 \rightarrow W$: $1000\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$.
- **Conditions de vide** : À basse pression, la température de décomposition est d'environ $1200\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$, générant des gaz WO_2 ou volatils WO_3 .

Effet de la forme cristalline sur la température de décomposition du trioxyde de tungstène jaune

- **Forme cristalline monoclinique** : stabilisée au point de fusion dans une atmosphère oxydante, une perte d'oxygène peut se produire à $400\text{ }^\circ\text{C}$ dans une atmosphère réductrice, et de l'oxyde de tungstène bleu se forme.
- **Forme cristalline hexagonale** : La structure des pores facilite la perte d'oxygène dans l'atmosphère réductrice et la température de décomposition est légèrement plus basse (environ $350\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$).
- **Structure de vacance d'oxygène** : Si $W_{18}O_{49}$ est à $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$, il peut se décomposer davantage car il est déjà défectueux.

Effet des conditions de préparation sur la température de décomposition du trioxyde de tungstène jaune

- **Atmosphère** : Plus la concentration en H_2 est réductible (par exemple, plus la concentration en H_2 est élevée), plus la température de décomposition est basse. Les atmosphères oxydantes inhibent la décomposition.
- **Taux de température** : Un réchauffement rapide peut retarder la décomposition en raison du décalage cinétique.
- **Impuretés** : La température de décomposition du trioxyde de tungstène jaune contenant du Fe ou du C diminue dans des conditions réductrices, en raison de la perte d'oxygène catalysée par les impuretés.

Méthode de mesure de la température de décomposition du tungstène

- **TGA** : La qualité d'enregistrement diminue avec la température, et le point de départ de la décomposition est identifié.
- **XRD** : Analyse en temps réel à haute température des morphologies de produits, telles que WO_2 ou W .
- **Spectrométrie de masse (MS)** : Détection de gaz (par exemple, O_2) libérés par décomposition.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Mécanisme de la température de décomposition du trioxyde de tungstène jaune

Le processus de décomposition est une réaction de perte d'oxygène par étapes :

- $WO_3 + H_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (Formation de vacance d'oxygène).
- $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ (réduction totale). Sur le plan thermodynamique, la diminution de la pression partielle de l'oxygène entraîne la décomposition, qui est contrôlée dynamiquement par l'atmosphère et la température.

5.3.3 Coefficient de dilatation thermique du tungstène

Le coefficient de dilatation thermique (CTE) du trioxyde de tungstène jaune mesure le degré d'expansion de son volume ou de sa longueur avec l'augmentation de la température, ce qui est lié à la symétrie et aux caractéristiques de liaison de la structure cristalline.

La valeur du coefficient de dilatation thermique de l'arôme de tungstène

- **Forme cristalline monoclinique :**
 - Coefficient de dilatation thermique linéaire (α) : environ $8-12 \times 10^{-6} K^{-1}$ (20-300°C).
 - Anisotropie : Légères différences le long des axes a, b et c (environ $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ sur l'axe a, environ $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ sur l'axe c), et le réseau est asymétrique en raison de l'inclinaison octaédrique.
- **Forme orthorhombique :** environ $7-10 \times 10^{-6} K^{-1}$ (330-740°C), la symétrie est améliorée et l'expansion est plus uniforme.
- **Forme tétragonale :** environ $6-9 \times 10^{-6} K^{-1}$ (740-1473°C), expansion de l'axe c légèrement plus grande.
- **Forme hexagonale :** environ $10-14 \times 10^{-6} K^{-1}$, la structure des pores rend l'expansion légèrement plus élevée.

Effet de la forme cristalline sur la valeur du coefficient de dilatation thermique du trioxyde de tungstène jaune

- **Forme cristalline monoclinique :** une faible symétrie conduit à une expansion anisotrope, et la rigidité de la liaison W-O limite l'expansion.
- **Formes cristallines orthogonales et tétragonales :** une symétrie élevée se traduit par une expansion plus uniforme et une meilleure capacité d'ajustement de la longueur de liaison.
- **Forme cristalline hexagonale :** Les pores réduisent la densité et les vibrations thermiques rendent le coefficient de dilatation légèrement plus élevé, mais la structure peut s'effondrer à haute température.

Effet des conditions de préparation sur la valeur du coefficient de dilatation thermique du tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Plage de température** : Au point de transition de phase, le coefficient de dilatation peut changer brusquement, provoquant des changements de volume dus à la transformation de la forme cristalline.
- **Morphologie** : Le nano-tungstène (par exemple les nanoparticules) peut avoir un coefficient de dilatation légèrement plus élevé (augmentation de 10 à 15 %) en raison des effets de surface.
- **Impuretés** : Le dopage (par exemple, Na⁺) peut modifier la force d'adhérence et affecter le comportement d'expansion.

Méthode de mesure de la valeur du coefficient de dilatation thermique du tungstène

- **DRX haute température** : Déterminez les paramètres du réseau en fonction de la température et calculez $\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T)$.
- **Analyse thermomécanique (TMA)** : mesure directe des changements de longueur d'échantillon.
- **Dilatomètre** : Enregistre la dilatation volumétrique du matériau en vrac.

La dilatation thermique est due à l'augmentation des vibrations thermiques de la liaison W-O, avec une légère augmentation de la longueur de la liaison (environ 0,001-0,002 Å/100°C) à mesure que la température augmente. La forme cristalline à haute symétrie réduit l'amplitude d'expansion en répartissant uniformément l'énergie de vibration ; Les trous ou les défauts amplifient l'effet de vibration.

5.4 Solubilité du trioxyde de tungstène jaune

La solubilité du trioxyde de tungstène jaune (trioxyde de tungstène jaune, WO₃) est un aspect important de ses propriétés chimiques, reflétant sa stabilité et sa réactivité sous différents solvants et conditions. La solubilité est considérablement affectée par la structure cristalline, la taille des particules et l'environnement chimique.

Solubilité du trioxyde de tungstène jaune dans l'eau

- **Solubilité** : La solubilité du trioxyde de tungstène jaune dans l'eau pure est très faible, soit environ 0,02 g/L (20 °C, pH≈7), qui est un composé peu soluble.
- **Raison** : La structure cristalline de WO₃ est formée par la connexion conforme de l'octaèdre WO₆ pour former un réseau tridimensionnel stable, et la liaison W-O (l'énergie de liaison est d'environ 600-700 kJ/mol) n'est pas facilement brisée par les molécules d'eau.
- **Mécanisme** : Les molécules d'eau ne peuvent pas coordonner efficacement les atomes de tungstène et ne disposent pas d'un entraînement chimique suffisant pour dissocier le réseau.

Solubilité du trioxyde de tungstène jaune dans les solutions acides

- **Acides faibles (par exemple, l'acide acétique)** : la solubilité est encore faible (<0,1 g/L) car il n'est pas assez acide pour rompre la liaison W-O.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Acides forts (ex. : HCl, H₂SO₄)** : la solubilité est légèrement augmentée, mais toujours limitée (environ 0,1 à 0,5 g/L). Une partie de WO₃ peut être convertie en acide tungstique soluble (H₂WO₄), mais la réaction est lente.
- **MÉCANISME** : H⁺ dans les acides forts attaque les atomes d'oxygène de surface pour former H₂WO₄, mais la stabilité interne du réseau cristallin est élevée.

Solubilité du trioxyde de tungstène jaune dans une solution alcaline

- **Solubilité** : La solubilité du trioxyde de tungstène jaune dans les bases fortes (telles que NaOH, KOH) est considérablement améliorée et un tungstate soluble (tel que Na₂WO₄) est généré. Dans 1 M de NaOH, la solubilité peut atteindre des dizaines de g/L.
- **反应** : $WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$.
- **Exemple** : La forme monoclinique WO₃ est complètement dissoute en quelques heures dans une solution bouillante de NaOH à 10 %.
- **Mécanisme** : OH⁻ attaque la liaison W-O, détruit la structure octaédrique et génère des ions WO₄²⁻, et la solubilité augmente avec l'augmentation de la concentration alcaline et de la température.

Solubilité du tungstène dans les solvants organiques

- **Solubilité** : presque insoluble dans les solvants organiques courants tels que l'éthanol et l'acétone.
- **Raison** : Les solvants organiques n'ont pas une forte capacité de coordination et ne peuvent pas dissocier le réseau WO₃.

Facteurs influençant la solubilité du trioxyde de tungstène jaune

- **Forme cristalline** : La forme cristalline monoclinique a la solubilité la plus faible en raison de la structure compacte, et la forme cristalline hexagonale est légèrement soluble dans la base en raison de la structure des pores.
- **Taille des particules** : La nano-xachetamite (par exemple, 10-100 nm) a une solubilité légèrement supérieure à celle des microns en raison de sa surface spécifique élevée.
- **Température** : Les températures élevées accélèrent la dissolution, en particulier dans des conditions alcalines.
- **Lacunes d'oxygène** : comme W₁₈O₄₉, qui se dissout plus rapidement dans la base en raison de l'augmentation des défauts.

Méthode de mesure de la solubilité du tungstène

- **Méthode gravimétrique** : Peser la masse des solides avant et après la dissolution.
- **Spectrométrie** : Détermination de la teneur en tungstène en solution (par exemple, ICP-MS).

5.5 Propriétés catalytiques du trioxyde de tungstène jaune

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les propriétés catalytiques du trioxyde de tungstène jaune comprennent les capacités photocatalytiques, électrocatalytiques et thermocatalytiques, qui sont les propriétés fondamentales du jaune de tungstène en tant que matériau fonctionnel, qui sont étroitement liées à la structure cristalline, aux propriétés de surface, à la surface spécifique et à l'état électronique. Ces propriétés le rendent largement utilisé dans les domaines de la photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène (taux de production d'hydrogène > 1 mmol/h·g), la dégradation des polluants (rendement > 90 %), les piles à combustible (surpotentiel < 500 mV) et l'épuration des gaz d'échappement (taux de conversion >90 %). L'activité catalytique du trioxyde de tungstène jaune est due à ses propriétés semi-conductrices de type n, à ses sites tensioactifs et à ses états de défaut, et l'efficacité catalytique peut être considérablement améliorée (> 50 % en optimisant la forme cristalline, la morphologie et le dopage. Ce qui suit est une analyse populaire mais professionnelle des propriétés photocatalytiques, électrocatalytiques et thermocatalytiques et de leurs mécanismes, influences morphologiques, effets conditionnels et exemples d'application sous forme de paragraphes, afin de fournir des conseils complets pour leurs applications catalytiques.

Les performances photocatalytiques du trioxyde de tungstène jaune sont basées sur ses propriétés semi-conductrices, qui entraînent des réactions d'oxydoréduction par paires électron-trou photoexcitées. La forme cristalline monoclinique (P2₁/n) a une bande interdite de 2,6 à 2,8 eV, n'absorbe que la lumière ultraviolette (<450 nm) et a une activité photocatalytique modérée, comme une efficacité de 50 à 70 % pour les colorants de décomposition (par exemple, la rhodamine B). En raison de la structure des pores et de la surface spécifique élevée (10 à 30 m²/g), la forme cristalline hexagonale (P6/mmm) améliore le taux d'utilisation des photons (augmentation de la diffusion > de 20 %) et la capacité d'adsorption (taux d'adsorption >80 %), et l'efficacité photocatalytique atteint 80 à 90 %, ce qui convient à la photolyse du H₂ aquatique (taux de production d'hydrogène >1 mmol/h·g). La bande interdite de la structure de vacance d'oxygène (par exemple, W₂₀O₅₈) est réduite à 2,2 à 2,5 eV, l'absorption est étendue à la région visible (500 à 600 nm) et l'efficacité catalytique de la lumière visible est de 70 à 85 %, ce qui est excellent dans la dégradation de la matière organique (taux de dégradation >90 %). Les nanostructures (par exemple, les nanofeuilles, taille des particules de 20 à 200 nm) améliorent encore l'efficacité photocatalytique (>30 %) en raison de la surface spécifique élevée (30 à 60 m²/g) et du court chemin de diffusion des porteurs (<10 nm). Le mécanisme photocatalytique implique la transition d'électrons photoexcités de la bande de valence O2p à la bande de conduction W 5d, la génération de paires électron-trou et la génération de H₂O par oxydation de trou. OH, réduction d'électrons Génération d'O₂ · O₂⁻, réactions motrices telles que H₂O + h⁺ → ·OH + H⁺.

Les performances électrocatalytiques du trioxyde de tungstène jaune se reflètent principalement dans la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) et la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), qui dépendent de la conductivité et des sites actifs de surface. L'activité électrocatalytique monoclinique WO₃ est limitée en raison de sa faible conductivité (10⁻⁷ S/cm) (surpotentiel OER > 700 mV). La conductivité orthogonale (Pnma) et tétragonale (P4/nmm) est légèrement plus élevée (10⁻⁶–10⁻⁵ S/cm), mais reste limitée. Les structures de vacance d'oxygène (par exemple, W₁₈O₄F) ont une activité électrocatalytique significativement accrue (surpotentiel OER ≈500 mV) en raison d'une conductivité élevée (10⁻¹–10² S/cm) et d'états de défaut (>10¹⁸ cm⁻³). En raison de la surface spécifique élevée (30-60 m²/g) et du court chemin de transport de charge (<10 nm), les nanostructures (par exemple, les nanotubes) ont un

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

surpotentiel OER d'environ 500 mV et une pente HER Tafel de 100-150 mV/dec dans les électrolytes acides (par exemple, 0,5 M H₂SO₄). Le mécanisme électrocatalytique est basé sur le site W⁶⁺/W⁵⁺ pour favoriser le transfert de charge, le processus OER est de 2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻, et le vide d'oxygène améliore l'adsorption OH⁻ (l'énergie d'adsorption est réduite >de 20 %). Le nano WO₃ fonctionne bien dans les piles à combustible (densité de courant > 10 mA/cm²) et peut être encore réduit en dotant Pt (0,1 à 1 % en poids) (> 10 %).

Les propriétés thermocatalytiques du trioxyde de tungstène jaune sont exceptionnelles dans les réactions d'oxydoréduction à haute température, telles que l'oxydation du CO et la réduction du NO_x. La forme orthorhombique est très efficace à 300-600 °C pour l'oxydation du CO et la réduction du NO_x (taux de conversion > 90 %) en raison de sa structure stable (résistance à la température <740 °C) et de sa surface spécifique modérée (5-10 m²/g). La structure de vacance de l'oxygène (par exemple, W₁₈O₄₉F) améliore l'adsorption des gaz (taux d'adsorption >80 %) due aux sites défectueux (>10¹⁷ cm⁻³), et catalyse le taux de conversion de l'oxydation du CO à 300 °C >90 %. La forme cristalline hexagonale favorise la diffusion des gaz en raison de la structure des pores (taille des pores > 1 nm), et l'efficacité de la réduction du NO_x est supérieure à 85 %. Le mécanisme thermocatalytique implique l'adsorption de réactifs (par exemple, le CO) par les lacunes d'oxygène, la participation de l'oxygène du réseau : CO + O²⁻ → CO₂ + e⁻, et le site du défaut réduit l'énergie d'activation (> 30 %). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une conversion d'essai en réacteur à lit fixe (précision de ±1 %) et d'une spectroscopie infrarouge in situ (résolution ±1 cm⁻¹) pour les espèces adsorbées, avec température (±1 °C) et débit de gaz (±0,1 mL/min) contrôlés.

La morphologie a un effet significatif sur la résistance à la compression. En raison de la surface spécifique élevée (30 à 60 m²/g) et des sites de surface abondants (>10¹⁷ cm⁻³), les nanostructures (par exemple, nanotubes, nanofeuilles, taille des particules de 20 à 200 nm) augmentent l'efficacité photocatalytique de 30 %, réduisent le surpotentiel électrocatalytique de 20 % et augmentent le taux de conversion thermocatalytique de 50 %, dépassant de loin la structure globale. Les microparticules (1 à 10 μm) ont une faible activité en raison de leur faible surface spécifique (2 à 10 m²/g), mais elles ont une bonne stabilité à haute température (résistance à la température > 1000 °C), ce qui les rend adaptées à la catalyse thermique. La structure poreuse de la forme cristalline hexagonale améliore la diffusion des gaz et la capture de photons (augmentation de 20 % > améliorant encore les performances catalytiques). L'optimisation de la morphologie (par exemple, les nanotubes) peut augmenter considérablement l'activité catalytique (> 50 %).

Les conditions de réaction sont essentielles à l'influence de la résistance à la compression. Des températures élevées (300-600 °C) augmentent l'efficacité de la thermocatalyse (conversion > 50 %), mais des températures excessives (>800 °C) peuvent provoquer des transitions de forme cristalline (hexagonales → monocliniques) et une activité réduite (> 20 %). La photocatalyse nécessite le contrôle de l'intensité de la source lumineuse (>10 mW/cm²) et du pH (6-8), tandis que l'électrocatalyse nécessite l'optimisation de l'électrolyte (0,5-1 M) et de la tension (1-3 V). Le Pt ou le dopé (0,1 à 1 % en poids) augmente l'activité par des effets catalytiques, tels qu'une augmentation de 30 % de la conversion oxydative du CO >taux de WO₃ dopé au Pt. L'humidité (>50 %) peut inhiber l'efficacité catalytique (> 20 %), qui doit être améliorée par une modification hydrophobe. L'optimisation des conditions peut

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

améliorer les performances catalytiques (efficacité > 30 %).

Les propriétés catalytiques du tungstène ont des applications importantes dans de nombreux domaines. En termes de photocatalyse, les polymorphes hexagonaux et les nano-WO₃ sont utilisés pour la production d'hydrogène par photolyse de l'eau (taux de production d'hydrogène >1 mmol/h·g) et la dégradation des polluants (taux de dégradation >90 %), favorisant les nouvelles énergies et la purification de l'environnement (taille du marché > 100 millions de dollars/an). En termes d'électrocatalyse, nano-WO₃ se comporte bien dans les OER et HER des piles à combustible (surpotentiel ≈ 500 mV) et permet une conversion énergétique efficace (rendement > 80 %). En termes de catalyse thermique, les formes cristallines orthorhombiques et les lacunes d'oxygène WO₃ sont utilisées pour l'épuration des gaz d'échappement, telles que l'oxydation du CO (taux de conversion >90 %) et la réduction du NO_x (efficacité >85 %), contribuant au contrôle des émissions industrielles (croissance du marché > 10 %/an). Les performances catalytiques peuvent être encore améliorées par les composites (par exemple, WO₃/TiO₂) et la caractérisation in situ (résolution temporelle < 1 ms).

Les propriétés catalytiques du tungstène comprennent la photocatalyse (efficacité de 80 à 90 %), l'électrocatalyse (surpotentiel ≈500 mV) et la catalyse thermique (conversion >90 %), qui sont régulées par la forme cristalline, la morphologie et les défauts. Les formes cristallines hexagonales et les nanostructures présentent d'excellentes performances en raison de leur surface spécifique élevée (>30 m²/g) et de leurs états de défaut (>10¹⁸ cm⁻³), et la structure de vide d'oxygène améliore la capacité catalytique de la lumière visible et de la basse température. En optimisant la température (200-600 °C), le dopage (Pt) et la morphologie (nanotubes), l'efficacité catalytique peut être augmentée de plus de 50 %. Les recherches futures devraient se concentrer sur les matériaux composites et le fonctionnement à basse température (<100°C) afin de promouvoir une large application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de l'énergie et de la protection de l'environnement.

5.6 Surface spécifique du tungstène

La surface spécifique du trioxyde de tungstène jaune (WO₃, trioxyde de tungstène jaune) est un paramètre clé de ses propriétés physiques, définie comme la surface par unité de masse (unité : m²/g), qui affecte directement sa capacité d'adsorption, ses performances photocatalytiques (production d'hydrogène >1 mmol/h·g), son activité électrochimique (capacité spécifique >500 F/g) et sa sensibilité aux gaz (sensibilité >100). La surface spécifique est étroitement liée à la structure cristalline, à la morphologie, à la taille des particules et aux conditions de préparation du trioxyde de tungstène jaune, qui est un indice important pour évaluer son potentiel d'application dans les catalyseurs (conversion > 90 %), les capteurs (limite de détection < 0,1 ppm) et les matériaux de stockage d'énergie (> 1000 cycles). Grâce à des méthodes de mesure précises et à l'analyse microscopique, nous pouvons comprendre en profondeur le mécanisme de régulation d'une surface spécifique et sa valeur d'application.

Le tungstène jaune avec différentes formes cristallines a montré des différences significatives dans la surface spécifique. En raison de sa structure compacte en réseau tridimensionnel, la forme cristalline monoclinique (groupe d'espace P2₁/n) a une surface relativement plate et une faible surface spécifique. La surface spécifique des blocs cristallins monocliniques est généralement de 2 à 5 m²/g, et les particules

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de taille micrométrique (taille des particules de 1 à 10 μm) augmentent légèrement à 5 à 10 m^2/g . La surface spécifique des formes orthorhombiques (Pnma) et tétraogonales (P4/nmm) est de 5 à 10 m^2/g , ce qui est légèrement supérieur à celui des blocs monocliniques, car leur symétrie en réseau plus élevée rend la surface légèrement plus rugueuse et augmente la surface effective. En raison de sa structure de pores unique, la forme cristalline hexagonale (P6/mmm) expose une plus grande surface dans les pores internes, et la surface spécifique est considérablement augmentée à 10–30 m^2/g . Les structures de manque d'oxygène (par exemple, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) augmentent encore la surface spécifique à 20–50 m^2/g en raison de la morphologie de l'aiguille et des défauts de fissure dans le réseau cristallin. Le tungstène nanostructuré (par exemple, nanoparticules, nanofleurs, taille de particule de 20 à 200 nm) présente une excellente activité de surface en raison de son rapport surface/volume élevé et de sa surface spécifique de 30 à 60 m^2/g .

L'effet de la topographie sur la résistance à la compression est particulièrement important. En raison de sa grande granulométrie ($>10 \mu\text{m}$) et de sa surface plane, le trioxyde de tungstène jaune en vrac a une faible surface spécifique (2 à 5 m^2/g) et convient aux applications nécessitant une résistance mécanique élevée (par exemple, revêtements durs, dureté $> 600 \text{MPa}$). Les particules de taille micrométrique (1 à 10 μm) augmentent légèrement la surface spécifique (5 à 10 m^2/g) en réduisant leur taille, ce qui les rend adaptées aux scénarios catalytiques partiels. Les nanostructures (par exemple, les nanofils, les nanofeuilles, les nanofleurs) ont une augmentation significative de la surface spécifique en raison des effets de taille et des rapports surface/volume élevés, par exemple, les nanofleurs WO_3 peuvent atteindre 50–60 m^2/g . Les pores internes des structures poreuses telles que les formes cristallines hexagonales ou les nanofleurs apportent une surface supplémentaire qui les rend excellentes dans les applications d'adsorption et de catalyse (taux d'adsorption $>$ de 80 %). Par exemple, le taux d'élimination de la matière organique lors de la dégradation photocatalytique des nanofleurs de WO_3 peut atteindre $>90 \%$.

Les conditions de préparation et les facteurs externes affectent considérablement la surface spécifique. La méthode de préparation est essentielle : l'hydrotherme (180-200 $^{\circ}\text{C}$, 12-24 h) produisant du WO_3 nanostructuré (taille des particules $< 200 \text{nm}$) ayant une surface spécifique élevée (30-60 m^2/g), tandis que le WO_3 en vrac généré par calcination à haute température ($>800^{\circ}\text{C}$) a une faible surface spécifique ($<5 \text{m}^2/\text{g}$) en raison de la croissance des grains ($>10 \mu\text{m}$). La taille des particules est inversement proportionnelle à la surface spécifique, les plus petites tailles (par exemple, 10 nm) augmentant la surface spécifique ($> 50 \%$). Le frittage à haute température ($>800^{\circ}\text{C}$) réduit la surface spécifique ($> 30 \%$) en favorisant la croissance des grains et la fermeture des pores, et la température de frittage ($<600^{\circ}\text{C}$) doit être contrôlée pour conserver une surface élevée. De plus, le dopage (par exemple, N, Ti) ou la modification de surface peuvent optimiser davantage la rugosité de surface et augmenter la surface spécifique ($> 20 \%$).

La mesure d'une surface spécifique repose principalement sur la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller), qui est calculée par l'isotherme N_2 adsorption-désorption (77 K) avec une grande précision ($\pm 0,1 \text{m}^2/\text{g}$), qui est la méthode standard pour la recherche industrielle et académique. La microscopie électronique à balayage (MEB, résolution $< 1 \mu\text{m}$) et la microscopie électronique à transmission (MET, résolution $< 0,1 \text{nm}$) peuvent être combinées à l'analyse d'images pour estimer la taille et la surface des particules et fournir un support topographique. La méthode de Langmuir est basée sur un modèle d'adsorption

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

monocouche et est utilisée pour valider les résultats BET pour des échantillons de faible surface (<10 m²/g). Ces méthodes doivent être utilisées dans un environnement exempt d'humidité (humidité < 10 %) et propre pour garantir la fiabilité des données (erreur <5 %).

Le mécanisme de la surface spécifique est déterminé par l'ouverture de la structure cristalline et la taille des particules. La structure étanche de la forme cristalline monoclinique limite la croissance de la surface (<10 m²/g) et convient aux scénarios avec des exigences élevées en matière de propriétés mécaniques. Les ouvertures de pores hexagonales exposent la surface interne (10 à 30 m²/g), améliorant considérablement l'adsorption et la capacité catalytique. L'effet de taille des nanostructures (taille des particules < 200 nm) augmente considérablement la surface spécifique (30 à 60 m²/g) en augmentant le rapport atomique de surface (>20 %) et la densité des joints de grains. Les fissures et la morphologie en forme d'aiguille des structures dépourvues d'oxygène (p. ex., W₁₈O₄F) augmentent encore la surface (20 à 50 m²/g) mais peuvent réduire la stabilité mécanique.

En termes d'applications, les polymorphes hexagonaux et les nanostructures WO₃ (>30 m²/g) à grande surface spécifique sont idéaux pour les catalyseurs et les capteurs. Par exemple, la forme hexagonale WO₃ présente un rendement élevé (production d'hydrogène > 1 mmol/h·g) dans la production photocatalytique d'hydrogène, et la limite de détection de NO₂ dans les capteurs de gaz peut atteindre <0,1 ppm (sensibilité >100). Les structures de vide d'oxygène (par exemple, W₁₈O₄F) conviennent aux catalyseurs supportés (conversion de >90 %) en raison de leur grande surface (20–50 m²/g). Les blocs monocliniques avec une faible surface spécifique (2 à 5 m²/g) sont plus adaptés aux matériaux structurels tels que les revêtements durs (dureté > 600 MPa) ou les matériaux matriciels (résistance à la compression > 800 MPa) en raison de leurs faibles exigences en matière d'activité de surface.

5.7 Densité lâche du tungstène

La masse volumique apparente du trioxyde de tungstène jaune (WO₃, trioxyde de tungstène jaune) fait référence à la masse volumique de la poudre à l'état naturel, mesurée en g/cm³, qui reflète l'efficacité de l'emballage et la porosité des particules. Ce paramètre est étroitement lié à la structure cristalline, à la morphologie des particules, à la taille et aux conditions de préparation du trioxyde de tungstène jaune, ce qui affecte directement ses performances d'application dans la métallurgie des poudres (densité > 95 %), le support de catalyseur (conversion > 90 %), les matériaux de stockage d'énergie (capacité spécifique > 500 F/g) et d'autres domaines. La masse volumique apparente détermine l'efficacité de transport de la poudre (réduction de volume > 20 %), les caractéristiques de traitement (fluidité > 80 %) et les propriétés du produit final (par exemple, dureté > 600 MPa). Grâce à des mesures précises et à une analyse microscopique, les caractéristiques d'accumulation du tungstène peuvent être optimisées pour répondre à des besoins spécifiques.

Il y avait une différence significative dans la densité du pin de tungstène avec différentes formes de cristaux. La forme cristalline monoclinique (groupe d'espace P2₁/n) a une densité de particules dense et une densité apparente élevée en raison de la structure de réseau serrée formée par l'octaèdre WO₆. Les microparticules monocliniques (d'une taille de 1 à 10 μm) ont une densité apparente de 1,5 à 2,5 g/cm³ et les poudres apparentes (grain > 10 μm) peuvent atteindre 2,0 à 3,0 g/cm³. La masse volumique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

apparente de 2,0 à 2,8 g/cm³ pour les formes orthorhombiques et tétraogonales (P4/nmm) est légèrement inférieure à celle des formes monocliniques, car la préparation à haute température (>800 °C) peut entraîner une légère augmentation de la clairance des particules (porosité >5 %). La forme cristalline hexagonale (P6/mmm) réduit la densité des particules elles-mêmes en raison de leur structure poreuse, et la porosité est plus élevée lorsqu'elles sont emballées, et la densité apparente est de 1,2 à 2,0 g/cm³. Les structures de manque d'oxygène (par exemple, W₁₈O₄°F) ont une réduction supplémentaire de l'efficacité de l'emballage en raison de la morphologie de l'aiguille et des défauts du réseau, et la densité apparente n'est que de 1,0 à 1,8 g/cm³. Le tungstène nanostructuré (par exemple, nanoparticules, nanofleurs, taille des particules de 20 à 200 nm) présente une réduction significative de la densité apparente dans la plage de 0,5 à 1,5 g/cm³ en raison de sa porosité élevée et de ses effets de surface, ce qui le rend adapté aux applications légères.

La morphologie des particules a une influence importante sur la densité des garnitures en vrac. Les particules de taille micrométrique (1 à 10 μm) sont généralement de forme sphérique ou polyédrique, compactes et ont une densité apparente élevée (1,5 à 3,0 g/cm³), ce qui les rend adaptées à la métallurgie des poudres (par exemple, préparation de poudre de tungstène, densité > 95 %). Les nanostructures (p. ex., nanoparticules, nanofils, nanofleurs) présentent une diminution significative de leur densité apparente (0,5 à 1,5 g/cm³) en raison des effets de surface et de l'augmentation des vides interparticulaires (porosité >30 %). Les structures poreuses (par exemple, les nanofleurs hexagonales) ont la densité apparente la plus faible (<1,5 g/cm³) en raison de la réduction supplémentaire de l'efficacité de l'emballage due aux pores internes, mais leur surface spécifique élevée (>50 m²/g) les rend excellentes dans les applications catalytiques (production d'hydrogène > 1 mmol/h·g). Par exemple, le taux d'adsorption des nanofleurs de WO₃ dans les photocatalyseurs peut atteindre >80 % en raison de leur faible densité et de leur grande surface.

Les conditions de préparation ont considérablement affecté la masse volumique apparente. Les méthodes de calcination (p. ex., décomposition thermique du paratungstate d'ammonium, 600-800 °C) produisent des particules microniques avec de gros grains, une morphologie régulière et une densité apparente élevée (2,0-3,0 g/cm³). Le WO₃ nanostructuré (taille des particules < 200 nm) généré par la méthode hydrothermale (180-200°C, 12-24 h) a une faible densité apparente (0,5-1,5 g/cm³) en raison de ses petites particules et de ses pores. La taille des particules est un facteur clé, et plus la taille est petite (par exemple, 10 nm), plus le vide interparticulaire est grand et plus la densité apparente est faible (> 30 %). Bien que le frittage à haute température (>800°C) augmente la densité des grains, il peut conduire à une agglomération de particules et réduire légèrement la densité apparente (< 10 %). L'optimisation du processus de préparation (par exemple, le contrôle de la température hydrothermale <200°C) équilibre la densité et la surface de 20 % (> 20 %).

La masse volumique apparente est mesurée principalement par la méthode volumétrique, dans laquelle la poudre de trioxyde de tungstène jaune est naturellement emballée dans un récipient de volume connu, et la masse volumique est calculée après pesée ($\rho = m/V$, précision $\pm 0,01$ g/cm³). La méthode des vibrations simule l'état de desserrage au moyen de légères vibrations (fréquence < 10 Hz) pour obtenir une valeur de densité proche de l'accumulation réelle. Combinée à la masse volumique réelle (7,1-7,16 g/cm³), la porosité (porosité = 1 - masse volumique apparente/masse volumique réelle) peut être estimée,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ce qui constitue une base pour la conception des matériaux. Les mesures doivent être effectuées dans un environnement sec (humidité < 10 %) pour éviter que l'humidité (capacité d'adsorption < 0,1 % en poids) n'affecte l'efficacité d'accumulation. La microscopie électronique à balayage (MEB, résolution < 1 µm) facilite l'analyse de la topographie et de l'emballage des particules, garantissant la fiabilité des données (< 5 % d'erreur).

Le mécanisme de la masse volumique apparente est déterminé par l'accumulation physique entre les particules et la densité intrinsèque de la structure cristalline. La compacité et la morphologie régulière de la forme cristalline monoclinique (par exemple, des particules sphériques) la rendent très efficace et lâche (2,0–3,0 g/cm³). La structure poreuse de la forme cristalline hexagonale et la porosité de la nanostructure (porosité > 30 %) réduisent l'efficacité de l'emballage, ce qui entraîne une faible densité apparente (0,5 à 2,0 g/cm³). La morphologie en forme d'aiguille et la surface irrégulière des structures de vide d'oxygène (par exemple, W₁₈O₄₉) réduisent encore la surface de contact entre les particules et réduisent la densité (1,0 à 1,8 g/cm³). Le cœur de l'effet nano réside dans l'augmentation des vides interparticulaires (> 20 %) et l'amélioration des effets de surface, qui réduisent considérablement la densité apparente.

En termes d'applications, la monoclinique WO₃ (1,5–3,0 g/cm³) de taille micrométrique à haute densité apparente convient à la métallurgie des poudres, comme la préparation de poudre de tungstène et de carbure cémenté (dureté > 90 HRA), en raison de son efficacité de tassement élevée et de sa densité de formage accrue (> 95 %). Les densités modérées (2,0 à 2,8 g/cm³) dans les formes cristallines orthogonales et tétraogonales conviennent aux matériaux structurels (par exemple, les revêtements résistants à l'usure d'une durée de vie de > 2000 heures). La forme cristalline hexagonale et le WO₃ nanostructuré (0,5–2,0 g/cm³) à faible densité apparente sont idéaux pour les supports de catalyseurs légers, tels que les photocatalyseurs (rendement quantique > 5 %) et les capteurs de gaz (sensibilité > 100), qui améliorent l'activité de surface grâce à leur grande surface spécifique (> 50 m²/g). La faible densité de la structure de vide d'oxygène (1,0 à 1,8 g/cm³) convient aux catalyseurs supportés (conversion de > 90 %).

5.8 Propriétés optiques du trioxyde de tungstène jaune

Les propriétés optiques du trioxyde de tungstène jaune (WO₃, trioxyde de tungstène jaune), y compris l'absorption de la lumière, l'indice de réfraction et les propriétés de changement de couleur, sont des propriétés clés pour ses applications en photocatalyse, en optoélectronique et en matériaux intelligents. Ces propriétés sont étroitement liées à la structure cristalline, à la structure électronique et à la morphologie du trioxyde de tungstène jaune, qui déterminent son potentiel dans les domaines de la photolyse de l'eau (production d'hydrogène > 1 mmol/h·g), de la dégradation des polluants (efficacité > 90 %), et du verre intelligent (variation de la transmission de la lumière > 70 %). En tant que semi-conducteur de type n, la bande interdite du tungstène est de l'ordre de 2,2 à 2,8 eV, ce qui détermine sa plage d'absorption de la lumière, qui est principalement concentrée dans les régions ultraviolettes et proches du visible (< 500 nm). Il a un indice de réfraction d'environ 2,2 à 2,5 et varie en fonction de la forme du cristal et de la longueur d'onde, ce qui le rend adapté aux dispositifs optiques (écart de l'indice de réfraction < 5 %). La couleur du tungstène varie du jaune clair (forme monoclinique WO₃) au bleu ou au violet (structures de vacance d'oxygène telles que W₁₈O₄₉) et est déterminée par des défauts de réseau

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

et un état électronique. Le tungstène avec différentes formes cristallines présente des propriétés optiques uniques, qui affectent ses performances d'application.

L'effet de la forme cristalline sur la résistance à la compression est significatif. La forme cristalline monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) a une bande interdite de 2,6 à 2,8 eV, et l'absorption de la lumière est limitée à la lumière ultraviolette et à une petite quantité de lumière bleue (<450 nm), et elle est de couleur jaune clair, ce qui convient à la photocatalyse ultraviolette (taux de dégradation de 50 à 70 %). La forme orthorhombique ($Pnma$) et la forme tétragonale ($P4/nmm$) ont une bande interdite légèrement plus étroite de 2,4 à 2,6 eV, le bord d'absorption est décalé vers le rouge à environ 480 nm et la couleur est orange jaunâtre, ce qui améliore la réponse à la lumière visible (> 10 %). La forme cristalline hexagonale ($P6/mmm$) a une bande interdite d'environ 2,7 eV, et sa structure poreuse améliore l'efficacité de diffusion et de piégeage de la lumière, ce qui contribue à la photocatalyse (efficacité de production d'hydrogène > 80 %). La bande interdite de la structure de vacance d'oxygène (par exemple, $W_{18}O_{47}F$) est réduite à 2,2-2,5 eV, la plage d'absorption est étendue à la région visible (500-600 nm) et la couleur est approfondie jusqu'au bleu-violet, ce qui améliore considérablement l'activité catalytique de la lumière visible (efficacité 70-85 %).

5.8.1 Absorption de la lumière et propriétés photocatalytiques du tungstène

L'absorption de la lumière et les propriétés photocatalytiques du trioxyde de tungstène jaune sont au cœur de ses propriétés optiques, qui déterminent directement son efficacité d'application dans la photolyse de l'eau, la dégradation des polluants et la purification de l'environnement. La forme cristalline monoclinique a une bande interdite indirecte de 2,6 à 2,8 eV, qui absorbe principalement la lumière ultraviolette et une petite quantité de lumière bleue (<450 nm), et a une transmittance élevée dans la région visible et un aspect jaune clair. En raison de la large bande interdite, l'efficacité de séparation des trous d'électrons est faible et l'activité photocatalytique est modérée, ce qui la rend adaptée à la photocatalyse UV, comme la dégradation des colorants (efficacité de 50 à 70 %). Les formes cristallines orthogonales et tétragonales ont une bande interdite étroite (2,4 à 2,6 eV), une plage d'absorption étendue de 480 nm et une couleur orange jaunâtre, ce qui améliore les performances photocatalytiques (efficacité > augmentée de 10 %). La forme cristalline hexagonale a une bande interdite d'environ 2,7 eV, et sa structure poreuse et sa surface spécifique élevée (10 à 30 m²/g) améliorent la capacité d'adsorption et l'utilisation des photons, ce qui entraîne une augmentation significative de l'efficacité photocatalytique, par exemple de 80 à 90 % dans le H₂ aquatique photolysé. En raison de la présence d'états de défaut, la bande interdite de la structure de vacance de l'oxygène (par exemple, $W_{20}O_{58}$) est réduite à 2,2-2,5 eV, le décalage vers le rouge d'absorption est décalé vers la région visible (500-600 nm) et l'activité photocatalytique est considérablement augmentée sous la lumière visible (efficacité 70-85 %). En raison de la surface spécifique élevée (>50 m²/g) et du court chemin de diffusion des porteurs, l'efficacité photocatalytique des nanostructures (telles que les nanofeuillets et les nanofleurs) est meilleure que celle des corps en vrac, et l'efficacité de dégradation des polluants organiques peut atteindre >90 %.

Le mécanisme d'absorption de la lumière résulte de la transition des électrons de l'orbitale O2p (bande de valence) à l'orbitale W 5d (bande de conduction). Les lacunes d'oxygène introduisent des niveaux d'énergie de défaut, réduisent l'énergie de transition et étendent la plage d'absorption (décalage vers le

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

rouge >50 nm). La structure poreuse de la forme cristalline hexagonale optimise la capture de photons (la diffusion > augmenter de 20 %), et la nanostructure raccourcit le chemin de diffusion du porteur (<10 nm) grâce à l'effet de taille, et améliore l'efficacité de la séparation électron-trou (> 30 %). La performance photocatalytique a été mesurée par spectroscopie UV-Vis (précision de la longueur d'onde ± 1 nm) pour déterminer le bord d'absorption, et la bande interdite (erreur < 0,1 eV) a été calculée par la formule $E_g = 1240/\lambda$. Les expériences photocatalytiques évaluent les performances en surveillant le taux de dégradation des contaminants (par exemple, la rhodamine B, le taux de dégradation >90 %) ou le rendement H_2/O_2 (>1 mmol/h·g), avec un contrôle de l'intensité de la source lumineuse (>10 mW/cm²) et des conditions de réaction (pH 6-8).

En termes d'applications, le WO₃ monoclinique est largement utilisé dans le traitement de l'eau (taux de dégradation de 50 à 70 %) et la purification de l'air (taux d'élimination des COV >60 %) en raison de ses propriétés photocatalytiques UV stables. En raison de leur surface spécifique élevée et de leur réponse à la lumière visible, les structures cristallines hexagonales et de vacance d'oxygène conviennent aux photocatalyseurs efficaces, tels que la photolyse de l'eau en production d'hydrogène (efficacité >80 %) et la dégradation organique (efficacité > 90 %). L'efficacité photocatalytique élevée du nano-WO₃ est à l'origine de son application dans l'assainissement de l'environnement (taille du marché > 100 millions USD/an) et les nouvelles énergies (taux de croissance > 10 %/an). À l'avenir, les performances catalytiques de la lumière visible pourront être encore améliorées par le dopage (par exemple, N, Ti, réponse >30 %) et le compoundage (par exemple, WO₃/TiO₂, efficacité augmentée de >20 %).

5.8.2 Propriétés photochromiques du tungstène

Les propriétés photochromiques de l'arôme de tungstène font référence à sa capacité à changer de couleur de manière réversible sous l'exposition à la lumière, ce qui est à la base de son application dans le verre intelligent (économie d'énergie > 20 %), les écrans (temps de réponse < 1 seconde) et les capteurs optiques (sensibilité > 100). La forme monoclinique WO₃ passe du jaune clair au bleu-vert (HxWO₃ ou W_xO₃) lorsqu'elle est irradiée par une lumière ultraviolette (<400 nm), ce qui est dû à la réduction partielle de W⁶⁺ à W⁵⁺ due à H⁺ ou à l'injection d'électrons. Les formes cristallines orthogonales et tétraogonales ont un taux de décoloration légèrement plus rapide et augmentent l'efficacité de diffusion ionique (coefficient de diffusion >10⁻¹² cm²/s) en raison de leur symétrie élevée. En raison de l'intégration accélérée H⁺ de la forme cristalline hexagonale, la forme cristalline hexagonale a d'excellentes performances de changement de couleur, et le temps de changement de couleur peut être raccourci à quelques secondes en raison de l'intégration H⁺ accélérée de la structure des pores. Les structures de vacance d'oxygène (par exemple, W₁₈O₄₉) ont une couleur initiale plus foncée (bleu-violet) et une réponse photochromique plus rapide et un bleu plus profond, ce qui convient aux dispositifs chromiques à haut rendement. Les nanostructures (par exemple, les nanofilms, de 10 à 100 nm d'épaisseur) ont une efficacité de décoloration considérablement améliorée (70 % > transmission de la lumière) en raison de courts trajets de diffusion (<10 nm) et d'une grande surface (>50 m²/g).

Le mécanisme du photochromisme est basé sur la réaction suivante : $WO_3 + xh\nu \rightarrow W^{6+}O_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow H_xW^{5+}_xW^{6+}_{-x}O_3$. L'excitation photonique produit des paires électron-trou, et les trous réagissent avec la surface H₂O pour former H⁺, et H⁺ et les électrons sont intégrés dans le réseau, réduisant W⁶⁺ à W⁵⁺,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

formant des centres de couleur, entraînant des changements de couleur. La structure des pores de la forme cristalline hexagonale (taille des pores > 1 nm) et le niveau d'énergie du défaut des lacunes d'oxygène accélèrent le transport de H⁺ et d'électrons (taux de > de 30 %), et améliorent la profondeur et la vitesse du changement de couleur. Le court chemin de diffusion de la nanostructure améliore encore l'efficacité de la décoloration (temps de réponse > 50 %). Les paramètres de performance comprennent le temps de changement de couleur (secondes à minutes pour les formes monocliniques, secondes pour les formes hexagonales et les nanostructures < secondes), le changement de transmittance (>70 %), et la réversibilité (1000 cycles pour 1000 cycles avec atténuation <5 % en cas d'exposition à l'air ou à la chaleur).

Les performances photochromiques ont été mesurées en enregistrant le changement de transmittance avant et après l'éclairage par test de transmittance (spectromètre UV-Vis, précision ± 0,1 %), et la transition de couleur a été quantifiée en combinant avec le système de coordonnées de couleur CIE (erreur <0,01). L'analyse spectroscopique surveille les changements dans les pics d'absorption (par exemple, des pics d'absorption de 600 à 800 nm à W⁵⁺) pour révéler le mécanisme de décoloration. L'intensité de la source lumineuse (>10 mW/cm²) et l'humidité ambiante (<50 %) ont été contrôlées pour garantir la fiabilité des données (erreur < 5 %). Le MEB (résolution < 1 μm) et le XPS (résolution énergétique <0,1 eV) aident à l'analyse de la topographie de surface et des changements d'état chimique.

En termes d'applications, le monoclinique WO₃ convient aux appareils photochromiques de base, tels que les matériaux d'enregistrement optique (durée de vie > 1000 fois), en raison de ses propriétés photochromiques stables. Les WO₃ cristallins hexagonaux et nanostructurés conviennent aux fenêtres intelligentes à haut rendement (changement de transmission lumineuse > 70 %, économie d'énergie >20 %) et aux écrans (temps de réponse <1 seconde) en raison de la réponse rapide et de l'effet de changement de couleur profond. L'évolution rapide de la couleur de la structure de l'oxygène vacant en fait un potentiel dans l'optique dynamique (taille du marché >50 millions de dollars/an). En optimisant la forme polymorphe (hexagonale), nano (épaisseur < 100 nm) et composite (par exemple, WO₃/graphène, efficacité > 20 %), les propriétés photochromiques peuvent être encore améliorées et l'application large du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine des matériaux intelligents (taux de croissance > 10 %/an).

5.9 Propriétés électriques du trioxyde de tungstène jaune

Les propriétés électriques du trioxyde de tungstène jaune (WO₃) sont les propriétés fondamentales du trioxyde de tungstène jaune (WO₃) en tant que matériau fonctionnel, qui sont étroitement liées à la structure cristalline, à la structure électronique et aux conditions externes. En tant que semi-conducteur typique de type n, les propriétés électriques du trioxyde de tungstène jaune comprennent la bande interdite, la conductivité et la mobilité des porteuses, ce qui détermine sa large application dans les dispositifs électrochromes (changement de transmission de la lumière >70 %), les capteurs de gaz (sensibilité > 100) et les matériaux de stockage d'énergie (capacité spécifique > 500 F/g).

5.9.1 Propriétés semi-conductrices du jaune de tungstène

Les propriétés semi-conductrices du tungstène sont dues à sa structure électronique unique, qui lui confère d'excellentes propriétés en termes de conductivité, de mobilité des porteurs et de bande interdite.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le jaune de tungstène fournit des électrons libres pour les semi-conducteurs de type n, les lacunes d'oxygène ou d'autres défauts comme niveaux d'énergie donneur, affectant considérablement sa conductivité. Avec une plage de bande interdite de 2,2 à 2,8 eV, il s'agit d'un semi-conducteur à large bande interdite adapté aux applications optoélectroniques et électrochimiques. Le WO₃ pur a une faible conductivité de 10⁻⁷–10⁻⁶ S/cm à température ambiante, ce qui limite son application dans des scénarios hautement conducteurs. Cependant, la conductivité du xanthostène (par exemple, W₁₈O₄₉) dans les structures de vide d'oxygène peut être considérablement augmentée à 10⁻¹–10² S/cm, ce qui en fait un excellent performeur dans les électrodes conductrices et les capteurs (> 50 % de sensibilité en plus).

L'effet de la forme cristalline sur la résistance à la compression est significatif. La forme cristalline monoclinique (groupe d'espace P2₁/n) a une bande interdite indirecte de 2,6 à 2,8 eV, une conductivité d'environ 10⁻⁷ S/cm et une faible mobilité électronique (0,1 à 1 cm²/V·s). En effet, la structure inclinée de l'octaèdre WO₆ augmente la diffusion des électrons, limitant l'efficacité du transport des porteurs et convient aux applications isolantes ou à faible conductivité (par exemple, revêtements isolants, résistance >10⁶ Ω·cm). La forme orthorhombique (Pnma) et la forme tétragonale (P4/nmm) ont une bande interdite légèrement plus étroite (2,4 à 2,6 eV), une conductivité de 10⁻⁶–10⁻⁵ S/cm et une augmentation de la mobilité de 1 à 10 cm²/V·s. La symétrie élevée réduit la diffusion des électrons et optimise le chemin de transport des électrons, ce qui la rend adaptée aux scénarios modérément conducteurs (par exemple, les matériaux d'électrode avec une conductivité 10 fois supérieure >). La forme cristalline hexagonale (P6/mmm) a une bande interdite d'environ 2,7 eV, une conductivité de 10⁻⁶–10⁻⁴ S/cm, et sa structure poreuse favorise le transport unidimensionnel des électrons, réduisant le taux de recombinaison des porteurs (taux de recombinaison <5 %), et convient aux capteurs (temps de réponse < 10 secondes). Les structures de vacance d'oxygène (par exemple, W₁₈O₄₉) ont une bande interdite de 2,2 à 2,5 eV, une conductivité allant jusqu'à 10⁻¹–10² S/cm et une mobilité de 10 à 50 cm²/V·s. La vacance d'oxygène introduit un faible niveau d'énergie du donneur, ce qui augmente considérablement la concentration d'électrons libres (>10¹⁸ cm⁻³) et améliore considérablement la conductivité, ce qui convient aux électrodes conductrices haute performance (conductivité > 1000 fois plus).

L'influence de la topographie sur les propriétés électriques est tout aussi importante. Le WO₃ nanostructuré (par exemple, nanofils, nanofeuilles, taille des particules de 20 à 200 nm) est supérieur aux matériaux en vrac en raison de la brièveté des voies de transmission (<10 nm) et des concentrations élevées de défauts de surface (>10¹⁷ cm⁻³). Par exemple, le nanofil WO₃ présente une sensibilité élevée (>100) dans les capteurs de gaz. La conductivité du WO₃ en vrac est proche de la valeur théorique (10⁻⁷–10⁻⁶ S/cm), mais les porteurs sont limités par la diffusion des joints de grains (mobilité <1 cm²/V·s), ce qui convient aux scénarios avec de faibles exigences de conductivité (par exemple, les matériaux matriciels). Les effets de surface et les états de défaut des nanostructures améliorent considérablement les performances électriques (conductivité > 100 fois), ce qui entraîne leur utilisation dans des dispositifs haute performance.

L'influence des conditions extérieures sur la résistance à la compression ne peut être ignorée. L'effet de la température sur la conductivité est conforme à l'équation d'Arrhenius ($\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$), l'énergie d'activation (E_a) est d'environ 0,3 à 0,5 eV et la conductivité augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. Par exemple, la conductivité du WO₃ monoclinique peut être

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

augmentée à 10^{-4} S/cm à 300°C . Les conditions atmosphériques sont également cruciales, les atmosphères réductrices (par exemple, H_2 , concentration de 5 %) augmentant la conductivité en augmentant les lacunes d'oxygène (> un facteur de 10), tandis que les atmosphères oxydantes (par exemple, O_2 , concentration de 21 %) réduisent la conductance en réduisant les défauts (> 50 %). Le dopage (par exemple, Nb^{5+} , Ti^{4+} , dopage 0,1–1 at %) peut encore améliorer la conductivité de type n et augmenter la conductivité à 10^{-3} – 10^{-11} S/cm en augmentant la concentration d'électrons libres (> 10^{19} cm^{-3}) en introduisant un niveau d'énergie donneur supplémentaire. Ces conditions offrent un moyen flexible d'optimiser les propriétés électriques du trioxyde de tungstène jaune (performance > 30 %).

Diverses méthodes sont utilisées pour mesurer les propriétés des semi-conducteurs. La méthode à quatre sondes est utilisée pour déterminer la conductivité (précision $\pm 0,1$ $\mu\text{S}/\text{cm}$) en appliquant un courant constant et en mesurant la chute de tension pour s'assurer que les résultats ne sont pas affectés par la résistance de contact. Des mesures à effet Hall sont effectuées pour déterminer le type de porteur (type n) et la mobilité (précision $\pm 0,1$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) à une intensité de champ magnétique (par exemple, 0,5 T). La bande interdite ($E_g = 1240/\lambda$, erreur < 0,1 eV) a été déterminée indirectement par l'analyse des bords d'absorption, et la précision a été améliorée par la cartographie de Tauc. Le test doit être effectué dans un environnement contrôlé (température $25\pm 1^{\circ}\text{C}$, humidité < 50 %) pour garantir la fiabilité des données (erreur < 5 %). La microscopie électronique à balayage (MEB, résolution < 1 μm) et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS, résolution en énergie < 0,1 eV) ont été utilisées pour aider à l'analyse de la topographie et des états de défaut.

En termes d'applications, la faible conductivité (10^{-7} S/cm) du WO_3 monoclinique convient aux applications isolantes telles que les couches diélectriques (tension de claquage > 1 MV/cm) ou les revêtements isolants (résistance > 10^6 $\Omega\cdot\text{cm}$). La conductivité modérée (10^{-6} – 10^{-5} S/cm) des formes orthogonales et tétraogonales convient aux matériaux d'électrodes tels que les électrodes de stockage d'énergie (capacité spécifique > 500 F/g). La forme cristalline hexagonale convient aux capteurs de gaz (limite de détection NO_2 < 0,1 ppm) en raison de sa structure poreuse et de sa conductivité élevée (10^{-6} – 10^{-4} S/cm). La conductivité élevée de la structure de vacance de l'oxygène (10^{-1} – 10^2 S/cm) la rend excellente dans les électrodes conductrices (par exemple, les transistors à effet de champ avec une mobilité de > 10 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) et les capteurs à haut rendement (sensibilité > 100). La conductivité élevée de nano WO_3 est à l'origine de ses applications hautes performances dans le stockage d'énergie (> 1000 cycles) et la détection (taille du marché > de 100 millions de dollars/an).

5.9.2 Propriétés électrochromes du tungstène

Les propriétés électrochromes du jaune de tungstène passent du jaune clair (ou transparent) au bleu, au bleu foncé ou même au violet sous l'action d'un champ électrique, et la couleur d'origine peut être restaurée après l'élimination du champ électrique. La forme cristalline monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) WO_3 passe du jaune clair au bleu (MxWO_3 se forme, M est H^+ , Li^+ , etc.) lorsqu'un champ électrique (1–3 V) est appliqué, avec un temps de réponse de quelques secondes à quelques minutes, et une diffusion ionique plus lente (coefficient de diffusion < 10^{-13} cm^2/s) en raison de sa faible symétrie. La forme cristalline orthogonale ($Pnma$) et la forme cristalline tétraogonale ($P4/nmm$) ont des changements de couleur similaires, mais le temps de réponse est réduit à quelques secondes, grâce à la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

symétrie élevée qui accélère le transport des ions (le coefficient de diffusion augmente de > 20 %). La forme cristalline hexagonale (P6/mm) présentait d'excellentes propriétés de changement de couleur, la couleur passait du jaune clair au bleu foncé, la profondeur de changement de couleur était importante (la transmittance était réduite à <20 %), le temps de réponse était de 1 à 5 secondes et sa structure poreuse (taille des pores > 1 nm) favorisait l'efficacité de l'intercalation ionique (le taux d'intercalation était de >80 %). Les structures de vacance d'oxygène (par exemple, $W_{18}O_{49}$) sont d'un bleu plus foncé en raison de la couleur initiale (bleu-violet) et deviennent d'un bleu plus foncé sous l'action du champ électrique, avec un temps de réponse extrêmement rapide (<1 seconde) et une conductivité accrue (conductivité $>10^{-1}$ S/cm) en raison de l'état de défaut. Les nanostructures (par exemple, nanofilms, nanofeuilles, 10 à 100 nm d'épaisseur) ont une efficacité de changement de couleur élevée en raison de courts trajets de diffusion (<10 nm) et d'une surface spécifique élevée (>50 m²/g), avec un temps de réponse de <1 secondes seulement et une variation de 70 à 80 % de la transmission de la lumière.

Le mécanisme de l'électrochromisme est basé sur la réaction réversible suivante : $WO_3 + xM^+ + xe^- \leftrightarrow MxWO_3$ (M est H⁺, Li⁺, Na⁺). Les procédés spécifiques comprennent : 1) un champ électrique appliqué entraînant l'injection de M⁺ et d'électrons dans le réseau WO₃ ; 2) W⁶⁺ est réduit à W⁵⁺ pour former un centre de couleur, ce qui améliore l'absorption de la lumière visible à 600-800 nm, ce qui entraîne un changement de couleur bleue ; 3) Le champ électrique inverse fait sortir le M⁺ et les électrons et les fait revenir à leur couleur d'origine. La structure des pores de la forme cristalline hexagonale et les états défectueux de la vacance de l'oxygène accélèrent le transport de M⁺ et d'électrons (le taux augmente de >30 %), et la vitesse et la profondeur de la décoloration sont augmentées. Les propriétés semi-conductrices de type n du trioxyde de tungstène jaune fournissent un canal de transport d'électrons (mobilité > 1 cm²/V·s), tandis que le faible niveau d'énergie du donneur (>10¹⁸ cm⁻³) introduit par les lacunes d'oxygène améliore la conductivité (conductivité > 100 fois), optimisant ainsi les propriétés de changement de couleur. Le court chemin de diffusion et les défauts de surface de la nanostructure (concentration >10¹⁷ cm⁻³) augmentent considérablement l'efficacité d'intercalation ionique (> 50 %).

Les paramètres clés des performances électrochromes comprennent l'efficacité du changement de couleur (CE), la stabilité du cycle et la variation de la transmittance. L'efficacité de changement de couleur est définie comme le rapport entre le changement de densité optique et la densité de charge ($CE = \Delta OD/Q$), avec des formes monocliniques d'environ 30 à 50 cm²/C et des formes hexagonales et des nanostructures jusqu'à 80 à 100 cm²/C, indiquant une utilisation de charge plus élevée. En termes de stabilité cyclique, les formes cristallines monocliniques peuvent résister à > 1000 cycles (atténuation <5 %), et les nanostructures peuvent résister à 5000 cycles (atténuation <3 %) en raison d'une grande stabilité structurelle. La variation de la transmittance est réduite de 70 à 80 % (transparent) à 10 à 20 % (bleu) pour répondre aux besoins des fenêtres intelligentes (variation de la transmittance >70 %). Ces paramètres peuvent être encore améliorés en optimisant la forme et la morphologie des cristaux (CE > 20 %).

L'influence des conditions extérieures sur la résistance à la compression est significative. Le type d'électrolyte affecte les propriétés de changement de couleur, et les électrolytes à base de H⁺ (par exemple, H₂SO₄, 0,1 M) sont affectés par une mobilité ionique élevée (>10⁻³ cm²/V·s) et une décoloration rapide (temps de réponse < 1 seconde), mais faible stabilité à long terme (500 cycles<) ; Les électrolytes à base de Li⁺

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(par exemple, LiClO_4 , 1 M) sont lents à changer de couleur (temps de réponse de 1 à 5 secondes) mais ont une grande durabilité (> 5000 cycles). La plage de tension est de 1 à 3 V et la surtension (>3 V) peut accélérer la décoloration (temps > 50 %), mais peut endommager le treillis (stabilité réduite >de 10 %). L'augmentation de la température (par exemple, 60 °C) réduit le temps de réponse en augmentant le taux de diffusion des ions (> 30 %), mais des températures élevées (>100 °C) peuvent déclencher la décomposition de l'électrolyte et la température de fonctionnement (<80 °C) doit être contrôlée. L'optimisation de ces conditions peut améliorer considérablement les performances de changement de couleur (augmentation de 20 % de l'efficacité> de l'efficacité).

Les propriétés électrochromes sont mesurées de différentes manières. Le test de transmittance a été réalisé en enregistrant le changement de transmittance avant et après l'application de la tension par spectromètre UV-Vis (précision de la longueur d'onde ± 1 nm), et la profondeur de la décoloration a été quantifiée (erreur < 0,1 %). La voltampérométrie cyclique (CV) a été utilisée pour déterminer la capacité d'injection/éjection de charge (précision $\pm 0,1$ mC/cm²), reflétant l'efficacité d'intercalation ionique. L'analyse spectroscopique surveille les changements dans les pics d'absorption (par exemple, le pic de 650 nm de W^{5+}) pour révéler le mécanisme du changement de couleur. Les tests ont été effectués dans un environnement contrôlé (humidité < 50 %, température 25 ± 1 °C), combiné avec SEM (résolution < 1 μm) et XPS (résolution en énergie < 0,1 eV) pour analyser la topographie et l'état chimique afin d'assurer la fiabilité des données (erreur < 5 %).

En termes d'application, le monoclinique WO_3 convient aux dispositifs électrochromes de base tels que les commutateurs optiques (durée de vie > 1000 cycles) en raison de ses propriétés électrochromes stables. Les WO_3 cristallins hexagonaux et nanostructurés conviennent aux fenêtres intelligentes à haut rendement (économie d'énergie > 20 %, changement de transmission lumineuse > 70 %) et aux écrans (temps de réponse < 1 seconde) en raison de leur temps de réponse rapide (< 1 seconde) et de leur efficacité de changement de couleur élevée (80 à 100 cm²/C). L'évolution rapide de la couleur de la structure de l'oxygène vacant en fait un potentiel dans l'optique dynamique (taille du marché > 50 millions de dollars/an). En optimisant la forme polymorphe (hexagonale), nano (épaisseur < 100 nm) et composite (par exemple, WO_3 /graphène, avec une >augmentation de 20 % de l'efficacité), les propriétés électrochromes peuvent être encore améliorées et l'utilisation généralisée du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine des matériaux intelligents (croissance du marché > 10 %/an).

5.10 Propriétés thermiques du trioxyde de tungstène jaune

La stabilité thermique du trioxyde de tungstène jaune (WO_3 , trioxyde de tungstène jaune) fait référence à sa capacité à maintenir la structure cristalline et la composition chimique à haute température, ce qui est une performance importante du trioxyde de tungstène jaune en tant que matériau fonctionnel, qui est étroitement lié à la forme cristalline, à la teneur en oxygène, à la morphologie et aux conditions externes. La stabilité thermique du tungstène détermine son aptitude dans les domaines des céramiques à haute température (résistance à la température > 1000°C), des catalyseurs (conversion > 90 %), des dispositifs électrochromes (> 1000 cycles) et des capteurs (stabilité > 50 heures). La plage de stabilité thermique, le comportement de transition de phase et les caractéristiques de décomposition des différentes formes cristallines sont différents, et l'analyse thermique et la caractérisation in situ peuvent donner un aperçu

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de leur comportement thermique et fournir des conseils pour les applications à haute température.

Le tungstène monoclinique (groupe spatial $P2_1/n$) est la structure la plus courante du WO_3 et présente une excellente stabilité thermique. Dans la plage de température ambiante jusqu'à 330°C , la forme cristalline monoclinique est extrêmement stable, avec un point de fusion allant jusqu'à 1473°C . Au-dessus de 330°C , la forme cristalline monoclinique passe progressivement à la forme cristalline orthorhombique ($Pnma$), et au-dessus de 740°C , elle passe encore à la forme cristalline tétragonale ($P4/nmm$), mais la composition chimique (WO_3) reste inchangée. Par exemple, le WO_3 monoclinique est calciné à l'air à 500°C pendant plusieurs heures, laissant la structure cristalline et la chimie intactes (perte de masse $< 0,1\%$), ce qui le rend adapté aux céramiques à haute température (dureté $> 600\text{ MPa}$). La forme orthorhombique est stable à $330-740^\circ\text{C}$ et la forme tétragonale est stable à $740-1473^\circ\text{C}$, mais ces phases à haute température sont métastables et retournent à des formes monocliniques lorsqu'elles sont refroidies en dessous de 330°C . Par exemple, la forme orthorhombique WO_3 est stable dans une atmosphère d'oxydation à 600°C et convient au support de catalyseur dans des environnements d'oxydation à haute température (conversion $> 90\%$). La forme cristalline hexagonale ($P6/mmm$) est stable à $200-600^\circ\text{C}$, et la structure des pores est facile à s'effondrer au-dessus de 600°C et à se transformer en forme cristalline monoclinique. Par exemple, la forme hexagonale WO_3 est stable dans les produits hydrothermaux à 400°C , mais se transforme complètement en monoclinique après calcination à 800°C , limitant ainsi ses applications à haute température. Les structures de manque d'oxygène (par exemple, $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$) ont une faible stabilité thermique et sont stables à $300-500^\circ\text{C}$, au-dessus de laquelle elles sont sujettes à l'oxydation en WO_3 ou à la décomposition en WO_2 ou en W métallique dans une atmosphère réductrice. Par exemple, $W_{20}O_{58}$ est converti en WO_2 dans une atmosphère H_2 de 400°C , ce qui nécessite un contrôle strict de l'atmosphère pour maintenir les performances.

L'influence des conditions extérieures sur la résistance à la compression est significative. L'atmosphère est un facteur clé, dans une atmosphère oxydante (par exemple, O_2 , concentration de 21%), WO_3 peut être stabilisé jusqu'au point de fusion (1473°C), et la structure de vacance d'oxygène (par exemple, $W_{18}O_{49}$) sera oxydée en WO_3 (taux d'oxydation $>95\%$), améliorant ainsi la stabilité thermique. Sous l'atmosphère réductrice (comme H_2 , concentration de 5%), la stabilité de WO_3 diminue, la perte d'oxygène commence à $400-600^\circ\text{C}$, et le métal W est complètement réduit en métal W (taux de réduction $>90\%$) à $1000-1200^\circ\text{C}$, et l'environnement de réduction à haute température doit être évité. Le taux d'élévation et de chute de la température affecte le comportement de transformation de phase, et l'élévation rapide de la température ($>10^\circ\text{C}/\text{min}$) peut retarder la transition de phase ou la décomposition (retard $>50^\circ\text{C}$) en raison de l'hystérésis cinétique, et le taux de chauffage ($<5^\circ\text{C}/\text{min}$) doit être optimisé. L'influence de la morphologie sur la résistance à la compression ne peut être ignorée, et les nanostructures (telles que les nanoparticules, taille des particules de 20 à 200 nm) sont sujettes à la croissance des grains ou à la transformation de phase (grain $> 50\%$) à des températures plus basses (par exemple, 500°C) en raison de leur énergie de surface élevée ($>10\%$) et de leurs défauts de surface ($>10^{17}\text{ cm}^{-3}$) et de leur stabilité thermique inférieure à celle des corps massifs. Par exemple, les nano- WO_3 peuvent se transformer en monoclinique à 600°C , tandis que les WO_3 en vrac peuvent se stabiliser à des températures plus élevées ($>1000^\circ\text{C}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Diverses méthodes complémentaires sont utilisées pour mesurer la stabilité thermique. L'analyse thermogravimétrique (TGA) détermine la température de décomposition en surveillant le changement de masse (précision $\pm 0,01$ mg) et convient à l'évaluation des réactions d'oxydation ou de réduction (perte de masse $< 0,1$ %). La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) détecte les pics endothermiques/exothermiques à changement de phase (avec une précision de $\pm 0,1$ J/g) et peut identifier avec précision la température de transition cristalline (par exemple, 330 °C de transition monoclinique à orthogonale). La diffraction des rayons X à haute température (XRD, résolution $\pm 0,01^\circ$) suit la transition de forme cristalline en temps réel et fournit des données sur les changements de paramètres du réseau (erreur $< 0,1$ %). Ces méthodes sont réalisées sous atmosphère contrôlée (écoulement d'O₂ ou de N₂, $<$ impuretés de 1 ppm) et à température (précision $\pm 1^\circ\text{C}$), associée à un MEB (résolution $< 1\ \mu\text{m}$) pour analyser les changements de topographie afin d'assurer la fiabilité des données (erreur < 5 %).

Le mécanisme de stabilité thermique provient de la connexion coangulaire de l'octaèdre WO₆ et de la stabilité intrinsèque du réseau cristallin. L'énergie de liaison élevée de la liaison W-O (environ 600-700 kJ/mol) assure l'intégrité structurelle à haute température, ce qui rend WO₃ résistant à 1473°C dans une atmosphère oxydante. Le WO₃ saturé en oxygène (par exemple, sous forme cristalline monoclinique) présente une excellente stabilité thermique en raison d'une densité de liaison élevée (> 95 %), tandis que les structures dépourvues d'oxygène (par exemple, W₁₈O₄₉) sont sensibles à la décomposition ou à l'oxydation en raison d'une densité de liaison réduite (< 90 %). La transition de phase est entraînée par des vibrations thermiques, et le réarrangement octaédrique entraîne une transition cristalline (par exemple, 330°C monoclinique - orthogonale), mais ne modifie pas la composition chimique. L'effet de surface des nanostructures réduit la stabilité du réseau (la température de transition de phase chute de $> 50^\circ\text{C}$), et la stabilité thermique $>$ doit être améliorée de 20 % par compoundage (par exemple, WO₃/graphène).

5.10.2 Propriétés de dilatation thermique du tungstène

Les propriétés de dilatation thermique du trioxyde de tungstène jaune sont caractérisées par le coefficient de dilatation thermique (CTE, unité : K⁻¹), qui reflète le changement de volume ou de longueur causé par l'augmentation de la température. Cette performance est étroitement liée à la structure cristalline, aux caractéristiques de liaison des liaisons W-O, à la morphologie et aux conditions externes, et affecte directement l'application du trioxyde de tungstène jaune dans les domaines des céramiques à haute température (résistance à la température $\gg 1000^\circ\text{C}$), des dispositifs électrochromes (1000 cycles), des capteurs (stabilité > 50 heures) et de l'optique de précision (déformation $< 0,1$ %). Les différences de propriétés de dilatation thermique sont dues à la symétrie de la forme cristalline, de la structure des pores et des états de défaut, et sa stabilité à haute température (réduction de la déformation > 20 %) et ses performances d'application peuvent être optimisées grâce à des mesures précises et à l'analyse du mécanisme.

Le coefficient de dilatation thermique du tungstène de différentes formes de cristaux a montré des différences significatives. Le CTE linéaire de la forme cristalline monoclinique (groupe d'espace P2₁/n) est de 8 à 12×10^{-6} K⁻¹ à 20 - 300 °C, avec une expansion anisotrope due à l'inclinaison de l'octaèdre WO₆ avec une expansion anisotrope d'environ 10×10^{-6} K⁻¹ dans l'axe a, 9×10^{-6} K⁻¹ dans l'axe b et 12×10^{-6}

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

K^{-1} dans l'axe c. Cette anisotropie rend nécessaire la prise en compte des contraintes thermiques directionnelles (contrainte < 50 MPa) dans les dispositifs de précision. La forme cristalline orthogonale (Pnma) a un CTE de 7 à $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ à $330-740$ °C et une forme cristalline tétragonale (P4/nmm) de 6 à $9 \times 10^{-6} K^{-1}$ à $740-1473$ °C, avec une symétrie élevée pour une expansion plus uniforme et une expansion de l'axe C légèrement plus grande (environ $10 \times 10^{-6} K^{-1}$), ce qui la rend adaptée aux applications stables à haute température (par exemple, matériaux d'électrode, 1000 cycles>s). La forme cristalline hexagonale (P6/mmm) a un CTE plus élevé de 10 à $14 \times 10^{-6} K^{-1}$, ce qui réduit la densité de la structure des pores et amplifie l'effet de vibration thermique, mais elle est sujette à l'affaissement des pores à haute température (>600 °C), ce qui limite son application. Le CTE des structures de lacune d'oxygène (par exemple, $W_{18}O_{49}$) peut atteindre $15 \times 10^{-6} K^{-1}$, et les défauts réduisent la densité des liaisons W-O, affaiblissent la rigidité du réseau et entraînent une dilatation importante, il est donc nécessaire d'éviter la scène de stress thermique élevé (contrainte > 100 MPa).

L'effet de la forme cristalline sur la résistance à la compression est dû aux propriétés structurales. La faible symétrie de la forme monoclinique entraîne une expansion anisotrope, et la rigidité élevée de la liaison W-O (énergie de liaison $600-700$ kJ/mol) limite l'amplitude d'expansion ($<12 \times 10^{-6} K^{-1}$). La symétrie élevée des formes cristallines orthogonales et tétragonales disperse l'énergie de vibration thermique, a un faible CTE ($6-10 \times 10^{-6} K^{-1}$) et se dilate uniformément, ce qui le rend adapté aux appareils de précision à haute température (déformation $< 0,1$ %). La structure des pores hexagonaux réduit la densité du réseau (environ $6,5$ à 7 g/cm³), et le coefficient de dilatation augmente par vibration thermique ($>10 \times 10^{-6} K^{-1}$), mais l'effondrement des pores à haute température peut provoquer une défaillance structurelle. Les structures dépourvues d'oxygène (par exemple, l'oxyde de tungstène violet) ont une densité de liaison W-O réduite (<90 %) en raison de défauts, d'une dilatation thermique importante ($15 \times 10^{-6} K^{-1}$) et nécessitent des conditions étroitement contrôlées (température <500 °C) dans les applications à haute température.

L'influence des conditions extérieures sur la résistance à la compression ne peut être ignorée. La plage de température est critique, et près du point de transition de phase (par exemple, 330 °C monoclinique \rightarrow orthogonale, 740 °C orthogonale \rightarrow quadruple), l'ETC peut être brusque (augmentation ou diminution de >20 %) et des changements de volume (environ $0,5$ à 1 %) peuvent se produire en raison de la transition cristalline. La morphologie a un effet significatif sur la résistance à la compression, et le CTE des nanostructures (par exemple, les nanoparticules, taille des particules de 20 à 200 nm) est de 10 à 15 % plus élevé que celui des corps en vrac en raison des effets de surface et de l'énergie de surface élevée (>10 %), par exemple, le CTE nano- WO_3 peut atteindre 13 à $16 \times 10^{-6} K^{-1}$. Les impuretés ou le dopage (par exemple, Na^+ , dopage $0,1$ à 1 at %) affectent le comportement de gonflement en modifiant la force de la liaison W-O (énergie de liaison réduite de >5 %), et la teneur en impuretés (<50 ppm) doit être contrôlée. L'optimisation de ces conditions permet de réguler efficacement les performances de dilatation thermique (réduction du CTE >10 %).

Le coefficient de dilatation thermique est mesuré de différentes manières. La diffraction des rayons X à haute température (XRD, résolution $\pm 0,01^\circ$) calcule $CTE(\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T))$ avec une précision de $\pm 0,1 \times 10^{-6}$ en mesurant les paramètres du réseau en fonction de la température K^{-1}), adapté à l'expansion anisotrope. L'analyse thermomécanique (TMA) mesure directement les changements de longueur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

d'échantillon (précision $\pm 0,1 \mu\text{m}$) pour les films en vrac et minces (épaisseur $> 1 \mu\text{m}$). Le dilatomètre enregistre l'expansion volumique du bloc (avec une précision de $\pm 0,01 \%$) et convient aux grands échantillons ($> 10 \text{ mm}$). Les tests ont été réalisés en atmosphère contrôlée (N_2 ou O_2 , impuretés $< 1 \text{ ppm}$) et en température (précision $\pm 1^\circ\text{C}$), associée à un MEB (résolution $< 1 \mu\text{m}$) pour analyser les changements de topographie afin d'assurer la fiabilité des données (erreur $< 5 \%$).

Le mécanisme de dilatation thermique provient de la vibration thermique de la liaison W-O et du changement de structure du treillis. L'augmentation de la température augmente légèrement la longueur de la liaison W-O (environ $0,001\text{--}0,002 \text{ \AA}/100^\circ\text{C}$), et l'augmentation des vibrations thermiques provoque l'expansion du réseau. Les formes cristallines très symétriques (par exemple, orthogonales, tétraogonales) réduisent le CTE ($< 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) en distribuant uniformément l'énergie vibratoire, tandis que les structures poreuses (hexagonales) et les lacunes d'oxygène amplifient les effets vibratoires et augmentent le CTE ($> 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Les transitions de phase (p. ex., monoclinique \rightarrow orthogonale) induisent des réarrangements octaédriques avec une légère augmentation de volume (0,5 à 1 %), entraînant une anomalie transitoire ($>$ augmentation de 20 % de l'ETC). L'effet de surface des nanostructures augmente légèrement le CTE en augmentant les vibrations des joints de grains ($> 10 \%$), et les performances de dilatation thermique doivent être optimisées par compoundage (par exemple, WO_3/SiO_2) (CTE $>$ réduit de 15 %).

5.11 Sensibilité au gaz du trioxyde de tungstène jaune

La sensibilité aux gaz du jaune de tungstène (WO_3 , trioxyde de tungstène jaune) fait référence à sa capacité à subir des modifications réversibles de ses propriétés électriques ou optiques dans un environnement gazeux spécifique, ce qui en fait un matériau clé dans le domaine des capteurs de gaz. La sensibilité aux gaz est étroitement liée à la structure cristalline, aux propriétés de surface, à la surface spécifique et à l'état électronique, ce qui détermine le potentiel d'application du trioxyde de tungstène jaune dans la surveillance de l'environnement (limite de détection du $\text{NO}_2 < 0,1 \text{ ppm}$), la sécurité industrielle (sensibilité de détection du $\text{H}_2 > 100$) et le diagnostic de la santé (limite de détection du $\text{NH}_3 < 1 \text{ ppm}$). En tant que semi-conducteur de type n, le trioxyde de tungstène jaune présente des caractéristiques de réponse différentes aux gaz oxydants (par exemple, NO_2 , O_3) et aux gaz réducteurs (par exemple, H_2 , CO) par adsorption de gaz de surface.

Les propriétés de détection des gaz du trioxyde de tungstène jaune varient en fonction de la forme du cristal, de la morphologie et de l'état du défaut. La forme cristalline monoclinique (groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$) présente une sensibilité élevée aux gaz oxydants (par exemple, NO_2 , O_3), car la conductivité est significativement réduite ($> 50 \%$) après adsorption des gaz oxydants sur la surface, mais la réponse aux gaz réducteurs (par exemple, H_2 , CO) est faible (sensibilité < 10). La forme cristalline hexagonale ($\text{P}6/\text{mmm}$) présente une sensibilité élevée ($S \approx 50\text{--}200$) à une variété de gaz (par exemple, NO_2 , NH_3 , H_2S) en raison de sa structure poreuse et de sa grande surface spécifique ($10\text{--}30 \text{ m}^2/\text{g}$), et le pore améliore la diffusion et l'adsorption des molécules de gaz (taux d'adsorption $> 80 \%$). Les structures de vacance d'oxygène (par exemple, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) ont une augmentation significative de la réponse aux gaz réducteurs (par exemple, H_2 , CO) en raison du grand nombre d'états de défaut et de sites tensioactifs ($> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), et la sensibilité peut atteindre 10 à 100 fois celle du WO_3 pur, ce qui les rend adaptées à la détection de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gaz à faible concentration (<1 ppm). Les nanostructures (par exemple, nanofils, nanofeuilles, particules de 20 à 200 nm) excellent dans les capteurs haute performance en raison de leur surface spécifique ultra-élevée (30 à 60 m²/g) et de leur court trajet de transport de porteur (<10 nm), de leur temps de réponse court (<10 secondes) et de leur sensibilité élevée (S>100).

La réponse sensible aux gaz du trioxyde de tungstène jaune est basée sur les changements électriques induits par l'adsorption des gaz sur la surface. Les gaz oxydants (par exemple, NO₂) s'adsorbent à la surface de WO₃ et piègent les électrons libres pour former NO₂⁻, appauvrissant la bande de conduction des semi-conducteurs de type n, entraînant une diminution de la conductivité (> 50 %). La réaction est la suivante : NO₂ + e⁻ → NO₂⁻. Les gaz réducteurs (par exemple, H₂) réagissent avec les espèces d'oxygène (O⁻ ou O²⁻) adsorbées à la surface, libérant des électrons dans le réseau, augmentant la conductivité (> 100 %). La réaction est la suivante : H₂ + O⁻ → H₂O + e⁻. La structure hexagonale des pores (taille des pores >1 nm) offre plus de sites d'adsorption (augmentation de >30 %), et l'état défectueux des lacunes d'oxygène (>10¹⁸ cm⁻³) améliore l'activité de surface et améliore considérablement la sensibilité aux gaz (sensibilité > 50 %). Les courts trajets de diffusion et les défauts de surface des nanostructures accélèrent encore l'interaction des molécules de gaz avec les électrons (la vitesse de réaction > augmentée de 20 %). La faible surface spécifique (2–10 m²/g) et les sites d'adsorption limités de la forme monoclinique limitent sa réponse aux gaz réducteurs (S<20).

Les paramètres clés pour les performances de détection de gaz comprennent la sensibilité, le temps de réponse et la température de fonctionnement. La sensibilité (S) est définie comme R_a/R_g (résistance dans l'air/résistance dans le gaz cible) pour les gaz comburants ou R_g/R_a pour les gaz réducteurs. La sensibilité de la forme cristalline monoclinique au NO₂ est de 5 à 20, et la forme cristalline hexagonale et la nanostructure peuvent atteindre 50 à 200, montrant une excellente sélectivité des gaz. En termes de temps de réponse, la forme cristalline monoclinique est de 10 à 60 secondes, en raison de la diffusion plus lente des ions et des électrons (coefficient de diffusion <10⁻¹³ cm²/s) ; Le temps de réponse de la nanostructure et de la structure de vacance d'oxygène est de < 10 secondes, en raison du trajet court et de l'activité de surface élevée (coefficient de diffusion augmenté de >50 %). La température de fonctionnement est généralement de 200 à 400 °C, et les structures de vide d'oxygène (par exemple, W₁₈O₄F) peuvent fonctionner efficacement à des températures plus basses (100 à 200 °C) et réduire la consommation d'énergie (<1 mW/cm²). Ces paramètres peuvent être encore améliorés en optimisant la forme et la morphologie des cristaux (sensibilité > 30 %).

L'influence des conditions extérieures sur la résistance à la compression est significative. La température est essentielle, les températures élevées (200-400°C) améliorent l'adsorption des gaz et les vitesses de réaction (taux >50 %), augmentant la sensibilité, mais des températures excessives (>500°C) peuvent réduire la sélectivité (> 20 %) en raison de la réduction de l'adsorption d'oxygène sur la surface. L'effet de l'humidité sur la résistance à la compression ne peut être ignoré, la vapeur d'eau (humidité >50 %) est en compétition pour les sites d'adsorption, réduisant la sensibilité (> 30 %), fonctionnant dans un environnement à faible humidité (<30 %) ou s'améliorant par modification de surface (par exemple, revêtements hydrophobes). Le dopage (par exemple, Au, Pt, dopage 0,1 à 1 % en poids) améliore considérablement la réponse à H₂ et CO (sensibilité > 100 %) grâce à des effets catalytiques, par exemple, la limite de détection de H₂ peut être de <0,1 ppm pour H₂ avec du WO₃ dopé au Pt. L'optimisation de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ces conditions permet d'améliorer considérablement les performances de détection des gaz (temps de réponse > de 20 %).

La sensibilité aux gaz est mesurée principalement par des tests électriques et optiques. Le test de conductivité utilise une méthode à quatre sondes (précision $\pm 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$) pour enregistrer la variation de résistance du gaz avant et après l'adsorption, et la sensibilité est calculée ($S = R_a/R_0$ ou R_0/R_a avec une erreur de <5 %). Le test de réponse dynamique surveille le temps de réponse et de récupération (précision $\pm 0,1$ seconde) et contrôle la concentration de gaz (<1 ppm d'écart) et la température ($\pm 1^\circ\text{C}$). La spectroscopie UV-Vis (précision de la longueur d'onde ± 1 nm) pour l'analyse des modifications des propriétés optiques (par exemple, augmentation du pic d'absorption à 650 nm après adsorption de NO_2) convient aux capteurs de gaz optiques. Les tests ont été réalisés dans une atmosphère stable (N_2 ou air, impuretés <1 ppm) et humidité (<30 %), combinée à un MEB (résolution <1 μm) et XPS (résolution énergétique <0,1 eV) pour analyser la topographie de surface et l'état chimique afin d'assurer la fiabilité des données (erreur <5 %).

La sensibilité au gaz du tungstène est largement utilisée dans les capteurs de gaz. En raison de sa grande sensibilité au NO_2 ($S \approx 10-20$, limite de détection de 10 ppm), le WO_3 monoclinique est utilisé pour la surveillance de l'environnement, comme les capteurs de qualité de l'air (taux d'élimination du NO_2 > 90 %). Les nanofils cristallins hexagonaux excellent dans la détection du NH_3 (limite de détection < 1 ppm) en raison de leur surface spécifique élevée (>30 m^2/g) et de leur réponse rapide (< 10 secondes) pour la surveillance des émissions industrielles (sensibilité > 100). La sensibilité élevée ($S > 100$) des structures de vide d'oxygène (par exemple, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) à H_2 et CO les rend adaptées à la détection de gaz combustibles (limite de détection H_2 < 0,1 ppm) pour la sécurité industrielle (temps de réponse <5 secondes).

5.12 Réactions d'oxydoréduction jaune-tungstène

Le jaune de tungstène (WO_3 , trioxyde de tungstène jaune) est un oxyde de métal de transition important, et ses caractéristiques de réaction redox sont dues à la polyvalence du tungstène (+6, +5, +4, 0) et à la diversité de la structure cristalline. Ces réactions ont un large éventail d'applications en catalyse (conversion > 90 %), le stockage d'énergie (capacité spécifique > 500 F/g), les capteurs de gaz (sensibilité > 100) et l'hydrométallurgie (récupération du tungstène > 95 %). Les réactions redox impliquent la réduction de WO_3 en composés de faible valence (par exemple, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, WO_2 ou métal W) ou l'oxydation d'oxydes de tungstène à faible valence en WO_3 , en fonction de la forme du cristal, de la morphologie et des conditions de réaction. Ce qui suit est un paragraphe d'examen de la réaction redox du trioxyde de tungstène jaune dans un langage simple mais professionnel, couvrant le type de réaction, le mécanisme, l'influence de la forme cristalline et de la morphologie, l'effet conditionnel, la méthode de mesure et des exemples d'application.

La réaction redox du trioxyde de tungstène jaune comprend principalement une réaction d'oxydation (WO_3 est réduit) et une réaction de réduction (le tungstène faiblement valent est oxydé), qui peuvent se produire dans des environnements gazeux, liquides ou électrochimiques. Dans la réduction en phase gazeuse, l' O_3 perd de l'oxygène dans une atmosphère réductrice (par exemple, H_2 , CO) pour former des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

composés de valence. Par exemple, WO_3 est converti en WO_2 en H_2 à 400-600°C (taux de conversion >90 %), et 1000-1200°C peut générer davantage le métal W. Dans la réduction en phase liquide, un agent réducteur puissant (par exemple, NaBH_4) convertit WO_3 en $\text{W}_{18}\text{O}_{44}$ f, tel qu'agité à température ambiante dans une solution de NaBH_4 0,1 M, avec des rendements de >85 %. La réduction électrochimique est couramment utilisée dans les dispositifs électrochromes en injectant des électrons et des ions (par exemple, H^+) avec un champ électrique appliqué pour former M_xWO_3 (par exemple, H_xWO_3 , transmittance réduite à <20 %). À l'inverse, le tungstène faiblement valent (par exemple, $\text{W}_{18}\text{O}_4^{\circ}\text{F}$) est oxydé en WO_3 dans une atmosphère oxydante (par exemple, O_2 , 300-500 °C) ou dans un agent oxydant (par exemple, H_2O_2 , 50-100 °C) avec un taux de conversion supérieur à 95 %.

Le mécanisme de réaction est basé sur le changement de l'état d'oxydation du tungstène et le gain et la perte d'oxygène du réseau. Dans la réaction de réduction, un agent réducteur (par exemple, H_2) est adsorbé à la surface de WO_3 et réagit avec l'oxygène du réseau pour former H_2O , laissant un vide d'oxygène ($>10^{18} \text{ cm}^{-3}$), qui est réduit en W^{5+} (par exemple, $\text{W}_{18}\text{O}_{42}$) ou W^{4+} (par exemple, WO_2). Dans la réduction électrochimique, des électrons et M^+ (par exemple, H^+) sont injectés dans le réseau cristallin pour former un centre de couleur (absorption de 600 à 800 nm), ce qui entraîne un changement de couleur. Dans la réaction d'oxydation, O_2 remplit les vides d'oxygène et W^{5+} ou W^{4+} est oxydé en W^{6+} , restaurant la structure WO_3 . L'énergie de liaison élevée de la liaison W-O (600-700 kJ/mol) permet à la réaction d'être entraînée par des températures élevées ou des réactifs puissants, tandis que la vacance d'oxygène réduit l'énergie d'activation (> 30 %), accélérant ainsi la réaction. La structure poreuse de la forme cristalline hexagonale (taille des pores > 1 nm) favorise la diffusion gaz/ion (augmentation du taux >50 %), et les états de défaut améliorent le transfert d'électrons (augmentation > de 50 %).

La forme et la morphologie des cristaux affectent considérablement la vitesse de réaction et le produit. La forme cristalline monoclinique ($\text{P}2_1/\text{n}$) limite la diffusion en raison de sa structure compacte (densité $\approx 7,16 \text{ g/cm}^3$) et la vitesse de réaction est plus lente (par exemple, WO_2 est généré à 500°C H_2 , et le taux de conversion est de <80 %). La structure poreuse de la forme cristalline hexagonale ($\text{P}6/\text{mmm}$) (surface spécifique 10–30 m^2/g) accélère les réactions, telles que la formation de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (conversion >90 %) à 400°C H_2 avec un temps de réponse électrochimique de seulement 1–5 secondes. Les structures de vide d'oxygène (par exemple, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) réduisent l'énergie d'activation due à des états défectueux ($>10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et réagissent plus rapidement (par exemple, oxydés en WO_3 dans l'air à 300°C, avec une efficacité de >95 %). Les nanostructures (taille des particules de 20 à 200 nm) font plus que doubler la vitesse de réaction en raison d'une surface spécifique élevée (30 à 60 m^2/g) et de défauts de surface ($>10^{17} \text{ cm}^{-3}$), par exemple un temps de changement de couleur électrochimique < 1 seconde.

Les conditions de réaction sont essentielles à l'influence de la résistance à la compression. L'augmentation de la température accélère la réaction : le WO_2 est généré à 400-600 °C par réduction de la phase gazeuse, et le métal W est généré à 1000-1200 °C ; L'oxydation est plus efficace à 300-500 °C ; Le liquide doit être à 50-100 °C pour une efficacité maximale (rendement > 90 %). Une atmosphère réductrice (par exemple, H_2) favorise la réduction de l' OF_3 , une atmosphère oxydante (par exemple, O_2) entraîne l'oxydation et une atmosphère inerte (par exemple, N_2) ralentit la réaction (réduction de la vitesse >50 %). Des concentrations élevées de réactifs (par exemple, 1 M NaBH_4 ou 30 % H_2O_2) ou un potentiel de 1 à 3 V augmentent la vitesse de réaction (> 100 %), mais un potentiel trop élevé (>3 V) peut

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

endommager la structure (stabilité > réduite de 10 %). La vitesse de réaction de la nanostructure est rapide (augmentation de 100 % > %), et le dopage de Pt ou d'Au (0,1 à 1 % en poids) augmente l'efficacité par effet catalytique (> 30 %).

Diverses méthodes sont utilisées pour caractériser les réactions d'oxydoréduction afin d'assurer l'exactitude des données (erreur <5 %). L'analyse chimique a été effectuée par pesée (précision ± 0,01 mg) pour calculer la conversion et ICP-MS (précision ± 0,1 ppm) pour déterminer l'état d'oxydation du tungstène. XPS (résolution d'énergie <0,1 eV) a été utilisée pour analyser le rapport W^{6+}/W^{5+} , et la spectroscopie UV-Vis (précision de longueur d'onde ± 1 nm) a été utilisée pour détecter l'absorption du centre de couleur. La XRD (résolution ±0,01°) et le MEB (résolution < 1 μm) ont été utilisés pour analyser la forme des cristaux et les changements morphologiques. Les mesures électrochimiques comprennent la spectroscopie ± infrarouge (résolution 0,1 mV) et EIS (résolution ± 0,1 Ω), la spectroscopie XRD à haute température in situ et la spectroscopie infrarouge (résolution ± 1 cm⁻¹) pour surveiller le processus de réaction en temps réel. Le test nécessite un contrôle de la température (±1°C), de l'atmosphère (impuretés < 1 ppm) et de l'humidité (<30 %).

La réaction redox du trioxyde de tungstène jaune a des applications importantes dans de nombreux domaines. En catalyse, $W_{18}O_{49}$ catalyse l'oxydation du CO (taux de conversion >90 %) par le biais du cycle $W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$ pour la purification des gaz d'échappement (taille du marché > 100 000 \$/an). La réaction électrochimique génère M_xWO_3 , qui est utilisé dans les fenêtres intelligentes (variation de 70 % de la transmittance >) et les supercondensateurs (capacité spécifique > 500 F/g, 5000 cycles >). Le capteur réduit la conductivité (sensibilité >100) avec une réduction NO_2 WO_3 et une limite de détection de < 0,1 ppm. En hydrométallurgie, le WO_3 est oxydé en WO_4^{2-} , et le taux de récupération du tungstène est de >95 %. La photocatalyse génère des sites actifs par redox, et l'efficacité de production d'hydrogène est de > 1 mmol/h.g.

La réaction redox du trioxyde de tungstène jaune est au cœur de son activité chimique, et la forme cristalline hexagonale et la nanostructure accélèrent la réaction (augmentation du taux de >100 %) en raison des canaux interstitiels et de la surface spécifique élevée (>30 m²/g), et l'énergie d'activation est réduite par les lacunes d'oxygène (diminution > de 30 %). La température (300-600°C), l'atmosphère (H_2/O_2), la tension (1-3 V) et le dopage (Pt, Au) sont des facteurs de régulation clés. À l'avenir, les composites (par exemple, WO_3 /graphène, jusqu'à >à 50 % plus efficaces), les réactions à basse température (<100 °C) et la caractérisation in situ (résolution temporelle <1 ms) pourront être davantage optimisés pour promouvoir leurs applications dans la catalyse, le stockage d'énergie et les capteurs.

5.13 Réaction acide-base du trioxyde de tungstène jaune

En tant qu'oxyde amphotère, le trioxyde de tungstène jaune présente différents comportements chimiques dans des environnements acides et alcalins, et ses caractéristiques de réaction acide-base sont étroitement liées à la structure cristalline, aux propriétés de surface et aux conditions de réaction. Cette propriété amphotère en fait une application importante dans les domaines de l'extraction du tungstène, de la préparation de catalyseurs et de la recherche sur la stabilité des matériaux. WO_3 réagit lentement dans un environnement acide et produit généralement du tungstate insoluble, tandis qu'il se dissout facilement

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

dans un environnement alcalin pour former du tungstate soluble. En analysant les mécanismes de réaction acide-base, les influences de la forme cristalline et les effets conditionnels, il est possible d'optimiser leurs propriétés chimiques et leurs applications industrielles.

Le tungstène est moins réactif dans un environnement acide et présente une forte stabilité chimique. Dans les acides faibles (par exemple, CH_3COOH , $\text{pH} \approx 2,5$), WO_3 est presque non réactif (solubilité $< 0,01$ g/L) en raison de sa grande résistance à l'attaque de H^+ par les acides faibles grâce à sa liaison W-O (énergie de liaison 600-700 kJ/mol). Dans les acides forts (par exemple, HCl , H_2SO_4 , 6 M), WO_3 réagit lentement pour former de l'acide tungstique insoluble (H_2WO_4). La réaction était la suivante : $\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4$, et H_2WO_4 avait une faible solubilité (0,1 à 0,5 g/L) et existait souvent sous forme de précipité. Par exemple, le WO_3 est chauffé à 80 °C dans 6 M HCl pendant plusieurs heures et ne se dissout qu'en petite quantité dans un précipité de H_2WO_4 (solubilité < 5 %). Le mécanisme réactionnel implique que H^+ attaque les liaisons W-O à la surface de WO_3 et détruit la structure octaédrique pour former H_2WO_4 , mais le réseau serré de la forme cristalline monoclinique (densité $\approx 7,16$ g/cm³) limite la pénétration ultérieure de H^+ , ce qui entraîne une vitesse de réaction lente (vitesse $< 0,1$ mg/min). Cette propriété rend le WO_3 précieux dans les études de stabilité en milieu acide (résistance à la corrosion > 80 %).

Le trioxyde de tungstène jaune a une réactivité élevée dans un environnement alcalin et est facile à réagir avec des alcalis forts (tels que NaOH , KOH) pour former du tungstate soluble, et la réaction est rapide et complète. La réaction a été la suivante : $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ pour générer des ions WO_4^{2-} solubles (solubilité > 100 g/L). Par exemple, le WO_3 bouilli dans une solution de NaOH à 10 % (environ 2,5 M) pendant plusieurs heures se dissout complètement (solubilité > 95 %), ce qui donne une solution transparente de Na_2WO_4 . Le mécanisme réactionnel implique que OH^- brise la liaison W-O et dissocie l'octaèdre WO_6 pour former WO_4^{2-} , et la vitesse de réaction augmente considérablement avec la concentration alcaline et la température (augmentation du taux > 50 %). À des concentrations élevées de bases (> 5 M) et à des températures élevées ($> 100^\circ\text{C}$), la réaction peut être terminée en quelques minutes (temps de dissolution < 10 minutes). Cette propriété est largement utilisée dans l'extraction hydrométallurgique du tungstène (récupération > 95 %) et la préparation de précurseurs de catalyseurs.

La forme cristalline et la morphologie du tungstène ont un effet significatif sur la résistance à la compression. En raison de la structure du réseau tridimensionnel serré (porosité < 5 %), la forme cristalline monoclinique ($\text{P}2_1/\text{n}$) a moins de liaisons W-O exposées à la surface et un taux de réaction acide-base plus lent (solubilité réduite > 30 %). La structure des pores (taille des pores > 1 nm) de la forme cristalline hexagonale ($\text{P}6/\text{mm}$) a augmenté la surface d'exposition (surface spécifique 10–30 m²/g), a considérablement augmenté la solubilité alcaline (solubilité a augmenté de > 50 %) et la vitesse de réaction dans l'environnement acide a été légèrement augmentée (> 20 %). La structure de vacance de l'oxygène (par exemple, $\text{W}_{18}\text{O}_4^\circ\text{F}$) affaiblit la stabilité du réseau (densité de liaison < 90 %) en raison de l'état de défaut, et le taux de réaction acide-base est encore accéléré (> 40 %). Les nanostructures (par exemple, nanoparticules, nanofeuillets, taille de particule de 20 à 200 nm) ont un taux de réaction acide-base nettement plus élevé (augmentation de > 100 %) en raison de leur surface spécifique élevée (30 à 60 m²/g) et de leur grand nombre de sites tensioactifs ($> 10^{17}$ cm⁻³), par exemple, nano WO_3 peut être complètement dissous en quelques minutes dans 1 M de NaOH (temps de dissolution < 5 minutes).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les conditions de réaction sont cruciales pour l'effet de la résistance à la compression. L'augmentation de la température a considérablement favorisé la réaction acide-base, et le taux de dissolution à 80°C était >50 % plus élevé qu'à celui à 25°C dans un environnement acide. Dans un environnement alcalin, la vitesse de réaction à 100 °C est 2 à 3 fois plus élevée qu'à 60 °C (augmentation > 100 %). La concentration d'acide ou de base a un effet significatif sur la résistance à la compression, et des concentrations élevées d'acide (par exemple, 6 M HCl) ou de base (par exemple, 5 M NaOH) augmentent la solubilité (> de 80 %) et la vitesse de réaction (> 100 %) en augmentant le potentiel chimique de H⁺ ou OH⁻. De plus, la vitesse d'agitation (>200 tr/min) et la taille des particules (<200 nm) ont encore accéléré la réaction (vitesse > 30 %) en améliorant le transfert de masse. L'optimisation de ces conditions permet d'améliorer considérablement l'efficacité de la réaction (solubilité > 95 %).

La mesure des propriétés de réaction acido-basique est principalement effectuée par analyse chimique et physique. Le taux de dissolution (mg/min) a été calculé en pesant la perte de masse de l'échantillon WO₃ dans une solution acide/alcaline avec une précision de ±0,01 mg. La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis, précision de la longueur d'onde ±1 nm) surveille les pics d'absorption caractéristiques de WO₄²⁻ en solution (par exemple, 250 nm) et quantifie les concentrations de tungstate (erreur <1 %). La diffraction des rayons X (XRD, résolution ± 0,01°) et la microscopie électronique à balayage (MEB, résolution < 1 μm) ont été utilisées pour analyser les changements de forme et de morphologie des cristaux avant et après la réaction, révélant ainsi le mécanisme de réaction. L'essai a été effectué à une température (±1 °C) et à une concentration (±0,1 M) contrôlées afin d'assurer la fiabilité des données (erreur <5 %).

Le mécanisme de réaction acide-base de WO₃ est basé sur la stabilité chimique de la liaison W-O et son interaction avec H⁺ ou OH⁻. Dans un environnement acide, H⁺ attaque la liaison W-O de surface et dissocie progressivement l'octaèdre WO₆ pour former H₂WO₄ insoluble, et la réaction est limitée par la compacité du réseau cristallin (vitesse de diffusion <10⁻¹⁴ cm²/s). Dans un environnement alcalin, OH⁻ rompt rapidement la liaison W-O par attaque nucléophile, formant un WO₄²⁻ tétraédrique, et la cinétique de réaction est contrôlée par la concentration et la température de OH⁻ (énergie d'activation ≈50-70 kJ/mol). La nanostructure et la surface spécifique élevée réduisent considérablement l'énergie d'activation de la réaction (>>20 %) en augmentant le site de réaction (10¹⁷ cm⁻³) et accélèrent le processus de dissolution.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

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

2. product characteristics

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

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

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

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

4. Packaging and warranty

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

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

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 6 Méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune

Le trioxyde de tungstène jaune (WO_3), communément appelé trioxyde de tungstène jaune, est un composé inorganique sous forme de poudre de cristal jaune clair, qui a attiré beaucoup d'attention dans les domaines de la catalyse, de l'optoélectronique, de la détection et du stockage d'énergie en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques. En tant qu'anhydride tungstique, la méthode de préparation du WO_3 affecte directement sa forme cristalline, la taille des particules et ses performances, puis détermine son effet d'application. La méthode de préparation traditionnelle se caractérise par un processus mature et un fonctionnement stable, et est largement utilisée dans l'industrie et la recherche scientifique. Ce chapitre aborde en profondeur les deux méthodes de préparation traditionnelles du trioxyde de tungstène jaune, la méthode de réaction à l'état solide à haute température et la méthode sol-gel, analyse en détail leurs principes chimiques, le déroulement du processus, le contrôle des paramètres clés, les avantages et les inconvénients et les scénarios d'application, et combine des données professionnelles et les derniers progrès de la recherche pour fournir aux lecteurs une référence technique complète.

6.1 Méthodes traditionnelles de préparation du trioxyde de tungstène jaune

La méthode de préparation traditionnelle du trioxyde de tungstène jaune repose sur des réactions chimiques et une transformation physique pour convertir les matières premières à base de tungstène en WO_3 de haute pureté dans des conditions contrôlées. Ces méthodes ont été optimisées pendant des décennies pour former un système de processus stable, adapté à une variété de scénarios, des essais en laboratoire à la production industrielle de masse. En tant que représentants des méthodes traditionnelles, la méthode de réaction en phase solide à haute température et la méthode sol-gel sont connues pour leurs rendements élevés et leur précision à l'échelle nanométrique, respectivement, pour répondre aux

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

exigences de performance de différentes applications. Ce qui suit analysera la connotation et la pratique de chacune de ces méthodes.

6.1.1 La méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode de réaction en phase solide à haute température

La méthode de réaction en phase solide à haute température est une méthode classique pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune, qui est devenu la technologie principale de la production industrielle en raison des avantages d'un équipement simple, d'un processus intuitif et d'un rendement élevé. L'essentiel est d'induire une réaction chimique des matières premières solides par calcination à haute température pour générer directement du WO_3 cristallin, qui convient à la production de poudres de haute pureté ou de matériaux en vrac.

La méthode de réaction en phase solide à haute température utilise généralement de l'acide tungstique (H_2WO_4) ou du paratungstate d'ammonium ($(NH_4)_2WO_4$, abrégé en APT) comme matériau de départ, et est traité thermiquement dans une atmosphère d'oxygène ou d'air. Les réactions chimiques impliquent principalement des processus d'oxydation ou de décomposition, tels que la décomposition de l'acide tungstique en WO_3 et en vapeur d'eau à 500-800°C avec la formule suivante : $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$; Le paratungstate d'ammonium, quant à lui, se décompose à 400-700 °C pour former de l' OH_3 , de l'ammoniac et de l'eau selon la formule suivante : $(NH_4)_2WO_4 \rightarrow WO_3 + 2NH_3 + H_2O$. Ces réactions se terminent rapidement à haute température, les composants volatils sont éliminés et le tungstène se combine avec l'oxygène pour former des cristaux stables de trioxyde de tungstène. La forme cristalline de WO_3 est étroitement liée à la température, par exemple, la forme cristalline monoclinique se forme à 600°C, et elle peut passer à une forme cristalline orthogonale ou tétragonale au-dessus de 700°C, et la transition de forme cristalline a un impact significatif sur les propriétés optiques et électriques.

Le processus commence par la préparation des matières premières, et la pureté de l'acide tungstique ou du paratungstate d'ammonium doit être supérieure à 99,9 % pour éviter les impuretés telles que Fe, Ca, Si et d'autres impuretés affectant la qualité du produit. La matière première est broyée à 1 à 10 μm et tamisée pour assurer des particules uniformes afin d'améliorer l'efficacité de la réaction. Ensuite, la matière première est chargée dans un four à haute température (par exemple un four à moufle ou un four tubulaire rotatif) et calcinée à 500-800°C pendant 2 à 6 heures, en fonction de la taille des particules cibles et de la forme cristalline. Par exemple, 550°C produit des particules fines de 0,1 à 1 μm , qui conviennent aux catalyseurs ; Des particules plus grosses de 1 à 10 μm sont générées à 750 °C, ce qui convient aux céramiques ou aux cibles. Après calcination, le produit est lentement refroidi à température ambiante pour éviter la fissuration due au stress cristallin. Après refroidissement, WO_3 peut être broyé, tamisé, ajusté la distribution granulométrique et enfin confirmé la forme, la morphologie et la pureté des cristaux par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par plasma à couplage inductif (ICP).

Le contrôle des paramètres critiques est essentiel à la réussite du processus. La température de calcination est le facteur central, qui affecte directement la taille des grains et la forme des cristaux, et doit être contrôlée avec précision dans la plage de $\pm 10^\circ C$. L'atmosphère doit être riche en oxygène avec une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

pression partielle d'oxygène supérieure à 0,2 atm pour éviter la formation d'oxydes de faible valence tels que WO_2 ou $W_{18}O_{49}$. Le temps de maintien est généralement de 2 à 4 heures, et une longueur trop longue peut entraîner une prolifération des grains ($>10 \mu m$) et réduire la surface spécifique. S'il est trop court, la réaction sera incomplète et les matières premières ne se décomposeront pas. La taille des particules et l'uniformité des matières premières doivent également être strictement gérées, et l'écart de taille des particules doit être contrôlé à $\pm 20\%$ près pour assurer une cinétique de réaction constante. De plus, la vitesse de refroidissement doit être inférieure à $5^\circ C/min$ pour éviter les défauts de cristaux induits par un refroidissement rapide.

Les avantages de la méthode de réaction en phase solide à haute température sont significatifs, le processus est simple, le coût de l'équipement est faible et il convient à la production à grande échelle, avec une production annuelle de milliers de tonnes. Le produit a une pureté élevée (jusqu'à 99,99 %) et une forme cristalline contrôlable, qui peut répondre aux besoins des catalyseurs, de la poudre de tungstène et des matériaux électrochromes. L'acide tungstique et le paratungstate d'ammonium sont des intermédiaires courants dans la fusion du minerai de tungstène, et la chaîne d'approvisionnement est stable. Cependant, cette méthode présente également des limites, telles qu'une consommation d'énergie élevée (environ 2000 kWh par tonne d' WO_3) et des coûts d'exploitation élevés. La granulométrie est difficile à contrôler avec précision et est sujette à l'agglomération, ce qui entraîne une diminution de la surface spécifique (généralement $< 10 m^2/g$). Des exigences élevées en matière de qualité des matières premières et des impuretés excessives peuvent réduire considérablement les performances optiques ou électriques. Cette méthode est largement utilisée dans la production de catalyseurs de dénitrification SCR (la surface spécifique nécessite 5 à 15 m^2/g) et de films de verre intelligent (sous forme cristalline monoclinique), mais elle est limitée dans la préparation d' WO_3 à l'échelle nanométrique, et il est difficile de répondre aux besoins en matériaux photocatalytiques ou de batteries haute performance.

6.1.2 Méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une technique chimique humide qui prépare le trioxyde de tungstène jaune à l'échelle nanométrique par des réactions moléculaires en solution, qui est connu pour sa petite taille de particules, sa grande uniformité et sa morphologie contrôlable. Cette méthode génère de l' OT_3 dans des conditions douces, ce qui est particulièrement adapté au développement de matériaux optoélectroniques et de stockage d'énergie de haute performance, et malgré la complexité du processus, elle excelle dans les applications de laboratoire et haut de gamme.

Le principe de la méthode sol-gel est basé sur l'hydrolyse et la polycondensation des précurseurs du tungstène en solution. Le tungstate de sodium (Na_2WO_4) ou le chlorure de tungstène (WCl_6) est généralement utilisé comme précurseur et a réagi dans des solvants à base d'eau ou d'éthanol. Par exemple, le chlorure de tungstène est hydrolysé pour former des intermédiaires d'acide tungstique : $WCl_6 + 3H_2O \rightarrow H_2WO_3 + 6HCl$, qui est ensuite polycondensé pour former un réseau WO_3 : $nH_2WO_3 \rightarrow (WO_3)_n + nH_2O$. En contrôlant le pH, la température et les additifs, la réaction forme un sol stable, qui est ensuite gélifié, et enfin séché et calciné à basse température pour obtenir du $nanoWO_3$. La morphologie WO_3 résultante (par exemple sphérique, bâtonnet ou flocon) et la taille des particules (10-100 nm) peuvent être contrôlées avec précision par les paramètres de processus, tandis que la forme cristalline dépend de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la température de calcination, par exemple la forme cristalline amorphe ou monoclinique à 350 °C et la forme cristalline orthorhombique à 500 °C.

Le processus commence par la préparation du sol, le précurseur est dissous dans de l'eau désionisée ou de l'éthanol à une concentration de 0,1 à 0,5 mol/L, de l'acide chlorhydrique ou de l'ammoniac est ajouté pour ajuster le pH à 2-4 et agité pendant plusieurs heures pour former un sol transparent. La polycondensation du sol est ensuite induite à former un réseau de gel tridimensionnel en chauffant à 40-80°C ou en ajoutant un agent gélifiant tel que le polyéthylène glycol, généralement avec un temps de gélification de 6 à 48 heures. Le gel est ensuite vieilli à 20-50°C pendant 12 à 48 heures pour renforcer la structure squelettique et éviter de s'effondrer lors du séchage. Dans la phase de séchage, on peut utiliser le séchage à pression atmosphérique (80-120 °C, 12-24 heures) ou le séchage supercritique (CO₂ avec > 7,4 MPa), ce dernier pouvant mieux préserver la structure nanoporeuse. Le gel sec est calciné à 300-500°C pendant 1 à 3 heures pour éliminer la matière organique résiduelle et l'humidité et former un WO₃ cristallin. Après broyage et criblage, la taille des particules (10-100 nm), la surface spécifique (20-100 m²/g) et la forme cristalline du produit final ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET), analyse de surface spécifique BET et XRD.

Le contrôle des paramètres clés détermine directement les performances de WO₃. La valeur du pH doit être maintenue à 2-4, trop élevée provoquera une précipitation de tungstate, trop basse inhibera la polycondensation et affectera la qualité du gel. L'éthanol a une faible tension superficielle (22 mN/m contre 72 mN/m pour l'eau) pour former des particules de 10 à 50 nm, tandis que les solutions aqueuses ont tendance à former des particules de 50 à 100 nm. La température de calcination est le facteur déterminant de la forme cristalline et de la taille des particules, avec une surface spécifique élevée (50-100 m²/g) générée à 300-400 °C, et une croissance des grains supérieure à 500°C (>100 nm) réduisant la surface spécifique à moins de 20 m²/g. Le vieillissement prend au moins 24 heures pour stabiliser la structure du gel, mais trop long (> 72 heures) augmentera le coût. Les gélifiants (p. ex., polyéthylène glycol, poids moléculaire de 2000 à 6000) doivent être contrôlés à une concentration de 0,5 à 2 % en poids pour optimiser la porosité (30 à 60 %) et la dispersion des particules.

L'avantage de la méthode sol-gel est qu'elle permet de préparer des nanoparticules d'O₃ avec une surface spécifique élevée (20-100 m²/g) et une petite taille de particule (10-100 nm) avec une uniformité et une morphologie de particules contrôlables, ce qui répond aux exigences de haute performance des photocatalyseurs (efficacité de dégradation >90 %) et des capteurs de gaz (limite de détection de NO₂ <1 ppm). Les conditions de réaction sont douces, la température de calcination est inférieure à 600 °C et la consommation d'énergie n'est que de 30 à 50 % de celle de la méthode en phase solide à haute température. En introduisant un modèle (par exemple, CTAB) ou un solvant de conditionnement, il est possible de personnaliser la préparation du WO₃ sous forme de tige (rapport d'aspect 5:1) ou de feuille (épaisseur < 20 nm). Cependant, les inconvénients de cette méthode ne doivent pas être ignorés, tels que les nombreuses étapes du processus (généralement 5 à 7 étapes) et le long temps de cycle (2 à 5 jours), qui ne convient pas à la production de masse rapide ; Les exigences en matière de pureté des précurseurs et de contrôle du pH sont extrêmement élevées (écart de pH <0,2) et l'opération est complexe ; Le coût élevé des solvants et des gélifiants (environ 50 à 100 dollars par kg de consommables WO₃) limite les applications industrielles. Cette méthode fonctionne bien dans la dégradation photocatalytique des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

composés organiques (par exemple, l'orange de méthyle, rendement quantique >0,1), de l'anode de la batterie au lithium (capacité spécifique de 693 mAh/g) et des dispositifs électrochromes (temps de réponse <5 secondes), mais une optimisation supplémentaire du coût et de l'efficacité est nécessaire.

6.1.3 Méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode hydrothermale

L'hydrothermie est une méthode chimique humide pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune dans un environnement de solution aqueuse à haute température et pression, et est connue pour sa capacité à générer de l' WO_3 avec une cristallinité élevée et des particules à l'échelle nanométrique. Cette méthode permet une croissance cristalline dans des conditions douces et est largement utilisée dans la préparation de matériaux optoélectroniques haute performance.

Le principe de base de la méthode hydrothermale consiste à générer des nanocristaux d' O_3 en dissolvant et en recristallisant le précurseur du tungstène dans une solution aqueuse dans un autoclave scellé. Le tungstate de sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) est généralement utilisé (H_2O) ou le chlorure de tungstène (WCl_6) comme précurseurs réagissant à 130-250°C et 0,3-4 MPa. Par exemple, le tungstate de sodium réagit avec un acide pour former un intermédiaire d'acide tungstique : $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$, qui est ensuite décomposé et recristallisé en $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ dans un environnement hydrothermal. Les températures et les pressions élevées favorisent la nucléation et la croissance cristalline, ce qui entraîne des morphologies WO_3 monocliniques ou orthogonales, généralement d'une taille de 20 à 200 nm, et une morphologie qui peut être des nanoparticules, des bâtonnets ou des flocons, selon les conditions de réaction.

Le processus commence par la préparation de la solution précurseur, en dissolvant le tungstate de sodium dans de l'eau désionisée (concentration de 0,05 à 0,2 mol/L), en ajoutant de l'acide chlorhydrique pour ajuster le pH à 1-3, en agitant uniformément et en transférant dans un autoclave doublé de PTFE avec un degré de remplissage contrôlé à 60-80 %. L'autoclave est scellé et placé dans un four et a réagi à 150-200°C pendant 6 à 24 heures pour générer un précipité d' O_3 . À la fin de la réaction, il est refroidi à température ambiante, puis le produit est centrifugé et lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée et de l'éthanol pour éliminer les ions résiduels et la matière organique. Après le lavage, le granulé a été séché à 80-100 °C pendant 12 h pour obtenir de la poudre d' O_3 . En option, calcinez à 300-400°C pendant 1 à 2 heures pour augmenter la cristallinité. Le produit final a été caractérisé par microscopie électronique à transmission (MET), diffraction des rayons X (DRX) et analyse de surface spécifique BET pour confirmer la taille des particules, la forme cristalline et la surface spécifique (généralement 20 à 80 m²/g).

Le contrôle des paramètres clés est essentiel à la performance de WO_3 . La température de réaction affecte la forme cristalline et la taille des particules, et une forme monoclinique WO_3 de 20 à 50 nm se forme à 150 °C, et une forme cristalline orthorhombique de 100 à 200 nm peut se former au-dessus de 200 °C. La valeur du pH doit être contrôlée à 1-3, trop élevée provoquera une précipitation de tungstate et trop basse inhibera la croissance des cristaux. Le temps de réaction affecte la taille des grains, ce qui permet d'obtenir des particules plus petites (<50 nm) en 6 heures et des particules plus grosses (>100 nm) en 24 heures. La concentration des précurseurs doit être modérée, trop élevée (>0,3 mol/L) entraînera

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

facilement une agglomération, et une concentration trop faible (<0,02 mol/L) entraînera un rendement insuffisant (<80 %). L'ajout d'un tensioactif (par exemple, CTAB, 0,1 à 0,5 % en poids) modifie la morphologie, par exemple en induisant le WO₃ des bâtonnets (rapport d'aspect 3:1-10:1). Le degré de remplissage et la pression (0,5 à 3 MPa) de l'autoclave doivent être équilibrés pour éviter une surpression ou une réaction incomplète de l'équipement.

L'avantage de la méthode hydrothermale est qu'elle permet de générer directement des nano-WO₃ à haute cristallinité, sans calcination à haute température (<500 °C), évitant ainsi la croissance des grains et l'agglomération dure, et la surface spécifique peut atteindre 80 m²/g, ce qui est bien supérieur à celui de la méthode en phase solide à haute température (<10 m²/g). Le produit a une petite taille de particules, une distribution uniforme (écart <15 %) et une morphologie contrôlable, ce qui convient aux photocatalyseurs (efficacité de dégradation de 85 % pour la rhodamine B) et aux capteurs de gaz (limite de détection pour H₂S <0,5 ppm). Conditions de réaction douces, faible consommation d'énergie (environ 200 à 300 kWh par kilogramme d'OO₃), respect de l'environnement et élimination facile des déchets liquides. Cependant, ses inconvénients incluent la nécessité d'un équipement résistant à la haute tension (coût d'environ 5 000 à 10 000 \$/unité), une longue durée de cycle de production (1 à 2 jours) et inadapté à la production de masse rapide. Les rendements des lots sont limités par le volume de l'autoclave (généralement < 1 L), et la mise à l'échelle industrielle présente des défis en matière d'équipement et de coûts. Cette méthode présente d'excellentes performances dans la préparation de photocatalyseurs nano-WO₃ et de matériaux d'anode de batterie (capacité de cycle >600 mAh/g), mais la conception de l'équipement doit être optimisée pour augmenter le potentiel de mise à l'échelle.

6.1.4 La méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode du tungstate d'ammonium

La méthode du tungstate d'ammonium est une méthode de préparation chimique basée sur la décomposition du tungstate d'ammonium ((NH₄)₂WO₄), qui convertit le concentré de tungstène ou le tungstate en trioxyde de tungstène jaune par une réaction en plusieurs étapes. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie de la fusion du tungstène et présente à la fois une grande pureté et une grande stabilité du processus.

Le principe de la méthode du tungstate d'ammonium implique la conversion chimique du concentré de tungstène et la décomposition thermique du tungstate d'ammonium. Le processus commence généralement avec un concentré de tungstène (par exemple, scheelite CaWO₄) et est alcalinisé par de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour produire du tungstate de sodium : $\text{CaWO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Ca(OH)}_2$. La solution de tungstate de sodium est neutralisée avec de l'acide chlorhydrique à un pH de 7-8, puis réagit avec du chlorure d'ammonium (NH₄Cl) pour former du tungstate d'ammonium : $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. La solution de tungstate d'ammonium est acidifiée par de l'acide chlorhydrique pour générer un précipité d'acide tungstique : $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Enfin, l'acide tungstique est décomposé par calcination à 500-700 °C en WO₃ : $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. L'ensemble du processus réalise la purification et la transformation du tungstène par une réaction chimique en plusieurs étapes, et le produit est monoclinique ou orthorhombique sous forme WO₃.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le processus comprend un prétraitement des matières premières et des réactions en plusieurs étapes. Tout d'abord, le concentré de tungstène a été broyé à billes à 200 mesh, une solution de NaOH de 4 à 6 mol/L a été ajoutée, alcalinisée à 80-100 °C pendant 2 à 4 heures, et la solution de Na₂WO₄ a été filtrée. La solution a été neutralisée avec 6 mol/L de HCl à un pH de 7,5, 1,5 à 2 fois le NH₄Cl stœchiométrique a été ajouté et agité à 50-70 °C pendant 1 à 2 heures pour cristalliser (NH₄)₂WO₄. Le tungstate d'ammonium a été dissous et acidolysé avec 8 à 10 mol/L de HCl pour générer un précipité de H₂WO₄ à 60-80 °C, filtré et lavé avec de l'eau désionisée jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de Cl⁻. L'acide tungstique est torréfié à 500-600°C dans un four à moufle pendant 2 à 3 heures pour générer de la poudre WO₃. Le produit a été refroidi et broyé à une température de 1 à 5 µm, et la forme et la pureté cristallines (>99,9 %) ont été détectées par DRX et ICP-MS, puis emballées après qualification. Les déchets liquides sont neutralisés, puis l'ammoniac et le chlorure de sodium sont récupérés.

Les paramètres clés doivent être strictement contrôlés pour garantir la qualité du produit. Si la concentration de NaOH est trop faible (<3 mol/L) lors de l'hydrolyse alcaline, cela entraînera une dissolution incomplète du CaWO₄, et une concentration trop élevée (>8 mol/L) augmentera le coût. Le pH de l'acidolyse doit être précis à 7,5±0,5, et les écarts entraîneront une diminution du rendement en tungstate d'ammonium (<90 %). La température d'acidolyse est contrôlée à 60-80°C, trop élevée formera des impuretés insolubles, et trop basse ralentira la réaction. La température de torréfaction affecte la forme cristalline WO₃, qui forme une forme cristalline monoclinique (surface spécifique 10–20 m²/g) à 500°C et une forme cristalline orthorhombique (surface spécifique < 10 m²/g) au-dessus de 600°C. Le temps de torréfaction est de 2 à 3 heures, et trop long peut entraîner une agglomération des grains (>10 µm). Le chlorure d'ammonium doit être utilisé à plus de 20 à 30 % pour assurer une conversion complète du tungstate de sodium.

Les avantages de la méthode du tungstate d'ammonium sont que le processus est mature, la pureté du produit est élevée (>99,95 %) et le rendement peut atteindre plus de 95 %, ce qui convient à l'extraction de WO₃ à partir de minerai de tungstène complexe. L'adaptabilité de la matière première est forte, et il peut traiter de la scheelite, de la wolframite et du minerai mélangé, et la chaîne d'approvisionnement est stable. L'équipement est simple (principalement des réacteurs et des roasters), et le coût d'investissement est faible (environ 100 000 dollars américains par tonne de capacité). Cependant, ses inconvénients incluent de nombreuses étapes de processus (5 à 7 étapes), un fonctionnement complexe et long (3 à 5 jours). La quantité d'acide et d'alcali utilisée est importante (environ 1,5 tonne de HCl et 0,8 tonne de NaOH par tonne de WO₃), et les déchets liquides doivent être traités, ce qui augmente le coût de la protection de l'environnement (environ 200 dollars américains/tonne). La consommation d'énergie de torréfaction (environ 1500 kWh/tonne) et la grande taille des grains (1 à 10 µm) le rendent inadapté aux applications à l'échelle nanométrique. Cette méthode est largement utilisée dans la production de poudre de tungstène et de matières premières en carbure cimenté, mais elle doit être optimisée en combinaison avec d'autres technologies dans le domaine des nanomatériaux à haute performance.

6.1.5 La méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode de décomposition de l'acide chlorhydrique du tungstate

La méthode de décomposition de l'acide chlorhydrique du tungstate est une méthode chimique humide

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

pour la préparation directe du trioxyde de tungstène jaune par une solution acidifiante de tungstate, qui occupe une place dans l'industrie chimique du tungstène avec sa simplicité, son efficacité et son faible coût. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'extraction de WO_3 à partir d'une solution de tungstate de sodium.

Le principe de cette méthode est basé sur la décomposition du tungstate de sodium dans des conditions acides pour produire de l'acide tungstique, qui est ensuite torréfié en WO_3 . Le procédé est basé sur l'ajout de tungstate de sodium ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) pour acidifier l'acide chlorhydrique afin de générer un précipité d'acide tungstique : $Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow H_2WO_4 + 2NaCl$. L'acide tungstique est torréfié et déshydraté à 500-600 °C pour produire WO_3 : $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$. La réaction est simple et le sous-produit est une solution de chlorure de sodium, qui est facile à manipuler. Afin de réduire les impuretés de sodium (<0,01 %), la solution de tungstate de sodium est souvent prétraitée par échange d'ions ou extraction par solvant pour garantir la pureté de WO_3 . L' WO_3 qui en résulte est monoclinique avec une taille de particule de 1 à 5 μm .

Le processus commence par la préparation d'une solution de tungstate de sodium, qui est généralement obtenue par alcalinisation du concentré de tungstène ou récupération des déchets de tungstène à une concentration de 0,5 à 2 mol/L. La solution a été lentement acidifiée à un pH de 1-2 en ajoutant 6-10 mol/L de HCl à 50-80°C et en agitant pour produire un précipité jaune de H_2WO_4 . L'acidification doit être contrôlée à 30 à 60 minutes pour éviter les précipitations rapides et les particules inégales. La pastille est centrifugée ou filtrée et lavée 5 à 6 fois avec de l'eau désionisée pour être exempte de Cl^- et de Na^+ (limite de détection < 10 ppm). Après le lavage, H_2WO_4 est séché à 100°C pendant 6 à 12 heures pour obtenir une poudre sèche. La poudre sèche est torréfiée à 500-600°C pendant 2 à 3 heures pour générer du WO_3 , refroidie et broyée à 1-5 μm . Le produit a été détecté par XRD, MEB et ICP-MS pour la forme cristalline, la morphologie et la teneur en impuretés ($Na < 50$ ppm). Les déchets liquides sont neutralisés et le NaCl est récupéré ou évacué.

Le contrôle des paramètres clés a un impact direct sur la qualité des WO_3 . Le pH d'acidification doit être maintenu à 1-2, trop élevé (>3) entraînera une dissolution incomplète de l'acide de tungstène, et trop bas (<0,5) formera des sous-produits instables (tels que le métatungstate). La température d'acidification est contrôlée entre 50 et 80 °C, une température trop basse entraînera des précipitations lentes et une température trop élevée introduira des impuretés de sodium. Des concentrations de HCl supérieures à 6 mol/L sont nécessaires pour garantir la fin de la réaction, et un excès de 20 à 30 % peut augmenter le rendement (>90 %). La température de torréfaction affecte la forme cristalline et la taille des particules, et la forme monoclinique WO_3 (surface spécifique 10–15 m^2/g) se forme à 500 °C, et le grain pousse (>5 μm) au-dessus de 600 °C. Le nombre de lavages et la qualité de l'eau (conductivité < 10 $\mu S/cm$) doivent être étroitement contrôlés pour réduire les impuretés. Un séchage trop long (> 24 heures) peut provoquer une décomposition partielle de H_2WO_4 , affectant la torréfaction ultérieure.

Les avantages de cette méthode sont la simplicité du processus, les quelques étapes (3 à 4 étapes), les conditions de réaction douces (<600 °C) et la faible consommation d'énergie (environ 1000 kWh/tonne). Le coût des matières premières est faible, le tungstate de sodium peut être récupéré à partir des déchets de tungstène (environ 3 000 \$ la tonne) et le rendement est élevé (90 à 95 %). Les besoins en équipement

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sont faibles (principalement des marmites agitatrices et des torrificateurs) et conviennent à la production à petite et moyenne échelle (100 à 1000 tonnes par an). Cependant, ses inconvénients incluent une grande taille de particules (1 à 5 μm) et une faible surface spécifique ($<15 \text{ m}^2/\text{g}$), ce qui le rend inadapté aux applications à l'échelle nanométrique. Le processus d'acidification produit une grande quantité de déchets (environ 10 m^3 par tonne d' OO_3), qui doivent être neutralisés (coût environ 100 \$/tonne). Les impuretés de sodium sont difficiles à contrôler, et la teneur en sodium des méthodes d'acidification traditionnelles atteint souvent 100 à 200 ppm, ce qui nécessite une purification supplémentaire. La méthode convient à la production de supports de catalyseur et de matières premières en poudre de tungstène, mais la compétitivité dans le domaine des matériaux optoélectroniques est faible.

6.1.6 Décomposition thermique du paratungstate d'ammonium, méthode traditionnelle de préparation du trioxyde de tungstène jaune

La méthode de décomposition thermique du paratungstate d'ammonium est une méthode traditionnelle de préparation directe du trioxyde de tungstène jaune par décomposition à haute température du paratungstate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, appelée APT). Cette méthode est largement utilisée dans la fusion du tungstène et la préparation des poudres, et est connue pour son rendement élevé et sa grande pureté du produit, ce qui convient à la production industrielle.

Le principe de la méthode de décomposition thermique du paratungstate d'ammonium est basé sur la réaction de décomposition de l'APT à haute température. Dans une atmosphère d'air ou d'oxygène, l'APT se décompose thermiquement, libérant de l'ammoniac et de la vapeur d'eau, qui produisent finalement de l' OH_3 . La formule de réaction est la suivante : $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. La réaction a généralement lieu à 400-700 °C et implique une décomposition en plusieurs étapes : d'abord, l'APT perd une partie de son ammoniac et de son eau à 200-300 °C, formant une phase intermédiaire (par exemple, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$) ; Il se décompose ensuite complètement en WO_3 amorphe à 400-500 °C ; Enfin, la cristallisation en forme monoclinique ou orthorhombique WO_3 à 500-700°C. La forme cristalline et la taille des particules sont contrôlées par la température, l'atmosphère et le temps de maintien, par exemple la forme cristalline monoclinique (taille des particules de 1 à 5 μm) se forme à 600 °C, et la forme cristalline orthorhombique (taille des particules $> 5 \mu\text{m}$) peut se former au-dessus de 700 °C.

Le processus commence par la préparation des matières premières. L'APT de haute pureté (pureté $> 99,9 \%$) est sélectionné, broyé à une taille de particule de 10 à 50 μm et tamisé pour assurer l'uniformité afin d'améliorer l'efficacité de la décomposition. L'APT moulu est chargé dans un creuset en céramique ou un plateau en acier inoxydable, placé dans un four à moufle ou un four à tube rotatif, chauffé à 400-600°C à 5-10°C/min dans une atmosphère d'air et maintenu au chaud pendant 2 à 4 heures. Au cours du processus de décomposition, l'ammoniac et la vapeur d'eau sont récupérés par le dispositif d'absorption des gaz résiduels (contenant une solution acide diluée) pour prévenir la pollution de l'environnement. À la fin de la réaction, le produit WO_3 est naturellement refroidi à température ambiante pour éviter les défauts cristallins causés par un refroidissement rapide. Après refroidissement, WO_3 peut être broyé à une épaisseur de 1 à 10 μm , et la forme cristalline, la morphologie et la teneur en impuretés (Fe, Ca <50 ppm) peuvent être détectées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et plasma à couplage inductif (ICP-MS). Les produits qualifiés sont scellés et emballés, et les gaz d'échappement

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sont évacués après traitement.

Un contrôle précis des paramètres critiques est essentiel à la qualité du produit. La température de décomposition est celle du cœur, et 400–500 °C génère des particules fines (0,5–2 µm, surface spécifique 10–20 m²/g), qui conviennent aux catalyseurs ; De grosses particules (5 à 10 µm, surface spécifique <10 m²/g) sont générées à 600 à 700 °C, ce qui convient aux matières premières en poudre de tungstène. La pression partielle d'oxygène doit être maintenue à >0,2 atm pour éviter la formation d'oxydes de faible valence (par exemple, WO₂ ou W₁₈O₄₉). Le temps de maintien est limité à 2 à 4 heures, et une durée trop longue (>6 heures) entraînera une agglomération des grains et réduira la surface spécifique. Une longueur trop courte (< 1 heure) peut entraîner une APT résiduelle non résolue (rendement < 90 %). L'uniformité de la taille des particules de l'APT doit être contrôlée à ±20 %, sinon le taux de décomposition sera inégal, ce qui affectera la consistance de la forme cristalline. L'efficacité du traitement des gaz d'échappement doit être de >95 % pour garantir que la concentration des émissions de NH₃ < 10 mg/m³, ce qui répond aux normes de protection de l'environnement.

Les avantages de la méthode de décomposition thermique du paratungstate d'ammonium sont un processus simple, peu d'étapes (2 à 3 étapes) et de faibles besoins en équipement (principalement des torréfacteurs, avec un investissement d'environ 50 000 dollars américains/capacité de tonne). Le produit a une pureté élevée (> 99,95 %), un rendement allant jusqu'à 98 % et une forme cristalline contrôlable, qui répond aux besoins du support catalytique (surface spécifique requise de 10 à 20 m²/g) et des produits en tungstène (pureté > 99,9 %). En tant que produit intermédiaire de la chaîne industrielle du tungstène, l'APT a un faible coût des matières premières (environ 4 000 \$ US la tonne) et une chaîne d'approvisionnement stable. Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie de torréfaction élevée (environ 1200 à 1500 kWh par tonne WO₃) et une grande taille de grain (>1 µm), ce qui le rend inadapté aux applications à l'échelle nanométrique (surface spécifique < 20 m²/g). Les émissions d'ammoniac doivent être strictement traitées, ce qui augmente le coût de la protection de l'environnement (environ 100 dollars américains/tonne). L'uniformité des particules dépend du broyage des matières premières, qui est difficile à contrôler. Cette méthode est largement utilisée dans la production de catalyseurs de dénitrification SCR et de matières premières en poudre de tungstène, mais la taille et la morphologie des particules doivent être encore optimisées dans le domaine des matériaux optoélectroniques.

6.2 Nouvelle méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune

Avec le développement de la nanotechnologie et de la chimie verte, de nouvelles méthodes de préparation du trioxyde de tungstène jaune ont émergé pour obtenir des performances plus élevées, une consommation d'énergie réduite et un respect de l'environnement. En tant que technologie émergente, le dépôt électrochimique a montré un grand potentiel dans le domaine de l'optoélectronique et des capteurs en raison de son contrôle précis et de ses capacités de préparation de couches minces.

6.2.1 Nouvelle méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune - dépôt électrochimique

Le dépôt électrochimique est une méthode dans laquelle des précurseurs de tungstène sont déposés sur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

un substrat conducteur pour former des films minces ou des nanostructures WO_3 par un champ électrique. Cette méthode est devenue une technologie importante pour la préparation de matériaux optoélectroniques haute performance en raison de sa simplicité d'utilisation, de sa morphologie contrôlable et de sa préparation à basse température.

Le principe du dépôt électrochimique est basé sur la réduction ou l'oxydation des ions tungstate à la surface de l'électrode. La solution de tungstate de sodium (Na_2WO_4) ou d'acide peroxytungstique est généralement utilisée comme électrolyte, et les ions WO_4^{2-} réagissent à la surface de la cathode ou de l'anode pour former WO_3 sous l'action d'un courant continu ou d'un champ électrique pulsé. Par exemple, dans le dépôt cathodique, WO_4^{2-} se lie à H^+ et réduit : $WO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow WO_3 + 2H_2O$. La réaction est réalisée dans une solution acide (pH 1-3) à température ambiante jusqu'à 60°C pour générer des films WO_3 amorphes ou cristallins dont l'épaisseur varie de 50 nm à plusieurs microns et morphologies comprenant des structures poreuses, nanofilaires ou granulaires. Après dépôt, le WO_3 peut être recuit à 200-400 °C pour augmenter la cristallinité et former des formes cristallines monocliniques ou orthorhombiques.

Le processus commence par la préparation de l'électrolyte. Du $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (concentration de 0,01 à 0,1 mol/L) dissous dans de l'eau désionisée, du HCl ou du H_2SO_4 a été ajouté pour ajuster le pH à 1,5-2,5, et un stabilisant (par exemple, H_2O_2 , 0,1-0,5 vol %) a été ajouté pour empêcher la solution de se décomposer. Un substrat conducteur (par exemple, du verre ITO, du FTO ou de l'acier inoxydable) est utilisé comme électrode de travail, et la surface est nettoyée par ultrasons avec de l'éthanol et de l'acétone (10 à 15 minutes) pour éliminer les matières organiques. La contre-électrode (par exemple, la feuille de Pt) et l'électrode de référence (par exemple, Ag/AgCl) sont placées dans la cellule d'électrolyse pour former un système à trois électrodes. Le dépôt est effectué en mode potentiostatique (-0,5 à -1,0 V par rapport à Ag/AgCl) ou galvanostatique (1-10 mA/cm²) pendant 30 secondes à 30 minutes, en contrôlant l'épaisseur du film (50-2000 nm). Après le dépôt, le film WO_3 a été rincé à l'eau désionisée et séché à 80 °C pendant 1 à 2 heures, éventuellement recuit à 300-400 °C d'air pendant 1 à 2 heures pour améliorer la cristallinité. Le film final a été caractérisé par MEB, DRX et spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) pour sa morphologie, sa forme cristalline et ses propriétés optiques (par exemple, bande interdite de 2,5 à 2,8 eV).

La régulation des paramètres clés détermine les performances des films WO_3 . Le pH de l'électrolyte doit être maintenu à 1,5-2,5, avec un pH trop élevé (>3) empêchant le dépôt de WO_4^{2-} , et un niveau trop bas (<1) générant des oxydes de faible valence (par exemple, WO_2). Le potentiel de dépôt ou la densité de courant affecte la topographie, avec -0,7 V formant des structures poreuses (taille des pores de 50 à 200 nm) et -1,0 V formant des nanofils (20 à 50 nm de diamètre). Le temps de dépôt contrôle l'épaisseur du film, ce qui permet d'obtenir des films de 100 à 200 nm en 1 minute et de 1 à 2 µm en 20 minutes. La concentration d'électrolyte affecte le taux de dépôt, 0,05 mol/L est approprié, et une concentration trop élevée (>0,2 mol/L) entraînera la fissuration du film. La température de recuit doit être inférieure à 400 °C pour éviter la défaillance du substrat (par exemple, ITO, résistant à la température < 450 °C) et pour assurer la formation de formes cristallines monocliniques (espacement plan de 0,38 à 0,39 nm). La rugosité de surface du substrat ($R_a < 10$ nm) doit être contrôlée pour améliorer l'adhérence du film (résistance au pelage > 5 MPa).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les avantages du dépôt électrochimique sont une préparation à basse température (< 100 °C) et une très faible consommation d'énergie (environ 0,1 kWh par mètre carré de film), ce qui le rend adapté aux substrats souples et à la production de revêtements à grande échelle. La morphologie du film est contrôlable, et le poreux WO₃ (surface spécifique 50–100 m²/g) se comporte bien en photocatalyse (efficacité de dégradation de l'orange de méthyle >90 %) et électrochrome (efficacité de coloration >50 cm²/C). Le processus est précis et l'écart d'épaisseur du film est de <5 %, ce qui convient aux dispositifs micro-nano (par exemple les capteurs, avec un temps de réponse de < 1 seconde). Cependant, ses inconvénients comprennent un taux de dépôt lent (environ 10-50 nm/min) et une inaptitude à la préparation de films épais (>5 µm). Les électrolytes doivent être remplacés régulièrement et les coûts d'élimination des déchets sont élevés (environ 50 dollars US/m³). L'équipement a besoin d'électrodes résistantes à la corrosion (le Pt coûte environ 1000 dollars américains/ensemble), ce qui augmente l'investissement initial. Cette méthode est très prometteuse dans les domaines du verre intelligent (70 % >changement de transmission de la lumière), des revêtements photocatalytiques et des capteurs miniatures, mais il est nécessaire d'optimiser l'efficacité du dépôt pour réduire les coûts.

6.2.2 Nouvelle méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode de dépôt en phase vapeur

Le dépôt en phase vapeur est une technique avancée dans laquelle un précurseur gazeux réagit ou se dépose sur un substrat pour former des films minces ou des nanostructures WO₃. Connue pour sa grande pureté, sa morphologie contrôlable et sa flexibilité de processus, cette méthode est largement utilisée dans la préparation de matériaux optoélectroniques et catalytiques, en particulier pour les dispositifs à couche mince haute performance.

Le principe du dépôt en phase vapeur est basé sur la décomposition ou la réaction d'un précurseur gazeux de tungstène dans des conditions spécifiques pour former WO₃. Selon les différences de processus, il peut être divisé en dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et en dépôt physique en phase vapeur (PVD). Dans le CVD, l'hexachlorure de tungstène (WCl₆) ou le carbonyle de tungstène (W(CO)₆) sont couramment utilisés comme précurseurs pour réagir avec l'oxygène ou la vapeur d'eau à 300-600 °C, par exemple, $WCl_6 + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 6HCl$. Le PVD (par exemple, la pulvérisation magnétron) bombarde la cible de tungstène avec des particules de haute énergie et dépose WO₃ dans une atmosphère d'oxygène avec la réaction suivante : $W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$. Le processus de dépôt s'effectue sous vide ou à basse pression (10⁻³–10 Pa) pour générer des films WO₃ d'une épaisseur allant de 10 nm à quelques microns, avec des morphologies allant de films denses, de structures poreuses ou de nanoparticules. La morphologie des couches minces (amorphe, monoclinique ou orthogonale) est déterminée par la température de dépôt et le recuit ultérieur, par exemple un recuit à 400°C donne une forme monoclinique WO₃ (bande interdite 2,6–2,8 eV).

Le flux de processus prend l'exemple du CVD. Le précurseur WCl₆ est dissous dans de l'éthanol ou converti à l'état gazeux par sublimation (150-200 °C), mélangé à un gaz porteur (par exemple, Ar ou N₂ à un débit de 50-200 sccm) et introduit dans la chambre de réaction. Les substrats (par exemple, les plaquettes de silicium, le verre FTO) sont pré-nettoyés (ultrasons avec de l'éthanol/acétone pendant 10

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

min) et chauffés à 300-500 °C. L'oxygène ou la vapeur d'eau est utilisé comme gaz de réaction (débit de 10 à 50 cm) et a réagi à une pression intracavité de 1 à 10 Pa pendant un temps de dépôt de 5 à 60 minutes, en contrôlant l'épaisseur du film (50 à 1000 nm). Après le dépôt, le film est refroidi à l'air et éventuellement recuit à 300-400°C pendant 1 à 2 heures pour augmenter la cristallinité. Le procédé PVD est similaire, mais avec des cibles de tungstène (pureté de >99,99 %) déposées dans une atmosphère de mélange oxygène/Ar (rapport O₂ 10-30 %) sous pulvérisation RF ou DC (puissance 50-200 W). Le produit a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) pour confirmer la morphologie (p. ex., ouverture de 50 à 200 nm), la forme cristalline et les propriétés optiques (transmittance > 80 %).

Le contrôle des paramètres clés affecte directement la qualité des films WO₃. La température de dépôt détermine la morphologie et la morphologie, avec des WO₃ amorphes ou poreux (surface spécifique de 30 à 50 m²/g) formés à 300 °C et des cristaux monocliniques denses (surface spécifique < 10 m²/g) à 500 °C. Le débit des précurseurs doit être contrôlé à 0,1–1 g/min, un débit trop élevé provoquera une agglomération de particules et un débit trop faible entraînera un taux de dépôt lent (<5 nm/min). La pression dans la cavité affecte l'uniformité de l'épaisseur du film, et 5 Pa est approprié, et l'écart est de <10 %. Le rapport d'oxygène doit être précis (10 à 20 %), trop faible pour générer des WO_{2-x} à bas prix, trop élevé pour réduire l'efficacité du dépôt (rendement <80 %). La rugosité de surface du substrat (Ra<5 nm) doit être contrôlée pour améliorer l'adhérence (résistance au pelage > 10 MPa). La température de recuit est inférieure à 450 °C pour protéger le substrat (par exemple, FTO, résistant à la température < 500 °C) tout en assurant un espacement des plans de 0,37 à 0,39 nm (forme monoclinique). Les sous-produits HCl des CVD sont traités par absorption caustique (solution de NaOH, concentration 1 mol/L), et le PVD nécessite un entretien régulier des pompes à vide (coût d'environ 500 USD/temps).

Les avantages de la méthode de dépôt en phase vapeur sont qu'elle permet de préparer des films WO₃ de haute pureté (>99,999 %), avec une grande précision d'épaisseur de film (écart <5 nm) et diverses morphologies (poreux, nanofils, films denses), qui répondent aux exigences de la photocatalyse (efficacité de dégradation de l'orange de méthyle >90 %), électrochrome (efficacité de coloration >60 cm²/C) et des capteurs (limite de détection de NO₂ <0,1 ppm). Le procédé est flexible, il peut être déposé sur des substrats complexes (par exemple du verre bombé) et convient aux revêtements à grande échelle (surface de dépôt > 1 m²). L'équipement CVD est moins cher (environ 100 000 \$/ensemble), tandis que le PVD offre une pureté et une uniformité supérieures. Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (CVD d'environ 1 kWh par mètre carré de film et PVD d'environ 2 kWh) et une maintenance complexe du système de vide (coût annuel d'environ 5 000 dollars). Précurseurs (par exemple WCl₆, prix environ 200 USD/kg) et augmentation des coûts de traitement des gaz d'échappement (environ 50 USD/m²). Le taux de dépôt est lent (CVD 10–50 nm/min, PVD 1–10 nm/min) et ne convient pas à la préparation de films épais (>5 μm). Cette méthode a un avenir prometteur dans le domaine du verre intelligent (changement de transmission de la lumière >75 %) et des revêtements photocatalytiques, mais il est nécessaire d'optimiser l'efficacité des précurseurs pour réduire les coûts.

6.2.3 Une nouvelle méthode de préparation du trioxyde de tungstène jaune - méthode de matrice biologique

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La méthode des matrices biologiques est une technologie de préparation verte qui utilise des structures biologiques dans la nature (telles que des plantes, des bactéries ou des protéines) comme modèles pour guider la croissance des nanostructures WO_3 . Cette méthode est connue pour son respect de l'environnement, sa morphologie unique et son faible coût, et offre une voie d'innovation d'inspiration biologique pour la conception de nanomatériaux.

Le principe de la méthode du biomodèle est basé sur la chimie des pores ou de la surface à plusieurs niveaux du biomatériau, qui induit le dépôt de précurseurs de tungstène et leur conversion en WO_3 . Les modèles couramment utilisés comprennent la cellulose (par exemple, le papier filtre, le bois), les protéines (par exemple, la membrane externe bactérienne) ou les polysaccharides (par exemple, le chitosane). Si l'on prend l'exemple de la matrice cellulosique, une solution de tungstate de sodium (Na_2WO_4) est imprégnée dans la matrice, WO_4^{2-} est adsorbé à la surface de la fibre par liaison hydrogène ou action électrostatique, puis converti en WO_3 par traitement thermique ($300-500^\circ C$) : $Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow H_2WO_4 + 2NaCl$, $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$. Le modèle est partiellement ou complètement brûlé pendant le traitement thermique, laissant un WO_3 qui reproduit la morphologie du modèle, comme des nanotubes (50 à 200 nm de diamètre), des réseaux poreux (taille des pores de 100 à 500 nm) ou des nanofeuilles (10 à 50 nm d'épaisseur). L' WO_3 qui en résulte est généralement monoclinique avec une surface spécifique de 50 à 150 m^2/g .

Le processus commence par la sélection du modèle. Du papier filtre en cellulose (porosité de 50 à 70 %) ou des bactéries (p. ex. E. coli, cellules de 1 à 2 μm) ont été lavés (eau déminéralisée, pH 7) et séchés ($60^\circ C$, 6 h). Le modèle a été trempé dans une solution de Na_2WO_4 de 0,05 à 0,2 mol/L (pH de 2 à 4, ajusté en HCl) et adsorbé à $25-50^\circ C$ pendant 1 à 12 heures pour assurer une distribution uniforme de WO_4^{2-} . Après imprégnation, le gabarit est légèrement lavé à l'eau déminéralisée, séché ($80^\circ C$, 4 heures), placé dans un four à moufle et traité thermiquement à l'air à $300-500^\circ C$ pendant 1 à 3 heures. Le traitement thermique nécessite une augmentation lente de la température (2 à $5^\circ C/min$) pour éviter l'effondrement du modèle et la nucléation de l' OF_3 dans les pores ou la surface du modèle. Après refroidissement, le produit est broyé ou dispersé par ultrasons, et la morphologie (par exemple, porosité de 40 à 60 %), la surface spécifique et la forme cristalline (monoclinique avec espacement des plans de 0,38 nm) ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET), analyse de surface spécifique BET et DRX. Si les résidus de gabarit doivent être éliminés, il peut être lavé avec de l'acide dilué (0,1 mol/L HCl) ou un traitement thermique prolongé.

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à la topographie et aux performances de WO_3 . La porosité de la matrice affecte la structure WO_3 , la cellulose (porosité $>50\%$) forme des WO_3 poreux et les bactéries (porosité $<20\%$) forment des nanoparticules (20-50 nm). Des concentrations de précurseurs de 0,1 à 0,2 mol/L sont nécessaires, une concentration trop élevée ($>0,5$ mol/L) provoquera un colmatage des pores et une concentration trop faible ($<0,05$ mol/L) réduira les rendements ($<70\%$). Le temps d'imprégnation est contrôlé à 6-12 heures, et s'il est trop court (<2 heures), l'adsorption est insuffisante, et s'il est trop long (> 24 heures), le coût sera augmenté. La température du traitement thermique détermine le taux d'enlèvement du polymorphe et du modèle, et la forme monoclinique WO_3 (surface spécifique 100–150 m^2/g) est générée à $400^\circ C$, et le grain pousse (>200 nm, surface spécifique <50 m^2/g) au-dessus de $500^\circ C$. pH 2–4 est nécessaire, trop élevé (>5) inhibe l'adsorption WO_4^{2-} , et trop faible

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(<1) détruit la structure du modèle (par exemple, dégradation de la cellulose). L'atmosphère de traitement thermique doit être enrichie en oxygène ($O_2 > 20\%$) pour assurer une combustion complète du coffrage.

L'avantage de la méthode du modèle biologique est qu'elle est respectueuse de l'environnement, que le coffrage est principalement composé de ressources renouvelables (par exemple, le bois, les bactéries) et que le coût est faible (environ 10 à 20 dollars par kilogramme d' WO_3). WO_3 a une morphologie et une structure poreuse uniques (surface spécifique de 50 à 150 m^2/g), qui se comporte bien en photocatalyse (efficacité de dégradation de la rhodamine B $> 95\%$) et en anode de batterie (capacité spécifique > 700 mAh/g). Le processus est doux (traitement thermique $< 500\text{ }^\circ\text{C}$) et la consommation d'énergie est faible (environ 200 kWh par kg WO_3). Les modèles proviennent d'un large éventail de sources et peuvent être personnalisés pour concevoir des nanotubes, des feuilles ou des mailles WO_3 . Cependant, les inconvénients comprennent la préparation complexe du modèle (p. ex., 24 à 48 heures pour la culture bactérienne, coûtant environ 50 \$/L). Le rendement est faible (60 à 80 %) car certains des précurseurs du tungstène sont brûlés avec le modèle. La cohérence de la morphologie dépend de la qualité du modèle (écart $> 20\%$), et la production à l'échelle doit être standardisée (par exemple, la porosité de la cellulose est contrôlée à $\pm 5\%$). Des impuretés de carbone ($< 1\%$ en poids) peuvent rester pendant le traitement thermique et nécessiter une purification supplémentaire. Cette méthode a un grand potentiel dans le domaine des photocatalyseurs et des matériaux de stockage d'énergie, mais elle doit optimiser la récupération des matrices pour améliorer l'économie.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 7 Équipement de production de trioxyde de tungstène jaune

Le trioxyde de tungstène jaune (WO_3), également connu sous le nom de trioxyde de tungstène jaune, en tant que matériau fonctionnel important, a attiré beaucoup d'attention pour son large éventail d'applications dans la catalyse, l'optoélectronique, la détection et le stockage d'énergie. La sélection et l'optimisation de l'équipement de production déterminent directement la qualité du produit, l'efficacité du processus et le coût de production. Ce chapitre se concentre sur l'équipement de production de trioxyde de tungstène jaune, avec la méthode de réaction en phase solide à haute température comme noyau, discute en détail de la fonction, de la structure, des points de fonctionnement et des caractéristiques techniques de ses équipements clés, analyse en particulier le concasseur et le broyeur à boulets dans l'étape de traitement des matières premières, et fournit une référence approfondie pour la production industrielle et la sélection des équipements.

7.1 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de réaction en phase solide à haute température

La méthode de réaction en phase solide à haute température est la technologie traditionnelle pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune, qui utilise de l'acide tungstique (H_2WO_4) ou du paratungstate d'ammonium ($(NH_4)_2WO_4$) par grillage à haute température, APT) et d'autres matières premières solides sont converties en WO_3 . Les exigences du processus pour l'équipement sont concentrées en trois liens : le prétraitement des matières premières, le contrôle de la réaction et le post-traitement du produit, dans lequel les performances de l'équipement de traitement des matières premières affectent directement l'efficacité de la réaction ultérieure et la qualité du produit. L'équipement de base comprend des équipements de traitement des matières premières (concasseur, broyeur à boulets), des équipements de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

réaction à haute température (tels que four à moufle, four rotatif) et des équipements de post-traitement (tels que machine de criblage, broyeur). Ce qui suit se concentre sur l'analyse des concasseurs et des broyeurs à boulets dans les équipements de traitement des matières premières, et explique leurs rôles, les paramètres techniques et les stratégies d'optimisation dans la production de trioxyde de tungstène jaune.

7.1.1 Équipement de manutention des matières premières

Dans le processus de préparation du trioxyde de tungstène jaune par réaction en phase solide à haute température, le traitement des matières premières est le point de départ du processus, visant à convertir les matières premières telles que l'acide tungstique ou l'APT en une taille de particule et un état d'homogénéité appropriés pour la réaction. La taille des particules de la matière première est généralement contrôlée à 1-10 μm pour assurer une cinétique de réaction cohérente et la qualité des cristaux WO_3 . L'équipement de manutention des matières premières comprend principalement des concasseurs et des broyeurs à boulets, qui travaillent ensemble pour affiner progressivement les matières premières en vrac ou granulaires grossières, tout en assurant le contrôle des impuretés et l'uniformité de la distribution des particules.

7.1.1.1 Concasseurs

Le concasseur est la première ligne de traitement des matières premières dans la production de trioxyde de tungstène jaune, qui est utilisé pour broyer la matière première initiale (telle que la précipitation de l'acide tungstique, la cristallisation APT ou le matériau de tungstène récupéré) à partir de particules en morceaux ou plus grosses (niveau centimétrique) au niveau millimétrique, et fournir une taille de particule d'alimentation appropriée pour le broyage ultérieur à billes. Le choix du concasseur affecte directement l'efficacité du prétraitement de la matière première et la fluidité du processus en aval.

Dans la production de trioxyde de tungstène jaune, les types de concasseurs couramment utilisés comprennent le concasseur à mâchoires, le concasseur à marteaux et le concasseur à rouleaux, parmi lesquels le concasseur à mâchoires est le plus populaire en raison de sa structure simple, de son entretien pratique et de sa forte capacité de traitement. Le concasseur à mâchoires extrude la matière première par le mouvement relatif de la mâchoire mobile et de la mâchoire fixe, et le modèle typique (par exemple, PE-250×400) peut traiter la matière première avec une taille de particule de 50 à 200 mm et une taille de particule de sortie de 5 à 20 mm. Son principe de fonctionnement est basé sur le broyage par force mécanique, le moteur entraîne l'arbre excentrique pour faire bouger périodiquement la mâchoire mobile, et la matière première est pressée, fendue et cassée dans la chambre de broyage. Les composants clés de l'équipement sont la plaque de mâchoire (acier à haute teneur en manganèse, dureté HB 200-300), le cadre (acier moulé, résistance à la compression > 600 MPa) et le volant d'inertie (équilibre de l'inertie et réduction des vibrations). Afin de s'adapter aux caractéristiques des matières premières jaunes en trioxyde de tungstène, des revêtements résistants à l'usure (par exemple, revêtement en carbure de tungstène, dureté HRC 60-70) sont souvent utilisés à la surface de la plaque de mâchoire pour réduire les impuretés de fer ($\text{Fe} < 50 \text{ ppm}$) et garantir la pureté WO_3 (>99,9 %).

Le processus d'opération commence par le prétraitement des matières premières. L'acide tungstique ou

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

matière première APT est produit à partir de processus de séchage ou de cristallisation, généralement avec une taille de bloc de 10 à 100 mm et une teneur en humidité de <5 % pour éviter le collage. La matière première est introduite uniformément dans l'entrée du concasseur au moyen d'un alimentateur vibrant (fréquence 10-20 Hz), et la vitesse du concasseur (200-400 tr/min) est ajustée en fonction de la dureté de la matière première (environ 3-4 sur l'échelle de Mohs du tungstate) avec un temps de broyage de 5 à 10 minutes par lot. Les particules de sortie sont acheminées vers le tamis (pores de 5 à 10 mm) via une bande, et les particules surdimensionnées sont renvoyées au concasseur pour un traitement secondaire. La distribution granulométrique de la matière première broyée est contrôlée à $D_{50} = 5$ à 15 mm, et l'écart d'uniformité est de <20 % pour répondre aux exigences d'alimentation du broyeur à boulets. Le fonctionnement de l'équipement doit être équipé d'un système de dépoussiérage (tel qu'un filtre à manches, d'une efficacité de >99 %), qui capture la poussière (concentration < 10 mg/m³) et empêche la perte de matière tungstène (<0,5 %) et la pollution de l'environnement.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'effet d'écrasement. La taille des particules d'alimentation doit être < de 150 mm, et une taille trop grande (>200 mm) peut entraîner une surcharge de l'équipement ou l'usure de la plaque de mâchoire (durée de vie < 6 mois). L'écart de broyage est réglé de 3 à 10 mm pour s'assurer que la taille des particules de sortie est adaptée au broyage à billes ($D_{90} < 20$ mm). La puissance du moteur (15 à 30 kW) doit être adaptée à la capacité (1 à 5 t/h), une puissance trop faible entraînera une diminution du rendement (<80 %) et une augmentation trop importante de la consommation d'énergie (environ 50 kWh/t). La vitesse d'avance est contrôlée à 0,5–2 t/h, ce qui peut entraîner un blocage et affecter la continuité. Les matériaux des plaques de mâchoire doivent être très résistants à l'abrasion (par exemple Mn13Cr2, taux d'usure < 0,1 mm/1000h) pour réduire la fréquence de maintenance (remplacement tous les 3 à 6 mois). Personnalisé pour la production de trioxyde de tungstène jaune, la paroi intérieure du concasseur peut être doublée de polytétrafluoroéthylène (PTFE, coefficient de frottement < 0,1) pour réduire davantage la contamination métallique ($Fe < 20$ ppm).

L'avantage du concasseur est sa grande capacité de traitement, avec une capacité unitaire de 1 à 10 t/h, adaptée à la production à grande échelle (> 1000 t WO₃ par an). La structure est simple, le coût de maintenance est faible (environ 1000 dollars US par unité et par an), le fonctionnement est stable et le taux de défaillance est de <2 %. L'investissement en équipement est modéré (environ 5 000 à 10 000 dollars américains/ensemble) et convient à une variété de matières premières telles que l'acide tungstique, l'APT et les matériaux recyclés. Cependant, les inconvénients incluent une granulométrie de sortie grossière (>1 mm), qui ne répond pas directement aux besoins des réactions à haute température (1-10 μm) et doit être utilisée avec un broyeur à boulets. Des impuretés de métaux traces (Fe, Cr environ 10 à 50 ppm) peuvent être introduites pendant le processus de broyage, qui doivent être éliminées par séparation magnétique (intensité du champ magnétique >1 T) ou décapage (0,1 mol/L HCl). Consommation d'énergie élevée (30 à 60 kWh/t), en particulier lors de l'utilisation d'un rebroyé à haute dureté (Mohs >5). Le bruit (80 à 100 dB) nécessite une isolation acoustique (réduite à <60 dB).

7.1.1.2 Broyeurs à boulets

Le broyeur à boulets est le deuxième équipement clé dans le traitement des matières premières de la production de trioxyde de tungstène jaune, qui est utilisé pour affiner davantage les particules

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

millimétriques broyées à l'échelle du micron (1-10 μm) afin de répondre aux exigences de taille des particules et d'uniformité des solides à haute température. Les performances du broyeur à boulets ont un impact direct sur la cinétique de formation des cristaux de WO_3 et sur la surface spécifique du produit final.

Le broyeur à boulets entraîne le fluide de broyage (tel que les billes de céramique ou les billes d'acier) pour qu'il entre en collision avec la matière première et le broyage pour obtenir un raffinement en faisant tourner le cylindre. Dans la production de trioxyde de tungstène jaune, les broyeurs à boulets planétaires ou les broyeurs à boulets horizontaux sont couramment utilisés, le type planétaire est plus adapté à la production en laboratoire et à petite et moyenne échelle (<1 t/lot) en raison de son rendement élevé et de sa capacité de broyage fin, tandis que le broyeur à boulets horizontal convient à l'industrialisation (>5 t/lot). Dans le cas d'un broyeur planétaire à boulets (type QM-3SP4), le principe de fonctionnement est basé sur la rotation du pot du broyeur sur le disque principal (300-600 tr/min) et avec la rotation du disque principal (150-300 tr/min), générant des forces centrifuges et de frottement, et la matière première est raffinée sous l'impact de billes de céramique (zircone, diamètre 5–10 mm, dureté HRC 85–90). Les principaux composants de l'installation comprennent une cuve de broyage (zircone ou acier inoxydable, d'un volume de 0,5 à 5 litres), des billes de broyage (rapport de billes de 10:1 à 20:1) et un moteur d'entraînement (1 à 5 kW). Afin d'éviter la contamination par des impuretés, le matériau zircone (ZrO_2 , pureté > 99,5 %) est souvent utilisé pour le broyage des baux et des billes de broyage afin de garantir que les impuretés telles que le Fe et l'Al < 10 ppm.

Le processus d'opération commence par le chargement des matières premières. L'acide tungstique broyé ou APT ($D_{50} = 5$ à 15 mm) est introduit dans le broyeur par l'intermédiaire d'un alimentateur à vis (vitesse de 0,1 à 0,5 t/h), et de l'eau désionisée ou de l'éthanol est ajouté comme agent de broyage humide (rapport solide-liquide 1:1-1:2) pour réduire l'agglomération et améliorer l'efficacité du broyage (rendement >95 %). Le taux de remplissage de la bille était contrôlé à 30-50 %, la vitesse de rotation était de 400-600 tr/min et le temps de broyage était de 4 à 12 heures, en fonction de la taille de particule cible ($D_{50}=1-10 \mu\text{m}$). Après le broyage, la boue est séparée par filtration sous vide ou centrifugation (3000-5000 tr/min), et les solides sont séchés à 80-100°C pendant 6 à 12 heures pour obtenir une poudre de la taille d'un micron. La poudre séchée est tamisée par ultrasons (trou de tamis de 10 à 20 μm) pour éliminer les grosses particules (<5 %). Le processus de broyage doit être équipé d'un système de refroidissement (refroidissement par eau, température < 50°C) pour éviter la surchauffe et la décomposition de l'APT (>150°C). La distribution granulométrique ($D_{90}<15 \mu\text{m}$) et la morphologie ont été détectées par un analyseur de taille de particules laser et un MEB, et le produit a été envoyé dans un four à haute température après qualification.

L'optimisation des paramètres clés détermine les résultats de broyage. Le diamètre de la bille de broyage doit être de 5 à 10 mm, et une taille trop grande (>15 mm) entraînera un raffinement insuffisant ($D_{50}>10 \mu\text{m}$) et une réduction trop petite (<3 mm) réduira l'efficacité (temps de broyage > 24 heures). Le rapport granulés/matériaux est contrôlé à 10:1-15:1, avec une usure croissante trop élevée (>20:1) ($\text{ZrO}_2<0,01 \%$ en poids) et une usure accrue trop faible (<5:1) (>12 heures). Des vitesses de rotation de 400 à 600 tr/min sont nécessaires, une vitesse trop élevée (>800 tr/min) provoquera des vibrations (amplitude >2 mm) et une génération de chaleur, une génération de chaleur trop faible (<300 tr/min) entraînera une faible

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

efficacité de broyage (<70 %). L'éthanol (pureté >99,5 %) peut réduire l'agglomération (dispersion des particules >90 %), mais le coût est plus élevé (environ 2 \$/L) ; Les moulins à eau sont peu coûteux (< 0,1 \$/L), mais les pH de 6 à 8 doivent être contrôlés pour éviter la dissolution de l'acide tungstique. Le temps de broyage est lié à la taille cible des particules, atteignant D50 = 5 µm en 6 heures et D50 = 1 µm en 12 heures, mais trop long (> 24 heures) peut introduire des impuretés (Zr<20 ppm). Le matériau du bol de broyage doit être très résistant à l'abrasion (taux d'usure du ZrO₂ <0,005 g/h) pour garantir la pureté du WO₃ (>99,9 %).

Les avantages du broyeur à boulets sont l'affinement efficace de la matière première, le contrôle précis de la taille des particules de 1 à 10 µm, la grande uniformité (D90/D10<3) et les exigences de réaction à haute température (surface spécifique 10 à 20 m²/g). L'équipement est flexible, avec des broyeurs à boulets planétaires adaptés aux petits lots de broyage de haute précision (0,1 à 100 kg/lot) et des broyeurs à boulets horizontaux supportant des capacités élevées (1 à 10 t/lot). Fonctionnement stable et maintenance simple (coût annuel d'environ 2000 dollars US/unité). Cependant, les inconvénients incluent une consommation d'énergie plus élevée (100 à 200 kWh/t) et des étapes de séchage supplémentaires (50 kWh/t) pour le broyage humide. L'abrasion peut introduire des traces d'impuretés (environ 5 à 20 ppm Zr, Fe) et doit être éliminée par séparation magnétique (champ magnétique > 1,5 T) ou décapage (0,05 mol/L HNO₃). Le temps de broyage long (4 à 12 heures) le rend inadapté à une production rapide. Le bruit (70 à 90 dB) nécessite des enceintes acoustiques.

7.1.2 Équipement de moulage

Dans la production de trioxyde de tungstène jaune, l'équipement de moulage est responsable du traitement des matières premières en poudre raffinées en un corps vert avec une certaine résistance et forme, fournissant une forme physique stable pour la réaction à haute température. La méthode de réaction en phase solide à haute température exige que le corps de la matière première ait une densité (2 à 4 g/cm³) et une porosité (20 à 40 %) appropriées pour assurer la libération en douceur des gaz (par exemple, vapeur d'eau, ammoniac) et pour éviter la fissuration du corps vert pendant la calcination. L'équipement de moulage comprend des presses à comprimés, des granulateurs et des extrudeuses, parmi lesquels les presses à comprimés sont devenues des équipements de moulage couramment utilisés dans la production de trioxyde de tungstène jaune en raison de leur facilité d'utilisation, de leur grande précision de moulage et de leur forte adaptabilité, particulièrement adaptés à la préparation de flocons ou de petits blocs.

7.1.2.1 Presses à comprimés

La presse à comprimés est un type d'équipement qui presse les matières premières en poudre en flocons ou en blocs par pression mécanique ou hydraulique, qui est utilisé pour former de la poudre d'acide tungstique (H₂WO₄) ou de paratungstate d'ammonium ((NH₄)₂WO₄, APT) en flans réguliers dans la production de trioxyde de tungstène jaune, ce qui est pratique pour le chargement dans un four à haute température pour la réaction en phase solide. Les performances de la presse à comprimés affectent directement la densité, la résistance et l'efficacité de réaction du corps vert, et constituent un équipement indispensable dans la méthode de réaction en phase solide à haute température.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le principe de fonctionnement de la presse à comprimés est basé sur la déformation plastique de la poudre sous haute pression et la reconstitution des particules. Dans la production de trioxyde de tungstène jaune, une seule presse est souvent utilisée, une seule presse convient à la production en laboratoire et en petits lots (< 100 kg/lot), et une presse rotative convient à l'industrialisation (>1 t/lot). Dans le cas d'une presse simple (type par exemple TDP-5), la structure se compose d'une trémie, d'une matrice (poinçon et cavité, en acier à haute résistance, HRC 55–60), d'un système de pression (hydraulique ou mécanique, pression 10–100 MPa) et d'un moteur d'entraînement (puissance 1–5 kW). La poudre pénètre dans la cavité du moule par la trémie, et le poinçon applique une pression (20 à 50 MPa) pour comprimer la poudre dans un corps, et l'épaisseur (2 à 10 mm) et le diamètre (5 à 50 mm) du corps sont déterminés par la taille du moule. Après formage, le corps vert est éjecté à travers le dispositif poussoir et entre dans le système de collecte. Afin d'éviter la contamination par des impuretés, la surface du moule est souvent chromée (revêtement Cr, épaisseur 10–20 µm, dureté HRC 65) ou en acier inoxydable (316L, libération de Fe < 10 ppm) pour garantir la pureté WO₃ (>99,9 %).

Le processus commence par la préparation des matières premières. Après le broyage, l'acide tungstique ou la poudre APT (D50 = 1 à 10 µm, teneur en humidité <2 %) est passée à travers un tamis vibrant (trou de tamis de 20 à 50 µm) pour éliminer les particules agglomérées et assurer la fluidité (angle de repos < 40°). Une petite quantité de liant (par exemple, alcool polyvinylique PVA, 0,5 à 2 % en poids) peut être ajoutée à la poudre pour augmenter la résistance du corps vert (résistance à la compression > 5 MPa), mais il est nécessaire de s'assurer qu'il est entièrement volatil (<400°C) pendant le traitement thermique. La poudre est introduite uniformément dans la trémie au moyen d'un alimentateur à vis (vitesse 0,1 à 0,5 kg/min), et la paroi intérieure de la trémie est recouverte de polytétrafluoroéthylène (PTFE, coefficient de frottement < 0,1) pour éviter qu'elle ne colle. Le moule de la presse à comprimés a été pré-nettoyé (essuyage à l'éthanol, < résiduel de 1 mg/cm²), la pression a été ajustée à 20–40 MPa, le temps de pressage était de 0,5 à 2 secondes/pièce et la densité du corps vert a été contrôlée à 2,5–3,5 g/cm³. Le corps formé est collecté sur un tapis roulant et inspecté pour son apparence (pas de fissures, taux d'intégrité des bords >95 %) et ses dimensions (écart < 0,1 mm). Le corps vert non qualifié (densité < 2 g/cm³) est renvoyé au broyage et re-pressé. Le processus de pressage doit être équipé d'un système de ventilation (volume d'air 500–1000 m³/h) pour contrôler la concentration de poussières (<5 mg/m³) et éviter la perte de tungstène (<0,2 %).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour la qualité du corps vert. La pression de pression doit être de 20 à 50 MPa, et une pression trop faible (<10 MPa) entraînera le relâchement du corps vert (porosité >50 %), et sa facilité de fragmentation pendant la calcination (rendement < 90 %) ; Une valeur trop élevée (>60 MPa) réduit la porosité (<10 %), entrave la libération de gaz et provoque l'expansion ou la fissuration du corps vert (taux de rebut >5 %). La taille des particules de la poudre est contrôlée entre 1 et 10 µm, une taille trop grande (>20 µm) entraînera un moulage inégal (écart de densité >10 %), et une taille trop petite (<0,5 µm) augmentera le vol de poussière (perte de >1 %). La taille du moule doit correspondre à l'objectif du corps vert, avec un diamètre de 10 à 30 mm et une épaisseur de 3 à 8 mm. Le diamètre >50 mm est utilisé comme matière première pour la poudre de tungstène. Le dosage du liant est contrôlé à 0,5–1 % en poids, et une dose trop élevée (>3 % en poids) laissera du carbone (>0,1 % en poids) dans le traitement thermique, ce qui affectera la pureté de l'O₃ (<99,9 %). La vitesse de pressage

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(10 à 60 pièces/min) doit équilibrer efficacité et qualité, trop rapide (>100 pièces/min) peut entraîner une usure (durée de vie < 6 mois). Le matériau du moule doit être très résistant à l'abrasion (par exemple acier GCr15, taux d'usure < 0,01 mm/1000h) pour garantir la finition de surface du corps vert ($R_a < 0,5 \mu\text{m}$).

Les avantages de la presse à comprimés sont une grande précision de moulage, une densité uniforme du corps vert (écart < 5 %), une taille contrôlable (erreur < 0,1 mm) et le respect des exigences de la structure du corps vert pour les réactions à haute température (porosité 20-40 %). L'équipement est facile à utiliser, avec une seule presse pour les petits lots (10 à 100 kg/h) et une presse rotative pour un débit élevé (0,5 à 2 t/h). Le coût d'investissement est modéré (environ 2 000 à 5 000 dollars américains par unité pour la chasse d'eau unique, environ 2 à 50 000 dollars américains par unité pour la rotation) et le coût de maintenance est faible (environ 500 à 1 000 dollars américains par unité et par an). Résistance élevée du corps (résistance à la compression 5-10 MPa) pour un chargement et un transport faciles, réduction de la pollution par la poussière (émission < 5 mg/m³). Cependant, les inconvénients incluent la limitation de la vitesse de pressage en raison de la fluidité de la poudre (efficacité < 80 % à un angle de repos > 40°) et la nécessité d'ajouter un liant pour augmenter le coût (environ 10 \$/kg PVA). Des pressions élevées peuvent entraîner l'usure du moule (remplacement tous les 3 à 6 mois, coûtant environ 100 \$/ensemble) et la contamination par des métaux traces (Fe, Cr < 20 ppm) peut être éliminée par séparation magnétique (champ magnétique > 1 T) ou décapage (0,05 mol/L HNO₃). Consommation d'énergie élevée (0,5 à 1 kWh/t pour une chasse simple, 2 à 5 kWh/t pour la rotation) et inadaptée au moulage de poudres ultrafines (< 0,5 μm). Dans la production de trioxyde de tungstène jaune, la presse à comprimés assure la stabilité et l'efficacité de réaction du corps vert (rendement WO₃ > 95 %), et fournit un support fiable pour le support du catalyseur (surface spécifique 10 à 20 m²/g) et la matière première en poudre de tungstène (pureté > 99,9 %).

7.1.3 Équipement de frittage à haute température

L'équipement de frittage à haute température est au cœur de la production de tungstène et est utilisé pour fournir un environnement stable à haute température qui favorise la décomposition des matières premières (par exemple, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) et la cristallisation (par exemple, WO₃ amorphe à forme cristalline monoclinique). L'équipement doit répondre aux exigences de haute température (jusqu'à 900°C), de résistance à la corrosion (résistance à NH₃, H₂O) et de haute fiabilité (5000 heures de fonctionnement continu) tout en garantissant la qualité (impuretés < 50 ppm) et le rendement (> 95 %) des cristaux de WO₃. Le four à haute température est la force principale de l'équipement de frittage, combiné au système de contrôle de la température pour obtenir une gestion précise du processus, ce qui convient aux petits essais en laboratoire (< 1 kg/lot) à la production industrielle de masse (> 1 t/lot).

7.1.3.1 Fours à haute température

Le four à haute température est l'équipement de frittage de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de réaction à l'état solide à haute température, qui fournit un environnement à haute température pour la décomposition des matières premières et la cristallisation de l'HO₃ par chauffage électrique ou chauffage au gaz. La conception doit prendre en compte l'uniformité de la température, le contrôle de l'atmosphère et l'optimisation de l'efficacité énergétique pour s'assurer

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

que la forme cristalline (monoclinique, orthogonale) et la taille des particules (0,1 à 10 μm) du WO_3 répondent aux besoins de l'application (par exemple, catalyseurs, matières premières en poudre de tungstène).

Le principe de fonctionnement du four à haute température est basé sur la conversion de l'énergie électrique ou chimique en énergie thermique par des éléments chauffants électriques (tels que des tiges de silicium et de carbone, des fils de molybdène) ou des brûleurs à gaz, chauffant le four à 400-800 °C et induisant une réaction en phase solide de la matière première. Dans la production de tungstène, les fours à moufle, les fours à tubes rotatifs et les fours à plaques poussées sont couramment utilisés. Le four à moufle convient à la production en laboratoire et en petits lots (0,1 à 10 kg/lot), le four tubulaire rotatif convient à la production pilote continue (50 à 500 kg/h) et le four à plaques poussées prend en charge la production à grande échelle (>1 t/h). Dans le cas d'un four à moufle (type SX2-10-12), la structure se compose d'un corps de four (coque en acier laminé à froid, résistant à la température > 200°C), d'une chambre de four (fibre d'alumine, conductivité thermique < 0,2 W/m·K), d'un élément chauffant (tige de silicium carbone, température maximale 1400°C), d'un creuset (alumine, pureté > 99,5 %) et d'un système d'échappement (tuyaux résistants à la corrosion, résistants au NH_3). La taille du four (0,01 à 0,5 m^3) est conçue en fonction de la capacité et les parois intérieures sont recouvertes de matériaux réfractaires (par exemple, revêtement ZrO_2 , résistant à la température > 1000 °C) pour réduire la contamination (Fe, Al < 20 ppm). Au cours de la réaction, la matière première (densité 2,5–3,5 g/cm^3) est placée dans un creuset et chauffée dans une atmosphère d'air ou d'oxygène (O_2 > 20 %) pour produire WO_3 (rendement > 95 %).

Le processus commence par le chargement. Le corps formé d'acide tungstique ou APT (diamètre 10-50 mm, épaisseur 3-10 mm) est placé uniformément dans la chambre du four au moyen d'un plateau ou d'un convoyeur automatique, et la densité de charge est contrôlée à 0,5-1 kg/L pour éviter une conduction thermique inégale (écart de température de > 10°C) due à l'accumulation. La chambre du four est préchauffée à 100-200 °C (vitesse de chauffage 5 °C/min) pour éliminer l'humidité résiduelle (< 1 % en poids), puis à 500-10 °C/min à 500-700 °C et incubée pendant 2 à 4 heures. Au cours de la réaction, le débit d'oxygène dans le four (0,1 à 1 L/min) est régulé par un débitmètre (précision de ± 1 %) pour assurer une oxydation complète (teneur en WO_2 < 0,1 %). Le NH_3 et le H_2O produits par la décomposition sont exportés par le système d'échappement (100-500 m^3/h) et traités avec une tour d'absorption d'acide dilué (H_2SO_4 , 0,5 mol/L) (taux d'élimination du NH_3 > 98 %). Après le frittage, la chambre du four a été refroidie à température ambiante à une température de 3 à 5 °C/min, et le produit WO_3 a été collecté et la forme cristalline (monoclinique, espacement des plans de 0,38 nm), la taille des particules ($D_{50} = 1$ à 5 μm) et la pureté (> 99,9 %) ont été détectées par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB) et plasma à couplage inductif (ICP-MS). Le produit non qualifié (écart de forme cristalline > 5 %) est renvoyé pour le broyage et le frittage.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour la qualité WO_3 . La température de frittage doit être contrôlée avec précision à 500-700 °C, et des particules fines (0,1-1 μm , surface spécifique 10-20 m^2/g) sont générées à 500-600 °C, ce qui convient aux catalyseurs. Des particules plus grosses (5 à 10 μm , surface spécifique < 10 m^2/g) sont générées à 700 °C pour la matière première en poudre de tungstène. L'écart de température doit être de $\leq \pm 5^\circ\text{C}$, et trop ($> \pm 10^\circ\text{C}$) conduira à une forme cristalline inégale (taux

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de mélange monoclinique/orthogonal > 10 %). Le temps de maintien est contrôlé à 2–4 heures, ce qui est trop court (<1 heure) et provoquera une décomposition incomplète (résidu H_2WO_4 >1 % en poids), et trop long (>6 heures) provoquera une agglomération des grains (D_{50} >10 μm). La pression partielle de l'oxygène doit être >0,2 atm, en dessous de laquelle des oxydes de faible valence (par exemple, $W_{18}O_{49}$, >0,5 %) peuvent être générés. L'épaisseur de la charge verte < 50 mm, et une épaisseur trop grande (>100 mm) entraînera une zone centrale sous-réactive (rendement < 90 %). La conductivité thermique de la chambre du four doit être < 0,3 W/m·K pour garantir l'efficacité énergétique (perte de chaleur < 10 %). L'efficacité du traitement des gaz d'échappement doit être de >98 % pour garantir que les émissions de NH_3 < 5 mg/m³, conformément aux normes de protection de l'environnement (GB 16297-1996).

L'avantage du four à haute température est la large plage de températures (200-1400°C) et l'adaptabilité à une large gamme de matières premières (tungstrie, APT, recyclat) et d'exigences de forme cristalline (monoclinique, orthogonale). L'équipement présente une grande stabilité (fonctionnement continu > 5000 heures, un taux d'échec <1 %), un rendement élevé (>95 %), adapté aux petits essais (0,1 kg/lot) à la production de masse (>1 t/h). L'investissement dans les fours à moufle est faible (environ 50 à 20 000 dollars américains/unité), et les fours rotatifs et les fours poussés soutiennent une production continue (capacité de 1 à 10 t/h). WO_3 a une grande pureté (> 99,95 %) et répond aux exigences des catalyseurs (surface spécifique > 10 m²/g) et des produits en tungstène (impuretés < 50 ppm). Cependant, les inconvénients comprennent une consommation d'énergie plus élevée (500 à 1000 kWh/t pour les fours à moufle et 300 à 600 kWh/t pour les fours rotatifs) et une efficacité thermique optimisée (objectif >80 %). Des températures élevées peuvent entraîner la détérioration du matériau du four (durée de vie de la fibre d'alumine < de 2 ans et coûter environ 1000 \$/m³). Le traitement des gaz résiduels augmente les coûts (environ 50 à 100 dollars US/t). Il est difficile de contrôler la taille des grains (écart > 20 %), et un champ de température précis est nécessaire. Dans la production de trioxyde de tungstène jaune, les fours à haute température garantissent des réactions efficaces et la qualité du produit, mais la consommation d'énergie et l'automatisation doivent être optimisées pour améliorer l'économie.

7.1.3.1 Systèmes de contrôle de la température

Le système de contrôle de la température est le centre névralgique du four à haute température, qui est chargé de surveiller et de réguler la température du four en temps réel, assurant ainsi la stabilité du processus de frittage et la formation précise des formes cristallines WO_3 . Les performances du système ont un impact direct sur l'uniformité de la température (écart $\leq \pm 5^\circ C$), l'efficacité de réaction (rendement >95 %) et la consommation d'énergie (<1000 kWh/t).

Le principe de fonctionnement du système de contrôle de la température est basé sur un mécanisme de rétroaction en boucle fermée, où les capteurs, les contrôleurs et les actionneurs travaillent ensemble. Les thermocouples (de type K ou S avec une précision de $\pm 1^\circ C$) agissent comme des capteurs pour surveiller la température du four (400-800 °C) en temps réel et transmettre le signal à un contrôleur logique programmable (API, par exemple Siemens S7-1200, temps de réponse < 0,1 seconde). L'API calcule l'écart en fonction de la courbe de température réglée (chauffage, conservation de la chaleur, refroidissement), transmet le signal de commande à l'actionneur (tel que le régulateur de puissance à thyristor, la précision de réglage de la puissance est de $\pm 0,5\%$) et ajuste le courant (10 à 100 A) de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

l'élément chauffant (tige de carbone en silicium, résistance de 0,1 à 1 Ω) pour obtenir un contrôle dynamique de la température. Le système prend en charge le contrôle de programme en plusieurs étapes (10 à 20 étapes, vitesse de chauffage 0,1 à 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) pour garantir que la réaction est réalisée par étapes (par exemple, décomposition APT 200 à 400 $^{\circ}\text{C}$, cristallisation WO_3 500 à 700 $^{\circ}\text{C}$). Pour augmenter la fiabilité, le système est équipé d'un module d'alarme (mise hors tension automatique à 10 $^{\circ}\text{C}$ en cas de surchauffe \pm) et d'un enregistrement des données (stockage > 1 an, fréquence d'échantillonnage 1 Hz).

Le processus commence par l'étalonnage du système. Le thermocouple est monté au centre et sur le bord de la chambre du four (à 50 mm du corps < 50 mm) et est étalonné avec une précision de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, vérifiée à l'aide d'une résistance au platine standard (PT100, erreur < 0,5 $^{\circ}\text{C}$). Réglez la courbe de température : préchauffer à 100-200 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, maintenir pendant 30 minutes), fritter à 400-600 $^{\circ}\text{C}$ (5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, maintenir pendant 2 à 4 heures) et refroidir à température ambiante (3-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Une fois le corps vert chargé, l'API est démarré, le système exécute automatiquement le programme et la courbe de température s'affiche en temps réel (erreur $< \pm 2^{\circ}\text{C}$). Pendant la réaction, le signal du thermocouple est surveillé (taux de rafraîchissement de 0,5 seconde) et la puissance est automatiquement ajustée (augmentation ou diminution de 5 à 10 %) si l'écart est > 5 $^{\circ}\text{C}$. Le débit des gaz d'échappement (0,1 à 1 L/min) est lié à la température pour éviter la surpression (>0,1 MPa). Après le frittage, le système enregistre les données (température, temps, puissance) pour une traçabilité de qualité. Les tests de produit (XRD, MEB) ont confirmé la forme cristalline (monoclinique, espacement des plans 0,38 nm) et la taille des particules ($D_{50} = 1-5 \mu\text{m}$).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'efficacité du contrôle de la température. La précision du thermocouple doit être $\pm 1^{\circ}\text{C}$ et le temps de réponse < 1 seconde, trop lent (>2 secondes) entraînera un décalage de température (écart de > 10 $^{\circ}\text{C}$). L'écart de température est contrôlé à $\pm 5^{\circ}\text{C}$, une quantité trop importante ($> \pm 10^{\circ}\text{C}$) peut entraîner une forme cristalline inégale (taux de mélange monoclinique/orthogonal >10 %) ou une perte de rendement (<90 %). La vitesse de chauffage est de 5 à 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, trop rapide (>20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) provoquera la fissuration du corps vert (taux de rebut >5 %), trop lent (<2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) prolongera le temps de cycle (>6 heures). La fréquence d'échantillonnage de l'automate > 1 Hz pour assurer une réponse dynamique (cycle de réglage < 0,5 seconde). La puissance de l'élément chauffant doit être adaptée au volume du four (10 à 50 kW/m^3), une élévation de température insuffisante (<400 $^{\circ}\text{C}$) et une augmentation trop élevée de la consommation d'énergie (> 1000 kWh/t). Le système doit être équipé de thermocouples redondants (au moins 2 thermocouples/zone) pour éviter un point de défaillance unique (taux de défaillance < 0,1 %). La température ambiante (<40 $^{\circ}\text{C}$) et l'humidité (<80 %) doivent être contrôlées pour éviter la surchauffe ou le court-circuit du contrôleur.

Les avantages du système de contrôle de la température sont une grande précision (écart $< \pm 5^{\circ}\text{C}$), la prise en charge de processus complexes (courbes multi-segments, précision $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) et une forme cristalline WO_3 stable (rapport monoclinique > 95 %). Vitesse de réponse rapide (<0,1 seconde), adaptation aux changements de matières premières (acide tungstique, APT). L'automate dispose d'une grande fiabilité (MTBF > 100 000 heures) et prend en charge la surveillance à distance (délai de transmission des données < 1 seconde). Le système est modérément coûteux (environ 1 000 à 5 000 $\$/\text{ensemble}$) et simple à entretenir (environ 200 $\$$ par an). Cependant, les inconvénients incluent le vieillissement des thermocouples (< 1 an et le coût d'environ 50 $\$$ l'unité) et la nécessité d'un étalonnage

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

régulier (tous les 6 mois). Les fours complexes (fours rotatifs) nécessitent une mesure de température multipoint (> 5 thermocouples), ce qui augmente le coût (environ 500 USD/point). L'optimisation de la consommation d'énergie dépend de l'algorithme (paramètre PID $K_p=0,5-1$) et le débogage est complexe (il faut > 24 heures). Dans la production de trioxyde de tungstène jaune, le système de contrôle de la température garantit la stabilité et l'efficacité du frittage (rendement $> 95\%$), et fournit un support technique pour les WO_3 de haute pureté ($>99,95\%$) et les catalyseurs.

7.1.4 Équipement de contrôle de l'atmosphère

L'équipement de contrôle d'atmosphère est utilisé dans la production de trioxyde de tungstène jaune pour créer et maintenir une atmosphère de réaction spécifique afin d'assurer une oxydation complète des matières premières en WO_3 tout en empêchant la contamination par des impuretés (par exemple, carbone, soufre) et des défauts cristallins. L'équipement doit être hautement hermétique (taux de fuite $<0,01$ L/min), un contrôle précis du débit de gaz (précision $\pm 1\%$) et une résistance à la corrosion (résistance NH_3 , HCl). Le four à atmosphère met en œuvre la gestion de l'atmosphère grâce à un chemin de gaz intégré et à une conception de four, tandis que le système d'alimentation en gaz fournit le gaz pur et régule ses paramètres, ce qui garantit la stabilité du processus et la qualité de l' OF_3 (surface spécifique de 5 à 20 m^2/g).

7.1.4.1 Fours à atmosphère

Le four à atmosphère est l'équipement de contrôle de l'atmosphère de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par une méthode de réaction à l'état solide à haute température, qui fournit un environnement stable riche en oxygène (concentration en oxygène $> 20\%$) pour le frittage de matières premières à travers un four scellé et un système de chemin de gaz contrôlable. La conception doit tenir compte de la tolérance à haute température (400-800 °C), de l'uniformité de l'atmosphère et de la capacité de traitement des gaz d'échappement pour garantir une pureté élevée ($>99,9\%$) et un rendement ($>95\%$) de WO_3 .

Le principe de fonctionnement du four à atmosphère est basé sur l'équilibre dynamique des gaz dans la chambre du four. La chambre du four est chauffée à 500-700°C par chauffage électrique (tige de silicium-carbone, température maximale 1400°C), et de l'air ou de l'oxygène pur (débit 0,1-5 L/min) est introduit dans le système d'alimentation en gaz pour maintenir une pression partielle d'oxygène $> 0,2$ atm et favoriser l'oxydation des matières premières (par exemple $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$). Le NH_3 et le H_2O produits par la réaction sont exportés par l'orifice d'échappement (matériau du tuyau en acier inoxydable 316L, résistant à la corrosion), et les gaz d'échappement sont traités par un dispositif d'absorption (taux d'enlèvement $>98\%$). Les types courants de fours à atmosphère comprennent les fours à chambre (petits lots, 0,1 à 10 kg/lot), les fours à atmosphère tubulaire (échelle pilote, 10 à 100 kg/h) et les fours à atmosphère continue (production de masse, > 500 kg/h). Dans le cas d'un four à chambre (type GSL-1200X), la structure se compose d'un corps de four (double coque en acier, épaisseur d'isolation >50 mm), d'une chambre de four (fibre d'alumine, conductivité thermique $< 0,2$ W/m·K), d'un système d'étanchéité (joint torique en silicone, taux de fuite d'air $<0,005$ L/min), d'un circuit de gaz (tube en acier inoxydable, diamètre intérieur 6-12 mm) et d'un élément chauffant (tige de silicium-carbone, puissance 5-20 kW).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La paroi intérieure de la chambre du four est recouverte de ZrO_2 (épaisseur 0,5 à 1 mm, résistance à la température $> 1000^\circ C$) pour réduire la contamination ($Fe, Al < 20$ ppm).

Le processus commence par la préparation du four. La chambre du four est pré-nettoyée (air comprimé à une pression de 0,5 MPa) pour éliminer les poussières résiduelles (< 1 mg/cm²) et le creuset (alumine, pureté $> 99,5$ %) est chargé dans le corps de moulage (acide tungstique ou APT, densité 2,5 à 3,5 g/cm³, épaisseur < 50 mm). Fermez la porte du four et vérifiez l'étanchéité (vide < 10 Pa, maintenez pendant > 10 min). De l'azote (pureté $> 99,99$ %, débit de 1 à 2 L/min) a été introduit pour remplacer l'air (concentration en oxygène < 1 %) pendant 5 à 10 minutes. Le chauffage est ensuite initié, chauffé à 100-200 °C (5 °C/min) pour évacuer l'eau (< 1 % en poids), puis porté à 500-600 °C à 5-10 °C/min, introduit avec de l'air ou de l'oxygène (débit 0,2-1 L/min, concentration d'oxygène 20-30 %) et isolé pendant 2 à 4 heures. Au cours de la réaction, le NH_3 et le H_2O ont été exportés du système d'échappement (volume d'air 200-1000 m³/h), et les gaz d'échappement ont été absorbés par l'acide dilué (H_2SO_4 , 0,5 mol/L, taux d'élimination du $NH_3 > 98$ %). Après le frittage, la chambre du four a été refroidie à une température de 3 à 5 °C/min, et WO_3 a été collecté et détecté par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et plasma à couplage inductif (ICP-MS), sous forme cristalline (monoclinique, espacement des plans de 0,38 nm), granulométrie ($D_{50} = 1$ à 5 μm) et pureté ($> 99,9$ %).

L'optimisation des paramètres clés a un impact direct sur l'effet d'atmosphère. Des concentrations d'oxygène de 20 à 30 % sont nécessaires, une concentration trop faible (< 15 %) entraîne des oxydes de faible valence (teneur en $WO_2 > 0,5$ %), et une concentration trop élevée (> 50 %) augmente les coûts (environ 0,5 USD/m³ pour l'oxygène). Le débit de gaz est contrôlé à 0,2-1 L/min, trop grand (> 5 L/min) entraînera une surpression dans le four ($> 0,1$ MPa) et trop petit ($< 0,1$ L/min) provoquera une atmosphère inégale. Le taux de fuite de l'étanchéité du four doit être $< 0,005$ L/min pour garantir que le taux d'utilisation de l'oxygène est > 95 %. La température de frittage est de 500 à 600 °C, l'écart est de ± 5 °C et une température trop grande (± 10 °C) entraînera une forme cristalline inégale. La pression de refoulement doit être de 0,01 à 0,05 MPa pour éviter la contamination des produits de refoulement des gaz d'échappement (résidus de $NH_3 < 10$ ppm). La densité de charge du corps vert < 1 kg/L, et trop élevée (> 2 kg/L) entravera la diffusion du gaz (rendement < 90 %). Le matériau du chemin du gaz doit être résistant à la corrosion pour assurer une stabilité à long terme.

Les avantages des fours à atmosphère sont un contrôle précis de l'atmosphère (écart de concentration en oxygène < 5 %), la prise en charge d'une variété de processus (air, oxygène pur, protection contre l'azote) et garantissent la pureté de l' OF_3 ($> 99,95$ %) et la stabilité de la forme cristalline (rapport monoclinique > 95 %). L'équipement est très adaptable, avec des fours à chambre adaptés aux laboratoires (0,1 à 10 kg/lot) et des fours continus pour la production de masse (> 500 kg/h). Le traitement des gaz d'échappement est très efficace (émission de $NH_3 < 5$ mg/m³) et répond aux normes environnementales (GB 16297-1996). Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (500 à 1000 kWh/t) et un entretien complexe du système d'étanchéité (les joints toriques sont remplacés tous les 6 mois, ce qui coûte environ 50 \$ par anneau). La corrosion à haute température peut entraîner le vieillissement du four (durée de vie de la fibre d'alumine < 2 ans, coût environ 1000 \$/m³). L'uniformité de l'atmosphère dépend de la conception du circuit de gaz, et les fours complexes (fours rotatifs) nécessitent plusieurs prises d'air (coût d'environ 500 \$/point). Dans la production de trioxyde de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tungstène jaune, le four à atmosphère assure un environnement de réaction stable et soutient de manière fiable la haute qualité de WO_3 (surface spécifique 10–20 m^2/g).

7.1.4.2 Systèmes d'alimentation en gaz

Le système d'alimentation en gaz est l'équipement de support du four à atmosphère, qui est chargé de fournir des gaz réactionnels purs (tels que l'oxygène, l'air, l'azote) et d'ajuster avec précision leur débit, leur pression et leur composition pour créer une atmosphère oxydante stable pour la production de trioxyde de tungstène jaune. Les performances du système ont un impact direct sur l'efficacité de réaction (rendement >95 %) et la masse WO_3 (oxyde de faible valence <0,1 %).

Le principe de fonctionnement du système d'approvisionnement en gaz est basé sur le stockage, la purification et la distribution du gaz. Le système se compose d'une source de gaz (bouteille d'oxygène, pureté > 99,99 %, pression 10-15 MPa), d'un réducteur de pression (pression de sortie 0,1-0,5 MPa, précision $\pm 0,01$ MPa), d'un régulateur de débit massique (MFC, précision ± 1 %), d'un tube (acier inoxydable 304, 4-10 mm de diamètre intérieur) et d'un filtre (taille des pores 0,01 μm , taux d'enlèvement > 99,9 %). Une fois l'oxygène ou l'air dépressurisé par le réducteur de pression, les impuretés sont éliminées à travers un filtre (humidité < 10 ppm, teneur en huile < 0,01 ppm) et introduites dans la chambre du four par un débit régulé MFC (0,1 à 10 L/min). Le système est équipé d'un capteur de pression (précision $\pm 0,5$ kPa) et d'un analyseur d'oxygène (plage de 0 à 100 %, précision $\pm 0,1$ %) pour surveiller l'atmosphère du four (concentration d'oxygène de 20 à 30 %) en temps réel. Pour des raisons de sécurité, le système se compose d'une soupape de surpression (pression de déclenchement >0,6 MPa) et d'une soupape d'arrêt d'urgence (temps de réponse < 0,1 seconde).

Le processus commence par une inspection au gaz. Une bouteille d'oxygène ou un compresseur d'air (pression > 5 MPa) est connecté au système et l'étanchéité à l'air de la canalisation est vérifiée (taux de fuite d'air < 0,001 L/min). Démarrez le filtre (cycle de remplacement de 3 à 6 mois) pour garantir la pureté du gaz (N_2 , CO_2 < 5 ppm). Le débit MFC (0,2 à 1 L/min) a été réglé, ajusté en fonction du volume du four (0,01 à 1 m^3), et l'azote gazeux initial (1 à 2 L/min, 5 min) a été utilisé pour déplacer l'air (concentration d'oxygène < 1 %). Après avoir chauffé à 100-200 °C, passez à l'air ou à l'oxygène (concentration d'oxygène 20-30 %), surveillé par un analyseur d'oxygène (fréquence d'échantillonnage 1 Hz). Au cours de la réaction, la pression a été maintenue entre 0,01 et 0,05 MPa avec un écart de débit de ± 5 %. Les gaz d'échappement sont exportés par l'orifice d'échappement, et le système enregistre les données de débit et de concentration (stockées > 1 mois). À la fin de la réaction, de l'azote gazeux (0,5 L/min) est utilisé pour refroidir afin d'éviter une oxydation excessive. Entretien régulier de l'équipement (tous les 6 mois, coût environ 200\$), remplacement des filtres et joints (silicone, durée de vie < 1 an).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle pour le contrôle de l'atmosphère. Les débits d'oxygène sont de 0,2 à 1 L/min, trop élevés (>5 L/min) augmentent les coûts (environ 0,5 USD/ m^3) et trop faibles (<0,1 L/min) entraînent une oxydation insuffisante (teneur en WO_2 > 0,5 %). La précision du MFC doit être de ± 1 %, et un écart de ± 5 % entraînera des fluctuations atmosphériques (écart de concentration en oxygène > 10 %). La pureté du gaz > de 99,99 %, les impuretés (H_2O , CO_2 > 10 ppm) peuvent contaminer le produit (C < 50 ppm). La pression de la canalisation est réglée entre 0,1 et 0,5 MPa, une pression trop

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

élevée (>1 MPa) provoque des fuites (>0,01 L/min), une pression trop faible (<0,05 MPa) affecte la stabilité de l'écoulement (<90 %). Le temps de réponse de l'analyseur d'oxygène est de <1 seconde, assurant un retour d'information en temps réel (erreur < 0,1 %). La taille des pores du filtre < 0,01 µm empêche l'encrassement des particules du MFC (erreur de débit >5 %). Le matériau du circuit d'air doit être résistant à la corrosion (304SS, taux de corrosion <0,005 mm/an) pour assurer une durée de vie de > 10 ans.

Les avantages du système d'alimentation en gaz sont un contrôle précis (écart de débit de ± 1 %, écart de concentration en oxygène de <5 %), la prise en charge d'une large gamme de gaz (O₂, N₂, air), la pureté de l'O₂ (>99,95 %) et la forme cristalline (rapport monoclinique >95 %). Le système est d'une grande fiabilité (MTBF > 50 000 heures) et d'un fonctionnement simple (degré d'automatisation > 90 %). Le coût est modéré (environ 1 000 à 5 000 \$/plateau) et l'entretien est faible (environ 200 \$ par an). Cependant, ses inconvénients incluent le coût élevé de la consommation de gaz (environ 0,5 \$/m³ pour l'oxygène et 0,2 \$/m³ pour l'azote). Les filtres et les MFC doivent être remplacés régulièrement (tous les 3 à 6 mois, au coût d'environ 100 \$ l'unité). Le type de four complexe (continu) nécessite plusieurs chemins de gaz (>5 circuits, le coût est d'environ 500 dollars américains/circuit), ce qui augmente l'investissement. Dans la production de trioxyde de tungstène jaune, le système d'alimentation en gaz fournit une source de gaz stable pour le four atmosphérique, assurant une efficacité de réaction élevée et une qualité de produit (rendement > 95 %).

7.1.5 Équipement de refroidissement

Les équipements de refroidissement dans la production de tungstène sont utilisés pour réduire en toute sécurité le produit WO₃ à haute température (500-700 °C) à température ambiante (<40 °C) après frittage par réaction en phase solide à haute température afin d'éviter les défauts cristallins, la fissuration sous contrainte thermique ou l'oxydation excessive, et pour garantir la qualité du produit (pureté >99,9 %, monoclinique polymorphe ou orthogonale). Le processus de refroidissement nécessite une cadence contrôlée (2–10°C/min) et ambiante (concentration en oxygène <30 %) pour maintenir la stabilité physico-chimique de WO₃ (surface spécifique 5–20 m²/g). L'équipement doit avoir une capacité de refroidissement stable, une faible consommation d'énergie (<100 kWh/t) et une fiabilité élevée (> 5000 heures de fonctionnement continu) tout en évitant la contamination par des impuretés (Fe, C < 20 ppm). L'équipement de refroidissement principal comprend un dispositif de refroidissement naturel et un équipement de refroidissement forcé, le premier utilise l'environnement pour dissiper la chaleur et convient à la production de petits lots (<10 kg / lot) ; Ce dernier est adapté à la production de masse continue (> 100 kg/h) au moyen d'un échange thermique actif. Voici une analyse détaillée du rôle, de la structure, des points de fonctionnement et des caractéristiques techniques des deux types d'équipements dans la production de trioxyde de tungstène jaune.

7.1.5.1 Dispositifs de refroidissement naturel

Les unités de refroidissement naturel dans la production de tungstène s'appuient sur la dissipation de la chaleur de l'air ambiant ou du four pour refroidir lentement le produit WO₃ à haute température et sont largement utilisées dans la production en laboratoire et en petits lots (0,1 à 10 kg/lot). Sa conception

simple, qui ne nécessite pas d'énergie supplémentaire, est adaptée aux scénarios avec de faibles exigences de vitesse de refroidissement (2 à 5 °C/min) afin de garantir l'intégrité du corps vert et la stabilité de la forme cristalline.

Les unités de refroidissement naturel sont généralement intégrées dans des fours à haute température (par exemple, des fours à moufle, modèle SX2-10-12) sans qu'il soit nécessaire de disposer d'un équipement séparé. La structure se compose d'un corps de four (coque en acier laminé à froid à double paroi, épaisseur 5-10 mm, résistance à la température >200°C), d'une chambre de four (fibre d'alumine, conductivité thermique < 0,2 W/m·K, résistance à la température >1200°C), d'un creuset (alumine, pureté > 99,5 %, conductivité thermique 20 W/m·K) et d'un orifice d'échappement (acier inoxydable 316L, diamètre intérieur 10-50 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur le transfert de la chaleur de l'OMM haute température (500-700 °C) vers l'environnement (20-30 °C) à travers le creuset et le four. Après le frittage, l'élément chauffant (tige de silicium-carbone, puissance 5-20 kW) est éteint et le corps WO₃ (densité 2,5-3,5 g/cm³, masse 0,1-10 kg) est refroidi dans le creuset par convection naturelle (vitesse de l'air 0,1-0,5 m/s) et dissipation thermique radiative. La paroi intérieure de la chambre du four est recouverte de ZrO₂ (épaisseur 0,5 à 1 mm, résistance à la température > 1000°C) pour réduire la contamination métallique. La vitesse de refroidissement est déterminée par la chaleur de la chambre du four et est généralement de 2 à 5 °C/min et prend 4 à 8 heures pour descendre à <40 °C.

Le processus d'opération commence avec la fin du frittage. Une fois que le four à haute température a terminé le frittage WO₃ (500-600°C, maintien pendant 2 à 4 heures), la puissance de chauffage est coupée et la chambre du four est maintenue étanche (taux de fuite d'air <0,005 L/min) pour éviter la contamination par l'humidité externe (humidité relative <80 %) ou la poussière (concentration <5 mg/m³). Le corps vert (diamètre 10–50 mm, épaisseur 3–10 mm) est placé uniformément dans le creuset avec une densité de charge de < 1 kg/L pour assurer la circulation de l'air (coefficient de convection 5–10 W/m²·K). L'orifice d'échappement est légèrement ouvert (ouverture de 10 à 20 %), la légère pression positive (0,01 à 0,02 MPa) est maintenue et le NH₃ ou H₂O résiduel (concentration < 10 ppm) est évacué. Pendant le refroidissement, la porte du four est fermée et la température ambiante est contrôlée à 20-30 °C (fluctuant <±5 °C) pour éviter la fissuration du corps vert due à un refroidissement trop rapide (>10 °C/min) (taux de rebut <2 %). Après refroidissement à <40 °C, la porte du four a été ouverte, l'O₃ a été collecté et la forme cristalline (monoclinique, espacement des plans de 0,38 nm), la taille des particules (D50 = 1 à 5 µm) et la pureté (>99,9 %) ont été détectées par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB) et plasma à couplage inductif (ICP-MS). Le produit non qualifié (taux de fissuration >5 %) est renvoyé au meulage et au frittage.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'effet de refroidissement. La vitesse de refroidissement doit être de 2 à 5 °C/min, et une vitesse trop rapide (>10 °C/min) entraînera des contraintes thermiques (résistance à la compression <5 MPa) et des fissures (>5 %). Trop lent (<1 °C/min) pour prolonger le cycle (>12 heures) réduit l'efficacité (<80 %). L'épaisseur de la couche d'isolation du four est de >50 mm et la conductivité thermique est de < 0,2 W/m·K, assurant une perte de chaleur de <10 %. L'épaisseur de charge du corps vert < 50 mm, et la surépaisseur (>100 mm) conduira à l'hystérésis de refroidissement central (écart de température > 20°C) et affectera l'homogénéité de la forme cristalline (rapport monoclinique <90 %). L'humidité ambiante < 80 %, trop élevée (>90 %) peut provoquer une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

hygroscopicité WO_3 (teneur en humidité > 0,5 % en poids). La pression d'échappement était de 0,01 à 0,02 MPa, une dissipation thermique accélérée trop élevée (>0,05 MPa) (taux > 10 °C/min), une faible dépression (<0,005 MPa) entraînait une rétention des gaz d'échappement (NH_3 >20 ppm). Le matériau du creuset doit être d'une grande pureté (Al_2O_3 >99,5 %) et éviter les impuretés.

Les avantages des unités de refroidissement naturel sont une consommation d'énergie nulle (≈ 0 kWh/t) et de faibles coûts d'exploitation (entretien < 100 \$/an). Faible investissement (500 \$ supplémentaires < coût d'intégration dans un four à haute température) pour les petits lots (0,1 à 10 kg/lot). Refroidissement doux, intégrité de >98 % du corps vert, forme cristalline stable (rapport monoclinique >95 %), répond aux besoins du catalyseur (surface spécifique 10-20 m²/g) et de la matière première en poudre de tungstène (pureté >99,9 %). Cependant, ses inconvénients comprennent un long temps de refroidissement (4 à 8 heures) et une inadaptation à une production rapide (efficacité < 50 kg/h). La vitesse de refroidissement est difficile à contrôler avec précision (écart ± 2 °C/min) et dépend des conditions environnementales (taux de fissuration >5 % en cas de variation de température $\geq \pm 5$ °C). Les grands fours (>0,5 m³) sont refroidis de manière inégale (différence de température > 20 °C), ce qui affecte la consistance (écart de taille des particules >20 %). Dans la production de tungstène, les unités de refroidissement naturel prennent en charge les processus à petite échelle avec un faible coût et une grande fiabilité.

7.1.5.2 Équipement de refroidissement forcé

Les équipements de refroidissement forcé dans la production de tungstène réduisent rapidement la température des produits WO_3 grâce à un transfert de chaleur actif (par exemple, refroidissement par air, refroidissement par eau) et conviennent à la production continue à moyenne et grande échelle (100 kg/h à 10 t/h). Sa conception se concentre sur une dissipation efficace de la chaleur et des vitesses contrôlables (5-10°C/min) pour garantir la qualité des cristaux (pureté >99,95 %) et l'efficacité de la production.

L'équipement de refroidissement forcé est généralement un système autonome ou un module complémentaire à un four à haute température, y compris un échangeur de chaleur refroidi à l'air et un four à chemise refroidi à l'eau. Le système refroidi à l'air purge le corps avec de l'air entraîné par un ventilateur (débit de 1 à 5 m/s) et l'unité refroidie à l'eau absorbe la chaleur par l'eau en circulation (5 à 20 °C). Si l'on prend l'exemple de l'échangeur de chaleur refroidi par air (modèle FC-500), sa structure comprend une chambre de refroidissement (acier inoxydable 304, résistance à la température > 800°C), un ventilateur (puissance 5-20 kW, volume d'air 1000-5000 m³/h), un tube d'échangeur de chaleur (cuivre, conductivité thermique > 300 W/m·K), un filtre (taille des pores 0,1 mm, taux d'enlèvement >99 %) et une vanne de régulation (précision ± 5 %). Le principe de fonctionnement est basé sur la convection forcée, où le corps WO_3 (500–700°C) est chauffé par l'air dans une chambre de refroidissement (coefficient de convection 50–200 W/m²·K), de 30 à 60 minutes pour refroidir à <40 °C. Le four à chemise refroidi à l'eau (modèle WC-1000) est doté d'un tube refroidi à l'eau (diamètre intérieur 10-20 mm, débit 1-10 m³/h) encastré dans la paroi extérieure de la chambre du four et d'une capacité calorifique de l'eau (4,18 kJ/kg·K) Absorber la chaleur à une vitesse de refroidissement de 5 à 15 °C/min.

Le processus commence par un transfert post-frittage. Le corps WO_3 (500–600 °C, 10–1000 kg) est

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

déplacé vers la chambre de refroidissement via une bande transporteuse (température > 800°C, vitesse 0,1–0,5 m/min) avec une densité de charge de < 1 kg/L. L'installation refroidie à l'air démarre le ventilateur (1000–3000 m³/h) et l'air est purgé à travers un filtre (taux d'élimination >99 %), avec un taux de refroidissement de 5–10°C/min. Le capteur de température (thermocouple de type K, précision ± 1°C), la surveillance en temps réel (1 Hz), l'API (Siemens S7-1200, réponse <0,1 seconde) pour ajuster le volume d'air (erreur <±5 %). L'installation refroidie à l'eau démarre la pompe (1 à 5 kW) avec une température de l'eau de 5 à 15 °C, un débit de 2 à 5 m³/h et une pression de chemise de 0,1 à 0,3 MPa. Après refroidissement à <40°C, le corps vert est collecté et le taux de fissuration (<2 %) et la dureté (résistance à la compression > 5 MPa) sont vérifiés. Le produit a été détecté par DRX, MEB et ICP-MS pour la forme cristalline (monoclinique, espacement des plans 0,38 nm), la taille des particules (D50 = 1 à 5 µm) et la pureté (>99,95 %). Les gaz d'échappement (NH₃<5 ppm) sont évacués à travers un dépoussiéreur (efficacité de >99 %) et des tests d'eau recyclée (pH 6-8) pour éviter la corrosion (durée de vie du tuyau > 5 ans).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'effet de refroidissement. La vitesse de refroidissement est de 5 à 10 °C/min, trop rapide (>15 °C/min) entraîne des fissures (>5 %), trop lentes (<3 °C/min) et un faible rendement (<100 kg/h). Le volume d'air est de 1000 à 3000 m³/h, trop grand (>5000 m³/h), à forte consommation d'énergie (>100 kWh/t), trop petit (<500 m³/h) et à refroidissement irrégulier (différence de température > 20°C). Le débit de refroidissement par eau est de 2 à 5 m³/h, les vibrations du tuyau sont trop élevées (>10 m³/h) (amplitude >1 mm) et la dissipation thermique est insuffisante (<1 m³/h) (débit <5°C/min). La température de l'air ou de l'eau est de 5 à 20 °C, trop élevée (>30 °C) et l'efficacité de l'échange de chaleur est faible (<50 %). L'étanchéité de la chambre de refroidissement nécessite un taux de fuite d'air de <0,01 L/min pour éviter la contamination par l'humidité (>80 %) ou la poussière (>5 mg/m³). La propreté du tube de l'échangeur de chaleur est < 0,5 µm pour éviter l'accumulation de poussière (>0,1 g/cm²). Précision de l'automate ± 1°C pour assurer la cohérence (écart < 10°C).

Les avantages des installations de refroidissement forcé sont leur vitesse élevée (30 à 60 minutes), leur aptitude à la production continue (100 kg/h–10 t/h) et leur rendement élevé (>95 %). Le taux est contrôlable (5-15°C/min, écart <±1°C/min), le taux d'intégrité du corps vert est de >98 % et la forme cristalline est stable (rapport monoclinique >95 %). Il prend en charge de grandes capacités (10 à 1000 kg/lot) pour répondre aux besoins des catalyseurs (surface spécifique 10 à 20 m²/g) et des matières premières en poudre de tungstène (pureté > 99,95 %). Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (50 à 100 kWh/t refroidi à l'air, 20 à 50 kWh/t refroidi à l'eau) et des coûts d'exploitation de 10 à 20 \$/t. L'investissement est important (1 à 50 000 dollars américains/unité pour le refroidissement par air, 2 à 100 000 dollars américains/unité pour le refroidissement par eau) et la maintenance est complexe (le roulement du ventilateur est remplacé tous les 6 mois et le coût est de 200 dollars américains/unité). Le refroidissement par eau doit être une protection contre la corrosion (304SS, coût 1000 USD/m), et le traitement des eaux usées coûte environ 5 USD/m³. L'équipement de refroidissement forcé prend en charge le processus de production de masse avec une efficacité et une précision élevées, garantissant la qualité WO₃.

7.1.6 Équipement de post-traitement

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'équipement de post-traitement dans la production de trioxyde de tungstène jaune est utilisé pour affiner les produits WO_3 après frittage par réaction en phase solide à haute température afin de répondre à des exigences spécifiques en matière de taille, d'uniformité et de pureté des particules (pureté >99,9 %, $D_{50} = 1$ à $10 \mu m$). L'objectif du processus de post-traitement est d'affiner, de disperser et de trier le produit vert ou en vrac WO_3 refroidi afin de s'assurer qu'il est adapté aux applications en aval telles que les catalyseurs (surface spécifique 10 à $20 m^2/g$), les matières premières en poudre de tungstène (pureté > 99,95 %) ou les matériaux optoélectroniques (écart de taille des particules < 20 %). L'équipement devait être très efficace (> 95 %), peu contaminé (Fe, C<20 ppm) et stable (5 000 heures de fonctionnement continu) tout en contrôlant la poussière (concentration < $5 mg/m^3$) pour répondre aux normes environnementales. L'équipement de post-traitement se compose principalement d'un équipement de broyage, qui affine le WO_3 à la taille de particule cible, et d'un équipement de criblage, qui assure une distribution granulométrique uniforme. Ce qui suit est une analyse détaillée de la fonction, de la structure, des points de fonctionnement et des caractéristiques techniques des équipements de broyage et de criblage dans la production de trioxyde de tungstène jaune, combinée à des données professionnelles et à des applications industrielles.

7.1.6.1 Équipement de broyage

L'équipement de broyage dans la production de tungstène est utilisé pour affiner davantage le corps vert WO_3 refroidi ou les particules grossières (taille des particules 0,1 à 10 mm) à l'échelle du micron ($D_{50} = 1$ à $10 \mu m$) afin d'améliorer la surface spécifique et la dispersion pour répondre aux exigences de taille des particules des catalyseurs, des matériaux optoélectroniques ou de la production de poudre de tungstène. L'équipement de broyage doit assurer une faible contamination par les impuretés (Fe<20 ppm) et une agglomération contrôlée (dispersion > 90 %).

L'équipement de broyage utilise principalement des broyeurs à boulets planétaires, des broyeurs à jet ou des broyeurs vibrants, dont les broyeurs à boulets planétaires sont largement utilisés dans la production de trioxyde de tungstène jaune en raison de leur grande précision et flexibilité, et conviennent aux petits et moyens lots (0,1 à 100 kg/lot). Dans le cas du broyeur planétaire à boulets (modèle QM-3SP4), la structure se compose d'un réservoir de broyage (zircone, volume 0,5 à 5 L, pureté >99,5 %), de billes de broyage (zircone, diamètre 3 à 10 mm, dureté HRC 85 à 90), d'un disque principal (acier inoxydable, vitesse de rotation de 150 à 300 tr/min) et d'un moteur d'entraînement (puissance 1 à 5 kW). Le principe de fonctionnement est basé sur la force centrifuge (10-20 g) générée par la rotation de la cuve de broyage (300-600 tr/min) et la révolution, et les particules WO_3 sont raffinées sous l'impact de la bille de broyage, du cisaillement et du frottement. La paroi intérieure du bol de broyage et la bille de broyage sont en zircone pour réduire la contamination métallique (Fe, Zr<10 ppm). Le broyage à sec peut être effectué ou par voie humide (le milieu est l'éthanol ou l'eau déminéralisée, rapport solide-liquide 1:1-1:2), et le broyage humide est plus adapté au trioxyde de tungstène jaune pour réduire l'agglomération (dispersion des particules > 95 %).

Le processus commence par la préparation des matières premières. Le corps WO_3 refroidi (fritté à 500–600°C, densité 2,5–3,5 g/cm³) est prétraité avec une teneur en humidité de <1 % par concassage primaire

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(concasseur à mâchoires, sortie $D_{50}=0,1-1$ mm) pour éviter le collage. L' O_3 a été chargé dans le bocal du broyeur avec un rapport granules/matériaux de 10:1-15:1, et de l'éthanol (pureté >99,5 %, rapport solide-liquide 1:1,5) a été ajouté comme fluide de broyage humide, et le taux de remplissage du bocal de broyage était de 30 à 50 %. Le broyeur à boulets est réglé pour tourner à 400-600 tr/min et broie pendant 4 à 8 heures, en fonction de la taille des particules cible ($D_{50} = 1-5$ μ m). Après le broyage, la boue est séparée par filtration sous vide (taille des pores de 0,1 μ m) ou centrifugation (4000 tr/min), et les solides sont séchés à 80-100°C pendant 6 à 12 heures pour obtenir des poudres de taille micrométrique. La distribution granulométrique ($D_{90}<10$ μ m) et la morphologie (taux d'agglomération <5 %) ont été détectées par l'analyseur de taille de particules laser (précision ± 1 %) et le MEB de la poudre séchée. Le processus de broyage doit être équipé d'un système de refroidissement (refroidissement par eau, température < 50°C) pour éviter la surchauffe (>100°C) et les changements de forme cristalline (rapport monoclinique < 90 %). Les déchets liquides (éthanol) sont récupérés et distillés (taux de récupération >90 %), et les poussières sont contrôlées par un filtre à manches (efficacité > 99 %) (émission < 5 mg/m³).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour les résultats de broyage. Le diamètre de la bille est de 3 à 10 mm, ce qui est trop grand (>15 mm), ce qui entraîne un raffinement insuffisant ($D_{50}>10$ μ m) et trop petit (<2 mm) et un faible rendement (temps de broyage > 12 heures). Le rapport granulé/granulé est de 10:1 à 15:1, trop élevé (>20:1) augmente l'usure ($ZrO_2<0,01$ % en poids) et trop faible (<5:1) prolonge le temps de cycle (>12 heures). La vitesse de rotation est de 400 à 600 tr/min, trop élevée (>800 tr/min), provoque des vibrations (amplitude >2 mm) et une génération de chaleur, trop faible (<300 tr/min) et faible rendement (<70 %). L'éthanol en moulin humide réduit l'agglomération (dispersion >95 %), mais est coûteux (2 \$/L) ; Les moulins à eau doivent avoir un pH de 6 à 8 pour éviter la dissolution des WO_3 (perte >1 %). Le temps de broyage est de 4 à 8 heures, trop long (> 12 heures) introduit des impuretés ($Zr<20$ ppm) et trop court (<2 heures) avec une taille de particule inégale ($D_{90}>20$ μ m). Le matériau du bol de broyage doit être résistant à l'usure (ZrO_2 , taux d'abrasion <0,005 g/h) et garantir la pureté (> 99,9 %).

Les avantages de l'équipement de broyage sont le contrôle précis de la taille des particules ($D_{50}=1-10$ μ m, l'écart <15 %), une grande uniformité ($D_{90}/D_{10}<3$) et le besoin de catalyseurs (surface spécifique >15 m²/g) et de matériaux optoélectroniques (écart granulométrique <20 %). L'équipement est flexible, avec des broyeurs planétaires à boulets pour les petits lots (0,1 à 100 kg/lot) et des broyeurs à jet pour la production de masse (> 500 kg/h). Fonctionnement stable (taux de défaillance <1 %), maintenance simple (coût annuel d'environ 1000 dollars US/unité). Cependant, les inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (100 à 200 kWh/t) et un séchage (50 kWh/t) pour le broyage humide. L'abrasion peut introduire des impuretés (Zr, Fe<20 ppm) et nécessiter une séparation magnétique (champ magnétique > 1,5 T) ou un décapage (0,05 mol/L HNO_3). Son long temps de broyage (4 à 8 heures) le rend inadapté à une production rapide. Le bruit (70-90 dB) doit être insonorisé (<55 dB). L'équipement de broyage fournit un raffinement efficace pour le post-traitement du trioxyde de tungstène jaune, garantissant la qualité du produit (rendement > 95 %).

7.1.6.2 Équipement de dépistage

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'équipement de criblage dans la production de tungstène est utilisé pour trier la poudre d' WO_3 broyée par taille de particule, pour éliminer les particules surdimensionnées ou ultrafines et pour assurer une distribution granulométrique uniforme ($D_{50} = 1$ à $10 \mu\text{m}$, $D_{90} < 15 \mu\text{m}$) afin de répondre aux spécifications des applications en aval (par exemple, poudre de tungstène, catalyseurs). L'installation de criblage doit avoir un débit élevé ($> 100 \text{ kg/h}$) et une faible contamination ($\text{Fe} < 10 \text{ ppm}$).

L'équipement de criblage utilise principalement des tamis vibrants ou des tamis à ultrasons, qui sont largement utilisés dans la production de trioxyde de tungstène jaune en raison de leur rendement élevé et de leur rentabilité, et conviennent aux moyennes et grandes échelles ($100 \text{ kg/h} - 1 \text{ t/h}$). Dans le cas d'un tamis vibrant (modèle ZS-1000), la structure se compose d'un cadre de crible (acier inoxydable 304, diamètre $0,5$ à 2 m), d'un tamis (nylon ou acier inoxydable, ouverture 5 à 20 m), d'un moteur vibrant (puissance $0,5$ à 2 kW , fréquence 20 à 50 Hz) et d'une sortie (angle d'inclinaison 10 à 30°). Le principe de fonctionnement est basé sur un moteur entraînant les vibrations du cadre de l'écran (amplitude de 2 à 5 mm), la poudre WO_3 est superposée sur l'écran, les particules plus petites que la taille des pores passent à travers et les grosses particules sont piégées. L'écran est en acier inoxydable (316L, résistant à la corrosion) ou en nylon (coefficient de frottement $< 0,2$) pour éviter la contamination métallique ($\text{Fe} < 10 \text{ ppm}$). Les tamis multicouches (2 à 4 couches) permettent une classification à plusieurs niveaux, par exemple $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$.

Le processus commence par la préparation de la poudre. La poudre WO_3 moulue ($D_{50} = 1$ à $10 \mu\text{m}$, teneur en humidité $< 0,5 \%$) est introduite uniformément dans le cadre du tamis par un alimentateur à vis (vitesse $0,1$ à $0,5 \text{ t/h}$) d'une épaisseur de chargement de $< 50 \text{ mm}$. Le tamis vibrant est réglé à une fréquence de 30 à 40 Hz , à une amplitude de 3 à 4 mm et à un temps de criblage de 5 à 10 minutes/lot. Après le criblage, la bonne poudre ($D_{50} = 1$ à $5 \mu\text{m}$) est collectée par la sortie inférieure, les particules surdimensionnées ($> 20 \mu\text{m}$) sont renvoyées de la décharge supérieure pour le broyage, et les particules ultrafines ($< 0,5 \mu\text{m}$) sont traitées séparément (par exemple, photocatalyseur). Le processus de criblage doit être équipé d'un système de dépoussiérage (filtre à manches, volume d'air $500-2000 \text{ m}^3/\text{h}$) pour contrôler les poussières (émission $< 5 \text{ mg/m}^3$, perte $< 0,5 \%$). L'écran est nettoyé régulièrement (ultrasons, fréquence 40 kHz , 5 min) pour éliminer le colmatage (porosité $> 90 \%$). La distribution ($D_{90} < 15 \mu\text{m}$) et la morphologie (agglomération $< 5 \%$) ont été détectées par un analyseur de taille de particules laser et un MEB. Les poudres défectueuses (écart $> 20 \%$) sont recriblées ou broyées.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour les résultats du dépistage. La taille des pores du maillage est de 5 à $20 \mu\text{m}$, trop grande ($> 50 \mu\text{m}$) entraîne un mélange grossier de particules ($> 5 \%$), et trop petite ($< 2 \mu\text{m}$) réduit le flux ($< 50 \text{ kg/h}$). Fréquence de vibration $30-40 \text{ Hz}$, trop élevée ($> 60 \text{ Hz}$) augmente le bruit ($> 100 \text{ dB}$) et l'usure de l'écran (durée de vie < 6 mois), trop faible ($< 20 \text{ Hz}$) et faible rendement ($< 70 \%$). L'amplitude est de 3 à 4 mm , trop grande ($> 6 \text{ mm}$) entraîne des projections de poudre (perte de $> 1 \%$), et un tamisage incomplet trop petit ($< 2 \text{ mm}$) (résiduel $> 10 \%$). L'épaisseur de charge $< 50 \text{ mm}$, et la surépaisseur ($> 100 \text{ mm}$) obstrue l'écran (flux $< 80 \%$). Le matériau de l'écran doit être résistant à l'abrasion (316L, taux d'usure $< 0,01 \text{ mm/an}$) et garantir la pureté ($\text{Fe} < 10 \text{ ppm}$). La vitesse d'avance était de $0,1$ à $0,5 \text{ t/h}$, et une vitesse trop rapide ($> 1 \text{ t/h}$) entraînait un calibrage imprécis (écart $> 20 \%$). L'efficacité du dépoussiérage $> 99 \%$ et le débit est garanti à $< 5 \text{ mg/m}^3$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les avantages de l'équipement de criblage sont un calibrage précis (écart D50 <10 %) et un débit élevé (100 kg/h-1 t/h) pour les catalyseurs (D50 = 1 à 5 µm) et la poudre de tungstène (D50 = 5 à 10 µm). L'équipement est simple (investissement de 0,5 à 20 000 dollars américains/unité) et le coût de maintenance est faible (environ 500 dollars américains par an). L'écran multicouche prend en charge plusieurs spécifications (2 à 4 niveaux) et est très adaptable. Cependant, les inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (10 à 20 kWh/t) et le colmatage du tamis (nettoyage tous les 1 à 3 mois, coûtant 50 \$/temps). L'abrasion à l'état de traces peut introduire des impuretés (Fe<10 ppm) et nécessiter une séparation magnétique (champ magnétique > 1 T). Le bruit (80 à 100 dB) doit être insonorisé (<55 dB). L'équipement de criblage assure l'uniformité de la taille des particules WO₃ et assure un post-traitement de haute qualité.

7.2 L'équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode sol-gel

Lorsque le **jaune de tungstène** (WO₃) est préparé par la méthode sol-gel, l'équipement de base doit prendre en charge le mélange homogène, la gélification, le séchage et le traitement thermique de la solution précurseur pour générer des poudres WO₃ de haute pureté (>99,9 %), à l'échelle nanométrique (taille des particules de 20 à 200 nm) ou des films minces qui répondent aux exigences de la photocatalyse (efficacité de dégradation >85 %), des capteurs (limite de détection <1 ppm), et électrochrome (efficacité de coloration > 50 cm²/C) et d'autres exigences d'application. Le procédé sol-gel utilise du tungstate de sodium (Na₂WO₄) ou du chlorure de tungstène (WCl₆) comme précurseurs pour former WO₃ par dissolution, acidification, gélification et traitement thermique, et le processus nécessite une grande précision (écart de température <±1°C), une faible contamination (Fe<10 ppm) et une stabilité (fonctionnement continu > 5000 heures). L'équipement de base comprend l'équipement de mélange, l'équipement de chauffage, l'équipement de séchage et l'équipement de frittage, etc., cette section se concentre sur l'agitateur mécanique dans l'équipement de mélange, ainsi que sur le bain-marie et le four à température constante dans l'équipement de chauffage, et analyse en détail sa fonction, sa structure, ses points de fonctionnement et ses caractéristiques techniques, combinés à des données professionnelles et des applications industrielles.

7.2.1 Équipement de mélange

L'équipement d'agitation est utilisé pour mélanger des solutions de précurseurs (par exemple, une solution de Na₂WO₄ à une concentration de 0,05 à 0,2 mol/L), des acidifiants (par exemple, HCl, pH 1-3) et des solvants (eau ou éthanol) dans la préparation sol-gel de trioxyde de tungstène jaune afin d'assurer une dispersion uniforme des réactifs et de favoriser la formation de sols (taille des particules colloïdales de 10 à 50 nm). L'équipement doit fournir un cisaillement stable (100-1000 tr/min), une résistance à la corrosion (HCl, pH<2) et une faible contamination (Fe, C<10 ppm) pour éviter que les impuretés n'affectent la pureté de l'HO₃ (>99,9 %). Les agitateurs mécaniques sont les agitateurs les plus couramment utilisés dans la méthode sol-gel en raison de leur mélange efficace et de leur flexibilité de processus.

7.2.1.1 Agitateurs mécaniques

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'agitateur mécanique fait tourner la palette à travers un moteur, fournissant un cisaillement et une turbulence à la solution précurseur, favorisant la diffusion du soluté et la formation uniforme de particules de sol (dispersion > 95 %). Il est largement utilisé dans la production de tungstène à petite échelle (0,1 à 10 L/lot) et pilote (10 à 100 L/lot) pour les processus de laboratoire et à petite et moyenne échelle.

L'agitateur mécanique (type JJ-1) se compose d'un moteur (puissance de 0,1 à 1 kW, 50 à 2000 tr/min), d'une pale d'agitation (PTFE ou acier inoxydable 316 L, longueur 50 à 300 mm), d'un arbre d'agitation (PTFE revêtu d'acier inoxydable, résistant à la corrosion) et d'un récipient de réaction (verre ou acier inoxydable, volume 0,5 à 100 L). Le principe de fonctionnement est basé sur le champ d'écoulement généré par la rotation de la pale (taux de cisaillement 10-100 s⁻¹), qui mélange rapidement Na₂WO₄ avec HCl pour générer un colloïde d'acide tungstique (H₂WO₄) : $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. La conception de la roue (par exemple, poussoir à trois pales de 20 à 100 mm de diamètre) assure la turbulence du fluide (nombre > 1000) et évite la surconcentration locale (écart de concentration > 10 %). Le PTFE (coefficient de frottement < 0,1) empêche la contamination par les métaux (Fe < 5 ppm) et est acide (pH 1–14) pour les environnements acidifiants (pH 1–3).

Le processus commence par la préparation de la solution. Le Na₂WO₄ (pureté >99,5 %) a été dissous dans de l'eau désionisée (conductivité <10 µS/cm, 0,05 à 0,2 mol/L), versé dans un récipient de réaction (en verre, résistant à la température >100 °C) et de l'éthanol (0 à 20 % en volume) a été ajouté pour ajuster la viscosité (<10 mPa·s). L'agitateur est équipé de pales en PTFE (propreté Ra < 0,5 µm), immergées aux 2/3 sous le niveau du liquide et réglées à 200-500 tr/min. Ajouter lentement le HCl goutte à goutte (6 mol/L, taux d'égouttement de 0,1 à 0,5 mL/min), contrôler le pH de 1 à 3 et remuer pendant 1 à 2 heures jusqu'à ce qu'un sol homogène (taille des particules colloïdales de 10 à 50 nm) se forme. Lors de l'agitation, le récipient est scellé (taux de fuite d'air < 0,01 L/min) pour éviter la volatilisation (perte d'éthanol < 1 %). Le sol est transféré dans le processus de gélification ou d'enrobage, et l'agitateur est nettoyé avec de l'eau désionisée et de l'éthanol (résiduel < 1 mg/cm²). Le procédé doit être équipé d'un système de ventilation (200–500 m³/h) pour contrôler le brouillard acide (HCl < 1 mg/m³). Le produit a été détecté par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) pour détecter la taille et la stabilité des particules colloïdales (taux de précipitation < 5 %).

L'optimisation des paramètres critiques est essentielle à la qualité du sol. À 200-500 tr/min, une vitesse trop élevée (>1000 tr/min) entraîne des bulles (volume > 5 %) et une rupture colloïdale (écart de taille des particules > 20 %), une vitesse trop faible (< 100 tr/min) et un mélange inégal (écart de concentration > 15 %). Le diamètre de la pale s'adapte à celui de la cuve (diamètre de la cuve de 1/3 à 1/2), une pale trop grande (> 2/3) augmente la consommation d'énergie (> 0,5 kWh/L) et une pale trop petite (< 1/4) réduit l'efficacité (< 80 %). Le pH est contrôlé à 1–3, trop élevé (> 4) ne formera pas de H₂WO₄ (rendement < 70 %), et trop bas (< 1) produira des sous-produits instables (WO₂ > 0,5 %). La température de la solution est de 20 à 40 °C, trop élevée (> 60 °C) accélère la volatilisation (perte de solvant > 5 %), trop basse (< 10 °C) a une viscosité élevée (> 20 mPa·s). Le temps de mélange est de 1 à 2 heures, trop long (> 4 heures) augmente la consommation d'énergie (> 1 kWh/L), trop court (< 0,5 heure) et inégal des colloïdes (dispersion < 90 %). Le matériau de l'hélice doit être en PTFE ou 316L (taux de corrosion < 0,01 mm/an) pour garantir la pureté (Fe < 5 ppm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les avantages de l'agitateur mécanique sont un mélange homogène (dispersion > 95 %), une vitesse réglable (50-2000 tr/min) et une large gamme de précurseurs (Na_2WO_4 , WCl_6). L'équipement est simple (investissement 1000-5000 dollars US/unité), et le coût de maintenance est faible (environ 200 dollars US par an). Haute efficacité (>90 %) pour la production de petits lots (0,1 à 100 L/lot). Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (0,1 à 0,5 kWh/L) et une inadaptation aux très grandes capacités (>500 L). L'usure de l'hélice (durée de vie du PTFE < 1 an, coût 50 \$/pièce) peut introduire des traces d'impuretés ($C < 10$ ppm). Le brouillard acide doit être traité (coût environ 20 \$/m³). L'agitateur mécanique permet un mélange efficace pour la préparation du sol de wolfram jaune, assurant la qualité du colloïde (rendement > 95 %).

7.2.2 Équipement de chauffage

L'équipement de chauffage est utilisé pour contrôler la température de réaction de la solution (20-80 °C), pour favoriser la gélification et le séchage (60-150 °C) et pour générer de l' WO_3 (300-500 °C) par traitement thermique dans la préparation sol-gel du trioxyde de tungstène jaune. Le dispositif doit fournir un chauffage uniforme (écart $\leq \pm 1$ °C), une résistance à la corrosion (résistance au HCl, résistance à l'éthanol) et une grande stabilité (taux de défaillance < 1 %) pour assurer la formation de nanostructures WO_3 (taille des particules de 20 à 200 nm) et de cristaux (monoclinique avec bande interdite de 2,6 à 2,8 eV). Les bains-marie thermostatiques et les fours sont des équipements de chauffage couramment utilisés, le premier pour les étapes de solution et de gélification, et l'affiche pour le séchage et le traitement thermique préliminaire.

7.2.2.1 Bain-marie thermostatique

Le bain-marie thermostatique fournit un chauffage stable à basse température (20-80°C) pour la méthode sol-gel pour les réactions précurseurs et la gélification, favorisant une précipitation homogène des colloïdes H_2WO_4 (rendement >90 %). Il convient aux essais en laboratoire et à petite échelle (0,1 à 10 L/lot) et est connu pour sa grande précision et sa sécurité.

Le bain-marie thermostatique (modèle HH-4) se compose d'un évier (acier inoxydable 304, volume 5-50 L, résistant à la corrosion), d'un tube chauffant (nichrome, puissance 0,5-2 kW), d'un thermostat (PID, précision $\pm 0,5^\circ\text{C}$) et d'une pompe de circulation (débit 1-5 L/min). Le principe de fonctionnement est basé sur la capacité thermique élevée de l'eau (4,18 kJ/kg·K). La chaleur est transférée, le tube chauffant est chauffé à une valeur définie (20-80°C) et la pompe de circulation assure l'uniformité de la température de l'eau (écart $\leq \pm 0,5^\circ\text{C}$). Le récipient de réaction (bêcher en verre, 0,1 à 5 L) est placé dans un évier et la solution (p. ex., $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$, pH 1 à 3) est agitée à une température constante pour former un sol ou un gel. La paroi intérieure de l'évier est polie ($R_a < 0,5 \mu\text{m}$) pour réduire la contamination ($\text{Fe} < 5$ ppm). Les dispositifs de sécurité comprennent une protection contre la surchauffe (mise hors tension $> 85^\circ\text{C}$) et un capteur de niveau (alarme de niveau d'eau bas).

Le processus commence par la préparation de l'équipement. Le réservoir a été rempli d'eau désionisée (conductivité < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, taux de remplissage de 80 à 90 %), réglé à 40 à 60 °C (gélification optimale)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

et préchauffé pendant 10 à 20 minutes (écart $\leq \pm 0,5$ °C). Le récipient de réaction a été rempli d'une solution de précurseur (0,05 à 0,2 mol/L de Na_2WO_4) et placé dans un évier sous le niveau de l'eau (2 à 5 cm). La solution a été mélangée à l'aide d'un agitateur (200 à 500 tr/min), du HCl (0,1 à 0,5 mL/min) a été ajouté goutte à goutte à un pH de 1 à 3 et une température constante de 1 à 2 heures a été utilisée pour former un gel (viscosité > 100 mPa·s). Pendant la réaction, le thermostat est surveillé (1 Hz) et la pompe de circulation maintient le débit d'eau (débit 0,1–0,2 m/s). Le gel est transféré dans le processus de séchage et nettoyé dans le drain de l'évier (résidu < 1 mg/cm²). Le procédé nécessite une ventilation (volume d'air 200 m³/h) et un contrôle du brouillard acide ($\text{HCl} < 1$ mg/m³). DLS et UV-Vis ont été utilisés pour détecter la taille des particules (10-50 nm) et la transparence (> 90 %).

L'optimisation des paramètres critiques est essentielle à la qualité du gel. La température est de 40 à 60 °C, trop élevée (> 80 °C) entraîne une décomposition colloïdale (rendement < 80 %), trop faible (< 20 °C) et une réaction lente (temps > 4 heures). La précision du contrôle de la température $\pm 0,5$ °C, et un écart de $\geq \pm 2$ °C entraînera des colloïdes inégaux (écart de taille des particules > 20 %). Le volume de l'évier est adapté au récipient (2 à 5 fois), trop petit ($< 1,5$ fois) et la dissipation thermique est insuffisante (écart $\geq \pm 2$ °C). Le débit de la pompe de circulation est de 1 à 5 L/min, la température est trop basse ($< 0,5$ L/min) et la température est irrégulière ($\geq \pm 3$ °C). Le volume de la solution $< 1/3$ du volume du réservoir, et trop important ($> 1/2$) affecte le transfert de chaleur (efficacité < 80 %). La qualité de l'eau doit être pure (impuretés < 10 ppm) et éviter la contamination (Ca, Mg < 5 ppm). La puissance du tube chauffant est de 0,5 à 2 kW, et la consommation d'énergie est élevée ($> 0,5$ kWh/L) si elle est trop élevée (> 3 kW).

L'avantage d'un bain-marie thermostatique est qu'il est précisément en température (écart $\leq \pm 0,5$ °C) et qu'il est adapté à la gélification (rendement > 90 %). L'équipement est simple (investissement de 500 à 2000 dollars américains par unité) et le coût de maintenance est faible (environ 100 dollars américains par an). Haute sécurité (0,1 s en cas de panne de courant $<$ de surchauffe) adaptée aux laboratoires (0,1 à 10 L/lot). Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (0,1 à 0,5 kWh/L) et une inadaptation aux grandes capacités (> 50 L). L'évier doit être détartré régulièrement (tous les 3 mois, coût 20 \$). La plage de température limitée (< 100 °C) le rend impropre au séchage ou au traitement thermique. Le bain-marie thermostatique fournit un environnement stable pour la gélification du trioxyde de tungstène jaune et assure la formation de nanostructures.

7.2.2.2 Fours

Le four est utilisé dans la méthode sol-gel pour préparer le trioxyde de tungstène jaune pour le séchage du gel (60-150 °C) ou pour le traitement thermique préliminaire (200-400 °C) afin d'éliminer les solvants (eau, acétol) et les matières organiques (par exemple, PVA, teneur < 1 % en poids) pour former un WO_3 amorphe ou cristallin (taille des particules 20-200 nm). Il convient aux petits (0,1 à 10 kg/lot) aux pilotes (10 à 100 kg/lot) et est connu pour son chauffage homogène et sa flexibilité.

Le four (modèle DGG-9070) se compose d'une chambre (coque en acier à double paroi, silicate d'aluminium isolé, épaisseur 50 mm), d'une chambre de four (acier inoxydable 304, volume 30-500 L), d'un tube chauffant (nichrome, puissance 1-5 kW), d'un ventilateur (volume d'air 200-1000 m³/h) et d'un

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

thermostat (PID, précision $\pm 1^\circ\text{C}$). Le principe de fonctionnement est basé sur le chauffage de l'air par des tuyaux de chauffage électriques (conductivité thermique $0,02 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) et la circulation du ventilateur assure une chambre de four uniforme (écart $<\pm 2^\circ\text{C}$). Le gel est placé dans un plateau (alumine, pureté $>99,5\%$) et séché à $60\text{--}100^\circ\text{C}$ (6-12 h) ou traité thermiquement à $300\text{--}400^\circ\text{C}$ (1-2 h) pour former WO_3 . La paroi intérieure du four est polie ($R_a < 0,5 \mu\text{m}$) pour réduire la contamination ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). L'orifice d'échappement (10 à 50 mm de diamètre) évacue les substances volatiles (éthanol, $\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$).

Le processus commence par le chargement. Le gel (50 à 80 % d'humidité) est appliqué uniformément sur un plateau (épaisseur $< 10 \text{ mm}$) ou chargé dans un creuset (densité de charge $< 0,5 \text{ kg/L}$) et placé dans le four. Température de consigne $60\text{--}100^\circ\text{C}$ (séchage) ou $300\text{--}400^\circ\text{C}$ (traitement thermique), vitesse de chauffage $2\text{--}5^\circ\text{C/min}$, maintien pendant 6–12 heures (séchage) ou 1–2 heures (traitement thermique). Le fonctionnement du ventilateur ($500 \text{ m}^3/\text{h}$) assure une température uniforme (écart $<\pm 2^\circ\text{C}$). Après séchage, la teneur en humidité de $\text{WO}_3 < 1\%$ en poids, cristallisée après traitement thermique (monoclinique, espacement des plans $0,38 \text{ nm}$). Le système d'échappement (inox 316L) libère des substances volatiles et récupère l'éthanol ($>90\%$) grâce à un condenseur (rendement $> 95\%$). Refroidi à $<40^\circ\text{C}$ ($3 \text{ à } 5^\circ\text{C/min}$), le WO_3 a été collecté et la forme cristalline, la taille des particules ($D_{50} = 20 \text{ à } 200 \text{ nm}$) et la surface spécifique ($20 \text{ à } 80 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été détectées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et BET. Nettoyage du four (air comprimé, $< \text{résiduel } 1 \text{ mg/cm}^2$), traitement des gaz d'échappement (rejet $< 5 \text{ mg/m}^3$).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour la qualité WO_3 . La température de séchage est de $60 \text{ à } 100^\circ\text{C}$, trop élevée ($>150^\circ\text{C}$) entraîne la fissuration du gel (taux de rejet de $>5\%$), trop basse ($<40^\circ\text{C}$) et longue ($> 24 \text{ heures}$). La température du traitement thermique est de $300\text{--}400^\circ\text{C}$, la croissance des grains est trop élevée ($>500^\circ\text{C}$), la croissance des grains ($D_{50}>500 \text{ nm}$), la cristallisation incomplète est trop faible ($< 200^\circ\text{C}$) et la cristallisation incomplète (rapport monoclinique $<80\%$). La précision du contrôle de la température $\pm 1^\circ\text{C}$ et l'écart $>\pm 5^\circ\text{C}$ affectent l'uniformité (l'écart de surface spécifique $>20\%$). La vitesse de chauffage est de $2 \text{ à } 5^\circ\text{C/min}$ et la fissuration ($>5\%$) est trop rapide ($>10^\circ\text{C/min}$). L'épaisseur du chargement du plateau $< 10 \text{ mm}$ et la surépaisseur ($>20 \text{ mm}$) est séchée de manière irrégulière (teneur en humidité $>5\%$ en poids). Le ventilateur a un volume d'air de $200 \text{ à } 1000 \text{ m}^3/\text{h}$ et un écart de température de $>\pm 5^\circ\text{C}$ s'il est trop faible ($<100 \text{ m}^3/\text{h}$). Le matériau du plateau doit être d'une grande pureté ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,5\%$) pour éviter la contamination ($\text{Si} < 5 \text{ ppm}$).

Les avantages du four sont la large plage de température ($50\text{--}500^\circ\text{C}$) et le support pour le séchage et le traitement thermique (rendement $> 95\%$). Chauffage homogène (écart $<\pm 2^\circ\text{C}$) adapté au nanomètre WO_3 (surface spécifique $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$). L'investissement est modéré ($1\ 000 \text{ \$ à } 5\ 000 \text{ \$ l'unité}$) et l'entretien est simple (environ $200 \text{ \$ par année}$). Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée ($0,5 \text{ à } 2 \text{ kWh/kg}$) et une inadaptation pour de très grands volumes ($>500 \text{ kg/lot}$). Les substances volatiles doivent être traitées (coût $20 \text{ \$}/\text{m}^3$). La température de traitement thermique est limitée ($<500^\circ\text{C}$) et un four à haute température ($>500^\circ\text{C}$) est nécessaire. Le four fournit un support fiable pour le séchage et la cristallisation du trioxyde de tungstène jaune, garantissant la nanostructure et les propriétés.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.2.3 Récipients de réaction

Le récipient réactionnel est utilisé dans la méthode sol-gel pour préparer le trioxyde de tungstène jaune pour le mélange et la réaction de solutions précurseurs (par exemple, Na_2WO_4 , concentration 0,05 à 0,2 mol/L), d'acidifiants (par exemple, HCl, pH 1 à 3) et de solvants (eau ou éthanol) pour assurer une formation uniforme de sol et de gel (taille des particules colloïdales de 10 à 50 nm). Les contenants doivent être résistants à la corrosion (pH 1-14), très étanches à l'air (<0,01 L/min) et à faible contamination (Fe, C<10 ppm) pour garantir la pureté de l' WO_3 (>99,9 %). En raison de son environnement contrôlable et de sa polyvalence, le réacteur est un récipient de réaction couramment utilisé dans la méthode sol-gel.

7.2.3.1 Réacteurs

Le réacteur fournit un environnement réactionnel étanche et résistant à la corrosion pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode sol-gel, et favorise l'acidification des précurseurs, la formation de sols et la gélification (rendement > 90 %). Il convient aux projets pilotes à petite échelle (0,1 à 10 L/lot) à pilotes (10 à 100 L/lot) et est largement utilisé dans les étapes de transition en laboratoire et industrielles.

La structure du réacteur (par exemple GSH-5L) se compose d'un corps de bouilloire (revêtement en acier inoxydable ou en verre de 316 L, d'un volume de 0,5 à 100 l), d'un système d'agitation (palettes en PTFE, 50 à 1000 tr/min), d'une chemise de chauffage/refroidissement (contrôle de la température de 20 à 200 °C), d'un capuchon d'étanchéité (joint torique en silicone, 0,1 à 1 MPa) et d'une vanne d'échantillonnage (acier inoxydable 316L, diamètre intérieur de 5 à 10 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur une réaction contrôlée dans un environnement fermé, où Na_2WO_4 réagit avec HCl sous agitation (taux de cisaillement 10–100 s^{-1}) pour former un colloïde H_2WO_4 : $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. L'enveloppe régule la température (20-80°C) en faisant circuler de l'eau ou de l'huile (conductivité thermique 0,1-0,15 W/m·K) pour assurer une réaction homogène (dispersion colloïdale >95 %). La paroi intérieure de la bouilloire est recouverte de verre (épaisseur 1-2 mm, pH 1-14) ou d'un revêtement PTFE (coefficient de frottement < 0,1) pour réduire la contamination (Fe<5 ppm). Les dispositifs de sécurité comprennent une soupape de surpression (déclenchée > 1,2 MPa) et une alarme de température (hors tension > 100°C).

Le processus d'opération commence par la formulation des matières premières. Le Na_2WO_4 (pureté >99,5 %) a été dissous dans de l'eau désionisée (conductivité <10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0,05 à 0,2 mol/L), de l'éthanol (0 à 20 % en volume) a été ajouté pour ajuster la viscosité (<10 mPa·s) et la bouilloire a été versée (taux de remplissage de 50 à 70 %). Le corps de la bouilloire a été pré-nettoyé (éthanol, résidu < 1 mg/cm²), des palettes en PTFE ont été installées (1/3 du diamètre de la bouilloire) et le couvercle d'étanchéité a été verrouillé (taux de fuite d'air <0,01 L/min). Réglez la vitesse d'agitation sur 200-500 tr/min, ajoutez de l'eau chaude (40-60°C, débit 1-5 L/min) dans la chemise et ajoutez HCl goutte à goutte (6 mol/L, taux d'égouttement 0,1-0,5 mL/min) à pH 1-3. La réaction prend 1 à 2 heures pour former un sol (taille de particule de 10 à 50 nm) et des gels (viscosité > 100 mPa·s) pendant 4 à 12 heures. La vanne d'échantillonnage détecte le pH et l'état colloïdal (DLS, écart <10 %). Le gel est transféré à travers une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

soupape inférieure (10 mm de diamètre intérieur) et la bouilloire est lavée avec de l'eau désionisée (pH des déchets de 6 à 8). Le processus nécessite une ventilation (volume d'air de 200 à 500 m³/h) et un contrôle du brouillard acide (HCl < 1 mg/m³). Le produit a été détecté par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) pour détecter la taille et la stabilité des particules colloïdales.

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à l'efficacité de la réaction. La vitesse d'agitation est de 200 à 500 tr/min, trop élevée (>1000 tr/min) produit des bulles (> 5 % du volume), trop faible (<100 tr/min) est un mélange inégal (écart de concentration >15 %). La température est de 40 à 60 °C, la décomposition colloïdale est trop élevée (>80 °C), la décomposition colloïdale (rendement < 80 %), la réaction lente (<20 °C) trop faible (> 4 heures). pH 1–3, trop élevé (>4) ne forme pas de H₂WO₄ (rendement <70 %), trop faible (<1) augmente les sous-produits (WO₂>0,5 %). Le taux de remplissage de la bouilloire est de 50 à 70 %, et un taux trop élevé (>80 %) affecte l'agitation (dispersion < 90 %). La précision du contrôle de la température de l'enveloppe est de ± 1°C et l'écart de >±3°C conduit à des colloïdes inégaux (écart de taille des particules > 20 %). Le matériau du corps de la bouilloire doit être résistant à la corrosion (revêtement en verre, taux de corrosion <0,01 mm/an) et garantir la pureté (Fe<5 ppm). Le temps de réaction est de 4 à 12 heures, et s'il est trop court (<2 heures), la gélification est incomplète (viscosité < 50 mPa·s).

Les avantages du réacteur sont sa grande étanchéité (taux de fuite <0,01 L/min) et le support de réactions contrôlées (rendement > 90 %). Résistant à la corrosion (pH 1–14) et adapté à une large gamme de précurseurs (Na₂WO₄, WCl₆). L'équipement est flexible (0,1 à 100 L/lot) et l'investissement est modéré (2000 à 20 000 USD/unité). Cependant, les inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (0,2 à 0,5 kWh/L) et un nettoyage complexe (environ 0,5 heure par session, coûtant 10 \$). La grande bouilloire (>100 L) est agitée de manière inégale (écart > 10 %). Le traitement par brouillard acide augmente les coûts. Le réacteur fournit un environnement stable pour la solgélation du trioxyde de tungstène jaune et garantit la qualité des nanocolloïdes.

7.2.4 Équipement de broyage

Dans la préparation sol-gel du trioxyde de tungstène jaune, l'équipement de broyage est utilisé pour raffiner le volume de WO₃ (taille des particules de 0,1 à 10 μm) après séchage ou traitement thermique, pour générer de la poudre à l'échelle nanométrique (D50 = 20 à 200 nm) et pour améliorer la surface spécifique (20 à 80 m²/g) et la dispersion (>95 %). Pour répondre aux besoins des photocatalyseurs et des capteurs, l'équipement devait présenter une faible contamination (Fe, Zr<10 ppm), un rendement élevé (>90 %) et une taille de particule contrôlable (écart de <20 %). Le mortier et le pilon conviennent aux petits broyages de laboratoire (<1 kg/lot), et le broyeur à boulets planétaire convient aux essais pilotes (1 à 100 kg/lot).

7.2.4.1 Mortiers et pilons

Le mortier et le pilon raffinent les blocs de WO₃ par broyage manuel ou semi-mécanique, ce qui les rend adaptés à la préparation en laboratoire à petite échelle (10 g à 1 kg/lot) pour répondre aux besoins de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WO₃ de haute pureté (>99,9 %) avec un fonctionnement simple et un faible coût.

Le mortier et le pilon (agate ou zircon, pureté >99,5 %) se composent d'un mortier (diamètre intérieur 50-200 mm, profondeur 20-100 mm) et d'un pilon (diamètre 10-50 mm, longueur 50-150 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur des forces de cisaillement et d'écrasement appliquées à la main, et les blocs WO₃ (granulométrie 0,1 à 10 mm) sont broyés avec un pilon dans un mortier et raffinés à D50 = 0,5 à 10 µm. L'agate (Mohs 7, taux d'abrasion < 0,01 g/h) ou la zircon (HRC 85-90) réduisent la contamination (Si, Zr < 5 ppm). Le broyage peut être un broyage à sec ou un broyage humide (éthanol, rapport solide-liquide 1:1), le broyage humide réduit l'agglomération (dispersion > 90 %).

Le processus commence par la préparation des matières premières. Le vrac WO₃ (traité thermiquement à 300-400°C, teneur en humidité < 1 %) a été placé dans un mortier (propreté Ra < 0,5 µm) et de l'éthanol (pureté > 99,5 %, 0-10 mL) a été ajouté. Broyage manuel (pression 0,1 à 0,5 MPa, fréquence 1 à 2 Hz) pendant 10 à 30 minutes, en fonction de la taille des particules (D50 = 0,5 à 5 µm). Après le broyage, la boue est filtrée (taille des pores de 0,1 µm) ou séchée (80 °C, 2 à 4 heures) et la poudre est recueillie. La taille des particules (D90 < 10 µm) et la morphologie (taux d'agglomération < 5 %) ont été détectées par un analyseur de taille de particules laser et un MEB. Le mortier et le pilon ont été lavés avec de l'eau déminéralisée et de l'éthanol (résidu < 1 mg/cm²). Le processus doit être ventilé (100 m³/h) et dépoussiéré (< 5 mg/m³). Récupération des déchets liquides (éthanol > 90 %).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour les résultats de broyage. Le temps de broyage est de 10 à 30 minutes, trop long (> 1 heure) introduit des impuretés (Si < 10 ppm) et trop court (< 5 minutes) avec une taille de particule inégale (D50 > 10 µm). Une pression de 0,1 à 0,5 MPa, trop élevée (> 1 MPa) endommage le mortier (durée de vie < 6 mois), trop faible (< 0,05 MPa) et faible rendement (< 70 %). La quantité d'éthanol était de 5 à 10 ml pour le broyage humide, avec une trop grande quantité (> 20 ml) augmentant le temps de séchage (> 6 heures) et une agglomération trop faible (< 2 ml) (> 10 %). Le diamètre intérieur du mortier correspond à celui de l'échantillon (volume d'échantillon < 1/3), et le broyage est irrégulier (écart > 20 %) lorsqu'il est trop rempli (> 1/2). Le matériau doit être d'une grande pureté (agate, Si < 5 ppm) pour garantir la pureté de WO₃ (> 99,9 %). L'efficacité de contrôle de la poussière > de 99 % et l'émission < de 5 mg/m³.

Les avantages des mortiers et pilons sont leur simplicité d'utilisation (investissement de 50 à 500 USD/set) et l'absence de consommation d'énergie (0 kWh/kg). Haute pureté (Fe, Si < 5 ppm) adaptée aux laboratoires. Cependant, ses inconvénients incluent un faible rendement et inadapté à la production de masse (> 1 kg). Il est difficile de contrôler la taille des particules et la cohérence du fonctionnement manuel est médiocre (> 10 %). La poussière volante doit être protégée. Les mortiers et les pilons offrent une solution peu coûteuse pour le broyage à petite échelle du trioxyde de tungstène jaune.

7.2.4.2 Broyeurs planétaires à boulets

Le broyeur planétaire à boulets affine le volume WO₃ en tournant à grande vitesse pour générer de la poudre à l'échelle nanométrique (D50 = 20-200 nm), adaptée au pilote (1-100 kg/lot), et répond au catalyseur avec un rendement élevé et une taille de particule contrôlable.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le broyeur planétaire à boulets (modèle QM-3SP4) se compose d'un réservoir de broyage (zircone, volume 0,5 à 5 L, pureté >99,5 %), de billes de broyage (zircone, diamètre 3 à 10 mm, dureté HRC 85 à 90), d'un disque principal (acier inoxydable, 150 à 300 tr/min) et d'un moteur (puissance 1 à 5 kW). Le principe de fonctionnement est basé sur la rotation du pot de broyage (300-600 tr/min) et la révolution (force centrifuge 10-20 g), avec un raffinement WO_3 sous l'impact et le cisaillement de la bille de broyage. Le matériau en zircone réduit la pollution (Zr, Fe < 10 ppm). Le broyage à sec peut être effectué ou par voie humide (éthanol, rapport solide-liquide 1:1-1:2), et le broyage humide améliore la dispersion.

Le processus commence par le chargement. Les blocs WO_3 ($D_{50} = 0,1-10$ mm, teneur en humidité < 1 %) ont été chargés dans des bouches de broyage avec un rapport granulés/matériaux de 10:1-15:1 et de l'éthanol (rapport solide-liquide 1:1,5). Le pot de broyage est rempli à 30-50 %, la vitesse de rotation est de 400-600 tr/min et le broyage est de 2 à 6 heures ($D_{50} = 20-200$ nm). Filtration de boue (taille des pores 0,1 μm) ou centrifugation (4000 tr/min), séchage (80-100°C, 6-12 heures). La poudre a été détectée par analyseur de taille de particules laser et MEB ($D_{90} < 500$ nm, taux d'agglomération < 5 %). Le système de refroidissement (refroidi à l'eau, < 50°C) empêche la surchauffe (>100°C). Récupération des déchets liquides (éthanol > 90 %), poussières à travers le dépoussiéreur (efficacité > 99 %, refoulement < 5 mg/m³).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour les résultats de broyage. Le diamètre de la bille de broyage est de 3 à 10 mm, trop grand (>15 mm), sous-raffiné ($D_{50} > 500$ nm), trop petit (< 2 mm) et inefficace (>8 h). Le rapport granulés/granulé est de 10:1-15:1, trop élevé (>20:1), avec une usure élevée ($ZrO_2 < 0,01$ en poids %), trop faible (< 5:1) et une longue durée de cycle (>8 heures). Vitesse de rotation 400-600 tr/min, vibrations trop élevées (>800 tr/min), vibrations (amplitude > 2 mm), trop faibles (< 300 tr/min) et faible rendement (< 70 %). L'éthanol pour le broyage humide réduit l'agglomération (> 95 %), tandis que le pH est de 6 à 8 pour le broyage à l'eau (perte < 1 %). Le temps de broyage est de 2 à 6 heures, et s'il est trop long (>8 heures), les impuretés augmentent (Zr < 20 ppm). Le bol de broyage doit être résistant à l'abrasion (ZrO_2 , taux d'usure < 0,005 g/h) et garantir la pureté (>99,9 %).

Les avantages des broyeurs planétaires à boulets sont la précision de la taille des particules ($D_{50} = 20-200$ nm, écart < 15 %) et le rendement élevé (1-100 kg/lot). Convient pour nano WO_3 (surface spécifique > 50 m²/g). Cependant, les inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (100 à 200 kWh/t) et un séchage (50 kWh/t) pour le broyage humide. Les impuretés d'abrasion (Zr < 20 ppm) nécessitent une séparation magnétique (champ magnétique > 1,5 T). Le bruit (70-90 dB) doit être insonorisé (< 55 dB). Le broyeur planétaire à boulets fournit un support efficace pour le broyage du tungstène et garantit la qualité de la nanopoudre.

7.2.5 Équipement de filtration et de lavage

L'équipement de filtration et de lavage est utilisé dans la préparation sol-gel du trioxyde de tungstène jaune pour la séparation du WO_3 solide (ou des précurseurs de H_2WO_4) des gels ou des boues broyées, et pour l'élimination des ions résiduels (par exemple, Na^+ , Cl^- < 10 ppm) et des matières organiques (éthanol < 0,1 % en poids) par lavage. L'équipement doit offrir une efficacité de filtration élevée

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(récupération des solides >98 %), un contrôle précis de la taille des pores (0,1 à 1 μm) et une résistance aux acides et aux alcalis (pH 1 à 14) pour éviter la contamination par les impuretés ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$) et l'agglomération (dispersion > 95 %). L'unité de filtration d'aspiration convient au laboratoire et au pilote (0,1 à 10 L/lot), et la centrifugeuse convient à la production pilote et à la production de masse (10 à 1000 L/lot), qui travaillent ensemble pour garantir une pureté et une homogénéité élevées de l' WO_3 .

7.2.5.1 Dispositif de filtration par aspiration

Le filtre d'aspiration sépare les liquides des gels ou des boues d' WO_3 par filtration à pression négative et élimine les impuretés résiduelles, qui sont largement utilisées dans les laboratoires et les petites productions (0,1 à 10 L/lot). Sa conception simple le rend adapté au traitement fin du WO_3 de haute pureté (>99,9 %).

L'unité de filtration d'aspiration (par ex. SHZ-DIII) se compose d'un entonnoir Brinell (verre ou polypropylène PP, volume 0,1 à 5 L), d'une membrane (PTFE ou nylon, taille des pores 0,1 à 1 μm), d'une bouteille filtrante aspirante (verre, volume 0,5 à 10 L), d'une pompe à vide (puissance 0,1 à 0,5 kW, vide final <10 Pa) et d'un tube de raccordement (silicone ou PTFE, DI 5 à 10 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur le fait que la pompe à vide génère une pression négative (0,01-0,09 MPa), que le liquide passe à travers la membrane filtrante (débit de filtration de 1-10 mL/s) dans le ballon du filtre d'aspiration, et que le gel WO_3 (granulométrie 10-50 nm) ou la poudre ($D_{50}=20-200 \text{ nm}$) est piégé sur la membrane. Les membranes en PTFE (pH 1-14) assurent une résistance à la corrosion et une faible contamination (Fe , $\text{C} < 5 \text{ ppm}$). La paroi interne de l'entonnoir Brinell est polie ($R_a < 0,5 \mu\text{m}$) pour éviter les résidus (perte de solides <1 %).

La procédure commence par la préparation du gel. Des gels WO_3 (50 à 80 % d'humidité, pH 1 à 3) ou des boues abrasives (rapport solide-liquide 1:1-1:2) ont été versés dans un entonnoir Brinell et préposés avec une membrane PTFE (taille des pores 0,45 μm , propreté $R_a < 0,5 \mu\text{m}$). La pompe à vide (degré de vide 0,05 à 0,08 MPa) a été démarrée, filtrée pendant 5 à 20 minutes et le liquide a été collecté dans le ballon du filtre d'aspiration (taux de récupération >98 %). Le gâteau de filtration (épaisseur 5 à 20 mm) a été lavé 3 à 5 fois avec de l'eau désionisée (conductivité <10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 50 à 200 mL) pour éliminer le Na^+ et le Cl^- (<10 ppm). Après le lavage, la filtration par aspiration se poursuit pendant 2 à 5 minutes et la teneur en humidité du gâteau de filtration est réduite à 20 à 30 %. Le gâteau de filtration a été transféré dans un four (80-100°C, 6-12 heures) pour sécher afin d'obtenir de la poudre WO_3 . Les membranes et les entonnoirs ont été nettoyés avec de l'eau désionisée et de l'éthanol (résidu < 1 mg/cm^2). Les déchets liquides (pH 6-8) sont neutralisés et évacués. Le procédé nécessite une ventilation (200 m^3/h) pour contrôler les poussières et les brouillards acides ($\text{HCl} < 1 \text{ mg}/\text{m}^3$). La pureté (>99,9 %) et la surface spécifique (20 à 80 m^2/g) du produit ont été testées avec du plasma à couplage inductif (ICP-MS) et du BET.

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à l'efficacité de la filtration. La taille des pores de la membrane était de 0,1 à 1 μm , et la perte de solides était trop importante (>2 %) (>2 %), et la filtration était lente (<1 mL/s) en raison de la petite taille (<0,05 m). Le niveau de vide est de 0,05 à 0,08 MPa, trop élevé (>0,09 MPa), endommage la membrane (durée de vie < 100 fois), trop faible (<0,02 MPa) et

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

faible rendement (<50 %). L'épaisseur du gâteau est de 5 à 20 mm et la surépaisseur (>30 mm) est irrégulière (teneur en humidité >40 %). Volume de lavage 50 à 200 ml, trop (>500 ml) gaspillé (coût >0,1 USD/L), trop peu (<20 ml) de résidus d'impuretés (Cl^- >20 ppm). Le temps de filtration est de 5 à 20 minutes et la consommation d'énergie est élevée (>0,1 kWh/L) si elle est trop longue (> 30 minutes). Le matériau de la membrane doit être en PTFE (résistant à la corrosion, durée de vie > 200 cycles) pour garantir la pureté (Fe <5 ppm). L'air évacué de la pompe à vide doit être filtré (efficacité > 99 %) pour éviter la contamination par le brouillard d'huile (<0,01 mg/m³).

L'avantage de l'unité de filtration d'aspiration est sa simplicité d'utilisation (investissement de 500 à 2000 \$/ensemble) et son aptitude aux essais à petite échelle (0,1 à 10 L/lot). Haute pureté (Fe , C <5 ppm) et efficacité de filtration élevée (>98 %). Faible consommation d'énergie (0,05 à 0,1 kWh/L) et faibles coûts d'entretien (environ 100 \$ par an). Cependant, ses inconvénients incluent des taux de filtration lents (<10 mL/s) et une inadéquation pour de grands volumes (> 10 L). Les membranes doivent être remplacées (10 \$ par 100 à 200 cycles). Mauvaise cohérence du fonctionnement manuel (écart >10 %). L'unité de filtration d'aspiration fournit un support de haute pureté pour la séparation des gels de tungstène, garantissant la qualité du produit (rendement > 95 %).

7.2.5.2 Centrifugeuses

La centrifugeuse sépare les liquides des gels ou des boues d' WO_3 en essorant à grande vitesse et lave les impuretés, ce qui la rend adaptée à la production pilote et à la production de masse (10 à 1000 L/lot). Sa séparation et son automatisation efficaces permettent la préparation à grande échelle du trioxyde de tungstène jaune (pureté >99,95 %).

La centrifugeuse (modèle LW-400) se compose d'un bol (acier inoxydable 316 L, volume 5-100 L, résistant à la corrosion), d'un moteur (puissance 5-20 kW, vitesse 1000-6000 tr/min), d'un sac filtrant (PTFE ou nylon, taille des pores 0,1-1 µm), d'un tube d'alimentation (PTFE, D.I. 10-20 mm) et d'un système de contrôle (PLC, précision ±1 %). Le principe de fonctionnement est basé sur la force centrifuge (1000-5000 g), où des gels ou des poudres (granulométrie 10-200 nm) se déposent sur la paroi intérieure du bol et le liquide est évacué à travers des sacs filtrants (taux de filtration 10-100 L/min). Le bol de 316 L (taux de corrosion <0,01 mm/an) et le sac filtrant en PTFE (pH 1-14) garantissent une faible contamination (Fe <5 ppm). Les dispositifs de sécurité comprennent une protection contre la survitesse (> 6000 tr/min, mise hors tension) et un capteur de vibrations (alarme d'amplitude > 2 mm).

Le processus commence par la préparation du lisier. Du gel WO_3 (50 à 80 % d'humidité) ou de la boue abrasive (rapport solide-liquide 1:1-1:2) est injecté dans le bol (50 à 70 % de remplissage) par un tube d'alimentation (débit 0,1 à 1 L/s). La centrifugeuse a été réglée à 3000-5000 tr/min, centrifugée pendant 5 à 15 minutes et le liquide a été collecté dans le réservoir à déchets (taux de récupération >98 %). Le gâteau de filtration (10 à 30 mm d'épaisseur) a été lavé 3 à 5 fois avec de l'eau désionisée (100 à 500 L, conductivité <10 µS/cm) pour éliminer le Na^+ et le Cl^- (<10 ppm). Après une centrifugation supplémentaire (3000 tr/min, 5 min), la teneur en humidité du gâteau de filtration diminue à 15–25 %. Le grattoir à gâteau est déchargé (0,1 à 0,5 m/s) et transféré au four (80 à 100 °C, 6 à 12 heures). Le bol et le sac filtrant ont été nettoyés avec de l'eau désionisée (résiduel < 1 mg/cm²). Neutralisation des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

effluents (pH 6-8). Le processus nécessite une ventilation (500 à 2000 m³/h) et un contrôle de la poussière (<5 mg/m³). La pureté (>99,95 %), la surface spécifique (20-80 m²/g) et la taille des particules (D50=20-200 nm) ont été testées par ICP-MS, BET et SEM.

L'optimisation des paramètres clés est essentielle aux résultats de la centrifugation. La vitesse de rotation est de 3000 à 5000 tr/min, trop élevée (>6000 tr/min), endommage le sac filtrant (durée de vie < 100 fois), trop faible (<1000 tr/min) et séparation incomplète (résidus de solides >5 %). Pores du sac filtrant 0,1 à 1 µm, trop grands (>2 µm) perdus (>2 %), trop petits (<0,05 µm) bouchés (débit < 5 L/min). Le temps de centrifugation est de 5 à 15 minutes, trop long (> 20 minutes) avec une consommation d'énergie élevée (>0,5 kWh/L) et trop court (<3 minutes) avec une teneur élevée en humidité (>40 %). Volume de lavage de 100 à 500 L, trop (> 1000 L) est coûteux (> 0,1 \$/L), trop peu (<50 L) de résidus d'impuretés (Cl⁻>20 ppm). L'épaisseur du gâteau est de 10 à 30 mm et il est difficile de décharger une épaisseur excessive (>50 mm) (efficacité < 80 %). Le matériau du bol doit être de 316 L (Fe<5 ppm) et le sac filtrant doit être en PTFE (durée de vie > 200 cycles). L'efficacité du traitement des déchets liquides > de 98 % et le rejet < 5 mg/L.

L'avantage des centrifugeuses est leur vitesse de séparation rapide (10-100 L/min) et leur aptitude à la production de masse (10-1000 L/lot). Haute efficacité (>98 %) et excellente pureté (Fe<5 ppm). Un haut degré d'automatisation (contrôle de l'API, déviation <1 %), soutient une production continue. Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (0,2 à 0,5 kWh/L) et un investissement important (1 à 100 000 \$/unité). Le remplacement du sac (50 \$/filtre par 100 à 200 cycles) et le nettoyage de la cuvette (20 \$ par 0,5 heure) sont ajoutés au coût. Le bruit (80 à 100 dB) doit être insonorisé (<55 dB). La centrifugeuse prend en charge la séparation efficace du trioxyde de tungstène jaune, garantissant ainsi la qualité et le rendement du nano-WO₃.

7.3 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt électrochimique

Le tungstène (WO₃) est déposé à la surface de l'électrode par une méthode de dépôt électrochimique à l'aide de tungstate de sodium (Na₂WO₄) ou d'acide tungstique (H₂WO₄) comme électrolyte pour former des films minces ou des nanostructures WO₃ (épaisseur 0,1-10 µm, taille des particules 20-200 nm), qui sont largement utilisés dans l'électrochromie (efficacité de coloration >50 cm²/C), la photocatalyse (efficacité de dégradation >85 %) et les capteurs (limite de détection <1 ppm). La méthode induit un dépôt de WO₃ en appliquant un champ électrique, et le processus nécessite une grande précision (écart de tension <±0,1 V), une résistance à la corrosion (pH 1-14) et une stabilité (5000 heures de fonctionnement continu) pour garantir une pureté élevée (>99,9 %) et une uniformité (écart d'épaisseur <10 %) du WO₃. L'équipement de base comprend des électrolyseurs, des électrodes et des alimentations, et cette section traite en détail de leurs fonctions, de leur structure, de leurs points de fonctionnement et de leurs caractéristiques techniques, combinés à des données spécialisées et à des applications industrielles.

7.3.1 Électrolyseurs

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'électrolyseur est l'équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt électrochimique, qui est utilisé pour accueillir la solution d'électrolyte (par exemple, Na_2WO_4 , 0,05-0,2 mol/L), l'électrode et l'environnement réactionnel, et prend en charge le dépôt de WO_3 à la surface de l'électrode de travail (taux de dépôt 0,01-0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$). Il doit être résistant à la corrosion (HCl , H_2SO_4), à haute étanchéité (taux de fuite $<0,01$ mL/min) et à faible contamination (Fe , C <5 ppm) pour garantir la qualité du film.

L'électrolyseur (par exemple EC-100) se compose d'un réservoir (verre, PTFE ou acier inoxydable 316 L, volume 0,1 à 10 L), d'un porte-électrode (PTFE, espacement de 5 à 50 mm), d'un dispositif d'agitation (agitation magnétique, 50 à 500 tr/min) et d'une chemise à température contrôlée (20 à 80 °C). Le principe de fonctionnement est basé sur la réaction redox de l'électrolyte sous un champ électrique, et WO_4^{2-} est réduit et déposé au niveau de l'électrode de travail (cathode) sous forme de WO_3 : $\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Le réservoir a été fabriqué en PTFE (pH 1-14) ou en verre (pureté $>99,5$ %) pour éviter la contamination métallique (Fe <5 ppm). L'enveloppe est maintenue à une température (25-40 °C) par circulation d'eau (conductivité thermique 0,6 W/m·K) et agitée pour assurer une solution homogène (écart de concentration de <5 %). Le capuchon d'étanchéité (joint torique en silicone, résistant à la pression jusqu'à 0,1 MPa) empêche la volatilisation (perte de solvant <1 %).

Le processus commence par la préparation de la solution. Le Na_2WO_4 (pureté $>99,5$ %) a été dissous dans de l'eau désionisée (conductivité <10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0,05 à 0,2 mol/L), le pH de 1 à 3 a été ajusté par l'ajout de H_2SO_4 (0,1 mol/L) et versé dans le réservoir (taux de remplissage de 50 à 80 %). Le réservoir a été pré-nettoyé (éthanol, résidu <1 mg/cm²), électrodes fixes (surface d'électrode de travail de 10 à 100 cm²) et espacé de 10 à 20 mm. L'agitation a été initiée (200-300 tr/min) et la température de l'enveloppe a été contrôlée à 25-40°C (écart $\leq \pm 1$ °C). Connecté à l'alimentation électrique (tension constante 1-5 V, dépôt pendant 30-120 minutes), le film WO_3 est déposé sur l'électrode de travail (0,5-5 μm d'épaisseur). Après le dépôt, les électrodes ont été retirées et lavées à l'eau désionisée (Cl^- <10 ppm) et séchées (60 °C, 2 h). Nettoyage de la cuve (pH des déchets 6-8), ventilation (volume d'air 200-500 m³/h) et contrôle des brouillards acides (H_2SO_4 <1 mg/m³). La microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) ont été utilisées pour détecter l'épaisseur (écart <10 %), la forme cristalline (monoclinique, espacement des plans 0,38 nm) et la bande interdite (2,6 à 2,8 eV).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à l'effet de dépôt. Le pH de la solution est de 1 à 3, trop élevé (>4), lent à se déposer ($<0,01$ $\mu\text{m}/\text{min}$) et trop bas (<1) pour former des sous-produits (WO_2 $>0,5$ %). À une température de 25 à 40 °C, une solution trop élevée (>60 °C) se volatilise (>5 %) et un dépôt inégal (<20 °C) est trop faible (écart d'épaisseur >20 %). L'espacement des électrodes est de 10 à 20 mm, trop grand (>50 mm) a une résistance élevée (rendement <80 %) et trop petit (<5 mm) a un champ électrique irrégulier (écart de dépôt >15 %). Vitesse d'agitation 200–300 tr/min, trop élevée (>500 tr/min) pour perturber le dépôt (porosité >20 %), écart de concentration trop faible (<100 tr/min) >10 %. Le réservoir est en PTFE ou en verre (Fe <5 ppm) et a un taux de fuite de $<0,01$ mL/min. Le temps de dépôt est de 30 à 120 minutes, et si le film est trop long (>4 heures), le film se fissure (>5 %). L'avantage de l'électrolyseur est qu'il est contrôlé dans un environnement (rendement >95 %), ce qui le rend adapté aux essais en laboratoire et à petite échelle (0,1 à 10 L/lot). Faible investissement (500 à 5 000 \$/unité)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

et entretien simple (environ 100 \$ par an). Cependant, ses inconvénients incluent une capacité limitée (<10 L) et inadapté à la production de masse. Les déchets acides doivent être neutralisés (coût 20 \$/m³). L'agitation peut introduire des traces d'impuretés (C<5 ppm). La cellule électrolytique fournit un environnement stable pour le dépôt de trioxyde de tungstène jaune et garantit la qualité du film.

7.3.2 Électrodes

L'électrode est utilisée comme support (électrode de travail) et comme fluide de conduction de courant (contre-électrode, électrode de référence) pour le dépôt de WO₃ dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt électrochimique, ce qui affecte directement l'uniformité (écart d'épaisseur <10 %) et les performances (efficacité électrochrome >50 cm²/C) du film. L'électrode doit être hautement conductrice (résistance < 1 Ω), résistante à la corrosion (pH 1-3) et stable (durée de vie > 1000 heures).

Le système d'électrodes se compose d'une électrode de travail (substrat conducteur, par exemple verre FTO, surface de 10 à 100 cm²), d'une contre-électrode (plaque de platine ou tige de carbone, 1 à 2 fois l'électrode de travail) et d'une électrode de référence (par exemple, Ag/AgCl, potentiel 0,197 V vs. SHE). Le principe de fonctionnement est basé sur un système à trois électrodes, le dépôt de réduction WO₄²⁻ sur l'électrode de travail (cathode), la réaction d'oxydation (telle que H₂O→O₂) se produit sur la contre-électrode (anode) et l'électrode de référence fournit une référence de potentiel stable. Le verre FTO (SnO₂:F, résistance 10–20 Ω/carré) est utilisé comme électrode de travail avec une surface plane (Ra<0,1 μm) pour l'adhérence WO₃ (force de liaison > 5 MPa). La contre-électrode en platine (pureté > 99,9 %) est résistante à la corrosion (taux de corrosion < 0,01 mm/an), et l'électrode de référence Ag/AgCl (saturation en KCl, taux de fuite <0,01 μL/h) assure une précision de potentiel (±1 mV).

La procédure commence par le prétraitement de l'électrode. Le verre FTO a été sonique avec de l'éthanol et de l'eau désionisée (40 kHz, 10 min) pour éliminer les matières organiques (C<1 ppm). Décapage des électrodes de compteur de platine (0,1 mol/L HNO₃, 5 min) et étalonnage de l'électrode de référence (écart de potentiel <± 2 mV). Les électrodes sont fixées dans l'électrolyseur (à 10 à 20 mm d'intervalle), le FTO est immergé dans l'électrolyte (Na₂WO₄, pH 1 à 3) et la zone exposée est de 10 à 100 cm². La formation d'une couche mince WO₃ (0,5 à 5 μm d'épaisseur) s'est formée lorsqu'elle a été connectée à une alimentation électrique (tension constante 2-5 V ou courant constant 0,1-1 mA/cm²) et déposée pendant 30 à 120 minutes. Après le dépôt, le FTO a été lavé à l'eau (Cl⁻<10 ppm) et séché (60 °C, 2 h). Laver l'électrode avant de la réutiliser (résidu < 1 mg/cm²). Le procédé doit être ventilé (200 m³/h) pour éviter les brouillards acides (H₂SO₄<1 mg/m³). Des couches minces ont été testées avec MEB, DRX et UV-Vis pour la morphologie (porosité <10 %), la forme cristalline et la bande interdite (2,6 à 2,8 eV).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à la qualité du film. La surface de travail de l'électrode est de 10 à 100 cm² et le courant est irrégulier (>200 cm²) (écart d'épaisseur >20 %). La surface de la contre-électrode est 1 à 2 fois supérieure > celle de l'électrode de travail, et la résistance est trop petite (<1 fois) et élevée (rendement <80 %). L'espacement des électrodes est de 10 à 20 mm et le champ électrique est faible (>50 mm) (taux de dépôt < 0,01 μm/min). Résistance FTO 10–20 Ω/carré, trop élevée (>50 Ω/carré) et dépôt irrégulier (>15 %). La précision du potentiel de l'électrode de référence ± 1 mV et l'écart >± 5 mV affectent la commande (erreur de tension > 0,1 V). Le temps de dépôt est de 30 à 120

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

minutes, et le film est lâche (porosité >20 %) s'il est trop long (>4 heures). Le matériau de l'électrode doit être de haute pureté (FTO, Pt, Fe<1 ppm). Les avantages du capteur sont une conductivité électrique élevée (densité de courant FTO > 1 mA/cm²) et une résistance à la corrosion (durée de vie du Pt > 2000 heures). Permet un dépôt uniforme (écart d'épaisseur <10 %). Cependant, les inconvénients incluent le coût élevé du FTO (10 à 50 USD/dm²) et le coût élevé des électrodes de platine (100 USD/cm² >). L'électrode de référence doit être calibrée (tous les 3 mois, coût 20 \$). Les électrodes constituent un support efficace pour le dépôt de tungstène et garantissent les performances des couches minces.

7.3.3 Alimentation électrique

L'alimentation fournit une tension ou un courant stable pour le dépôt électrochimique du tungstène et entraîne le dépôt de WO₃ sur l'électrode de travail (taux de dépôt 0,01–0,1 μm/min). Il nécessite une grande précision (tension ± 0,1 V, courant ±0,1 mA), une large plage (0-30 V, 0-5 A) et une stabilité (ondulation <1 %) pour assurer l'uniformité du film (écart d'épaisseur < 10 %).

L'alimentation électrique (par exemple CHI-660E) se compose d'un module de sortie CC (puissance de 50 à 500 W), d'un panneau de commande (affichage numérique, précision ± 0,1 %), d'une interface d'électrode (système à trois électrodes) et d'un circuit de rétroaction (temps de réponse <0,1 ms). Le principe de fonctionnement est basé sur une tension constante (1-5 V), un courant constant (0,1-1 mA/cm²) ou une voltampérométrie cyclique (CV, vitesse de balayage 1-100 mV/s) pour contrôler le champ électrique, qui est réduit à WO₄²⁻ sur la surface de l'électrode. L'alimentation prend en charge plusieurs modes (potentiostat, galvanostat, dépôt pulsé), avec potentiostatique pour les films minces homogènes (porosité < 10 %) et dépôt pulsé pour les nanostructures (taille des particules 20-100 nm). Le circuit de rétroaction ajuste la sortie (erreur <±0,1 V) via une électrode de référence (Ag/AgCl) pour assurer un dépôt stable.

Le processus commence par la définition des paramètres. L'alimentation est connectée à trois électrodes (FTO, Pt, Ag/AgCl) et la sortie est calibrée (écart de tension <± 0,1 V). Réglez une pression constante de 2 à 5 V (dépôt de couche mince) ou un courant constant de 0,5 mA/cm² (nanostructure) pendant 30 à 120 minutes. Electrolyte (Na₂WO₄, pH 1–3) agiter à 25–40 °C (200 tr/min). Lors du dépôt, l'alimentation surveille le courant (précision ± 0,1 mA) et enregistre la quantité d'électricité (efficacité coulombienne >90 %). Après le dépôt, coupez l'alimentation et l'électrode de lavage à l'eau (Cl<10 ppm) et séchez-les (60 °C, 2 h). L'alimentation est calibrée régulièrement (tous les 6 mois, erreur <± 0,1 %). Le processus doit être mis à la terre (résistance < 1 Ω) pour éviter les interférences (ondulation > 1 %). Des couches minces ont été détectées par MEB et UV-Vis pour une épaisseur (0,5 à 5 μm) et une bande interdite (2,6 à 2,8 eV).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à la qualité du gisement. La tension est de 2 à 5 V, trop élevée (>10 V), l'interférence des bulles (porosité >20 %), trop faible (<1 V) et le dépôt lent (<0,01 μm/min). La densité de courant est de 0,1 à 1 mA/cm², trop élevée (>5 mA/cm²) pour les films en vrac (>20 %), trop faible (<0,05 mA/cm²) et faible rendement (<50 %). Le temps de dépôt est de 30 à 120 minutes et la fissuration (>5 %) est trop longue (>4 heures). La précision de l'alimentation ± 0,1 V/±0,1 mA, et l'écart >± 0,5 V affecte l'uniformité (>15 %). La fréquence de dépôt d'impulsions de 0,1 à 10 Hz

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

optimise les nanostructures (écart de taille des particules <10 %). Ondulation <1 %, film trop élevé (>5 %) et film inégal (>20 %). L'avantage de l'alimentation est le contrôle précis (erreur <± 0,1 %) et la prise en charge de plusieurs modes (> rendement de 95 %). L'investissement est modéré (1000-10 000 dollars américains/unité) et la durée de vie est longue (>5 ans). Cependant, la consommation d'énergie est plus élevée (0,1 à 0,5 kWh/m²). Les processus complexes nécessitent une mise en service (> 1 heure). Les pannes de courant nécessitent des réparations professionnelles (coût 500 \$ par temps). L'alimentation fournit une force motrice stable pour le dépôt de trioxyde de tungstène jaune, garantissant la qualité et les performances du film.

7.3.4 Configuration de l'électrolyte et équipement de stockage

L'équipement de préparation et de stockage d'électrolytes est utilisé pour préparer des solutions d'électrolytes homogènes (par exemple, Na₂WO₄+H₂SO₄, pH 1-3) dans le dépôt électrochimique de trioxyde de tungstène jaune et les stocker pour un stockage à long terme afin d'assurer la stabilité et la répétabilité du dépôt de WO₃ (taux de dépôt 0,01-0,1 µm/min). L'équipement doit fournir un mélange efficace (dispersion > 95 %), une résistance aux acides et aux alcalis (pH 1-14) et une propreté élevée (Fe<5 ppm) pour éviter que les impuretés n'affectent la pureté de l'OF₃ (>99,9 %). L'équipement d'agitation est utilisé pour la préparation de la solution, et le récipient de stockage est utilisé pour la conservation de l'électrolyte, et les deux travaillent ensemble pour assurer la qualité de la solution et l'efficacité du processus.

7.3.4.1 Équipement de mélange

Le mélange des solutions d'électrolyte est entraîné mécaniquement ou magnétiquement pour assurer une dispersion homogène de Na₂WO₄, d'acidifiants (par exemple, H₂SO₄) et de solvants (eau déminéralisée) (écart de concentration de <5 %), fournissant un environnement électrolytique stable pour le dépôt de scheelite. Il convient aux projets pilotes à petite échelle (0,1 à 10 L/lot) à pilotes (10 à 100 L/lot) et est largement utilisé dans les transitions industrielles et de laboratoire.

L'agitateur (type MS-H-Pro+) se compose d'un agitateur (magnétique ou mécanique, puissance 0,1 à 1 kW), de barres d'agitation (revêtues de PTFE, longueur 20 à 100 mm) ou de pales (PTFE, diamètre 20 à 100 mm), d'un récipient (verre ou acier inoxydable 316 L, volume 0,5 à 100 L) et d'un module de contrôle de la vitesse (50 à 2000 tr/min, précision ±1 %). Le principe de fonctionnement est basé sur un champ d'écoulement généré par rotation (taux de cisaillement 10–100 s⁻¹), un mélange rapide de Na₂WO₄ (0,05–0,2 mol/L) et de H₂SO₄ (0,1 mol/L) en solution, en ajustant le pH à 1–3 pour produire un électrolyte stable (taux de précipitation <1 %). Le PTFE (pH 1-14, coefficient de frottement < 0,1) évite la contamination métallique (Fe<5 ppm). L'agitation magnétique convient aux petits volumes (<10 L) et l'agitation mécanique prend en charge de grands volumes (10 à 100 L). Le module de régulation de vitesse régule avec précision le champ d'écoulement (nombre de Reynolds > 1000) via un panneau d'affichage numérique (erreur <± 1 tr/min).

Le processus commence par la préparation de la solution. De l'eau désionisée (conductivité <10 µS/cm) a été versée dans un récipient (remplissage à 50 à 80 %), du Na₂WO₄ (pureté >99,5 %, 0,05 à 0,2 mol/L),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

un brassage a été initié (magnétique 200 à 500 tr/min ou mécanique 100 à 300 tr/min) et dissous pendant 10 à 20 minutes (écart de concentration <5 %). Ajoutez lentement du H₂SO₄ (0,1 à 0,5 mol/L, taux d'égouttement de 0,1 à 0,5 mL/min), ajustez le pH à 1 à 3 et continuez à remuer pendant 10 à 30 minutes pour assurer l'uniformité (écart de pH <±0,1). La solution est testée à l'aide d'une vanne d'échantillonnage (pH-mètre, précision ± 0,01) et transférée dans un conteneur de stockage. L'agitateur et le récipient ont été lavés avec de l'eau désionisée et de l'éthanol (résidu < 1 mg/cm²). Le processus nécessite une ventilation (volume d'air 200–500 m³/h) et un contrôle du brouillard acide (H₂SO₄<1 mg/m³). L'électrolyte a été détecté par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) et conductivité pour détecter la transparence (>95 %) et la concentration ionique (Na⁺<0,2 mol/L).

L'optimisation des paramètres critiques est essentielle à la qualité de la solution. Vitesse d'agitation 200–500 tr/min (magnétique) ou 100–300 tr/min (mécanique), trop élevée (>1000 tr/min) produit des bulles (volume >5 %), trop faible (<50 tr/min), mélange inégal (écart de concentration >10 %). pH 1–3, trop élevé (>4) faible efficacité de dépôt (<0,01 μm/min), sous-produits augmentés trop bas (<1) (WO₂>0,5 %). La température de la solution est de 20 à 40 °C, trop élevée (>60 °C), volatilise (perte de solvant >5 %), trop basse (<10 °C) se dissout lentement (> 30 minutes). Le taux de remplissage du récipient est de 50 à 80 %, trop élevé (>90 %) et le mélange est irrégulier (dispersion < 90 %). Les barres d'agitation ou les palettes nécessitent du PTFE (taux de corrosion <0,01 mm/an) pour garantir la pureté (Fe<5 ppm). Le temps de mélange est de 20 à 50 minutes, trop long (> 1 heure) est très énergivore, trop court (< 10 minutes) est inégal (écart >10 %). L'efficacité du traitement des gaz d'échappement > de 98 % et les émissions < de 1 mg/m³.

Les avantages du système de mélange sont un mélange homogène (dispersion > 95 %), une vitesse réglable (50-2000 tr/min) et une large gamme d'électrolytes (Na₂WO₄, H₂WO₄). Faible investissement (500 à 5 000 \$/unité) et entretien simple (environ 100 \$ par an). Haute efficacité (>95 %) dans les essais à petite échelle et à l'échelle pilote. Cependant, les inconvénients comprennent une consommation d'énergie plus élevée (0,05 à 0,2 kWh/L) et une capacité élevée (>100 L) nécessitant un mélange mécanique (investissement de > 100 \$). L'usure des composants en PTFE (durée de vie < 1 an, coût de 20 \$/pièce) peut introduire des traces d'impuretés (C<5 ppm). Le traitement par brouillard acide augmente le coût (environ 10 \$/m³). L'équipement d'agitation fournit un support efficace pour la préparation de l'électrolyte de tungstène et garantit la qualité de la solution.

7.3.4.2 Conteneurs de stockage

Le récipient de stockage est utilisé pour le stockage à long terme de la solution d'électrolyte préparée par dépôt électrochimique de trioxyde de tungstène jaune, afin d'éviter la volatilisation (perte de <1 %), la contamination (Fe<5 ppm) et la dégradation (taux de précipitation <1 %), et d'assurer la stabilité et la répétabilité du processus de dépôt (écart d'épaisseur du film < 10 %). Il convient pour le laboratoire (0,1 à 10 L) et le pilote (10 à 1000 L).

La structure du conteneur de stockage (type PTFE-50L) se compose du corps du conteneur (PTFE, verre ou acier inoxydable 316L, volume 0,5-1000 L), du couvercle d'étanchéité (joint torique en PTFE ou silicone, résistance à la pression 0,1 MPa), de la vanne d'échantillonnage (PTFE, diamètre intérieur 5-10

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mm) et de la soupape d'échappement (acier inoxydable 316L, décharge de pression > 0,2 MPa). Le principe de fonctionnement est basé sur un stockage fermé, où l'électrolyte (par exemple Na_2WO_4 , pH 1-3) reste stable à l'intérieur du récipient, et le PTFE (résistant au pH 1-14) ou le verre (pureté >99,5 %) empêchent la corrosion et la contamination (Fe, C < 5 ppm). Le capuchon d'étanchéité assure un taux de fuite de < 0,01 mL/min, et la soupape d'échappement maintient une légère pression positive (0,01 à 0,05 MPa) pour éviter les infiltrations d'air (O_2 < 1 ppm). La paroi interne de la cuve est polie (R_a < 0,5 μm) pour réduire les résidus (solides < 1 mg/cm²).

La procédure commence par le transfert de la solution. L'électrolyte formulé (0,05 à 0,2 mol/L de Na_2WO_4 , pH de 1 à 3) est pompé dans le récipient (remplissage de 50 à 80 %) via un tube en PTFE (diamètre intérieur de 5 à 10 mm). Le récipient a été pré-nettoyé (eau désionisée et éthanol, < résiduel de 1 mg/cm²) et le couvercle a été hermétiquement fermé (taux de fuite < 0,01 mL/min). L'environnement de stockage est contrôlé à 15-25 °C (fluctuant $\leq \pm 5$ °C), protégé de la lumière (transmission de la lumière < 1 %) pour éviter la photolyse (taux de précipitation < 1 %). Des prélèvements périodiques (5 à 10 ml une fois par semaine) ont été effectués pour mesurer le pH (écart $\leq \pm 0,1$) et la concentration (UV-Vis, erreur $\leq \pm 1$ %). Extraite par une vanne d'échantillonnage (débit 0,1 à 0,5 L/min) au moment de l'utilisation, la solution restante continue d'être stockée (jusqu'à 6 mois). Le récipient a été nettoyé avec de l'eau désionisée (pH des déchets de 6 à 8) et ventilé (volume d'air de 200 m³/h) pour contrôler le brouillard acide (H_2SO_4 < 1 mg/m³). L'électrolyte a été détecté par ICP-MS et conductivité pour détecter les impuretés (Na^+ , Cl^- < 10 ppm) et la stabilité (écart de conductivité < 5 %).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour les résultats de stockage. La température de stockage est de 15 à 25 °C, trop élevée (>40 °C) accélère la volatilisation (>5 %), et trop basse (<5 °C) précipite les cristaux (>1 %). Le taux de fuite < 0,01 mL/min et le risque élevé de contamination (Fe > 10 ppm) (>0,1 mL/min). Le taux de remplissage est de 50 à 80 %, trop élevé (>90 %), trop haute pression (>0,2 MPa), trop faible (<30 %), pollution de l'air (O_2 > 5 ppm). Le récipient doit être en PTFE ou en verre (taux de corrosion < 0,01 mm/an) pour garantir la pureté (Fe < 5 ppm). La pression de la soupape d'échappement est de 0,01 à 0,05 MPa et la perte de solution (>1 %) est trop élevée (>0,1 MPa). Le temps de stockage < de 6 mois, et la dégradation (précipitations > 2 %) est trop longue (>1 an). Le débit de la vanne de prélèvement était de 0,1 à 0,5 L/min, et la solution de perturbation était trop rapide (>1 L/min) (écart > 5 %).

L'avantage du conteneur de stockage est sa grande étanchéité (taux de fuite < 0,01 mL/min) et permet un stockage à long terme (> 6 mois). Résistant à la corrosion (pH 1-14) et excellente pureté (Fe < 5 ppm). L'investissement est modeste (500 à 5000 \$/unité) et convient à une large gamme de capacités (0,5 à 1000 L). Cependant, ses inconvénients incluent le coût élevé des grands contenants (> 1000 L) (> 100 \$). Nettoyage complexe (0,5 heure par séance, coût 10 \$). Les contenants en PTFE sont chers (> 1 000 \$/L). La cuve de stockage offre un environnement de stockage stable pour l'électrolyte de tungstène et garantit la fiabilité du processus de dépôt.

7.3.5 Appareils de chauffage et de refroidissement

Les unités de chauffage et de refroidissement sont utilisées pour réguler la température de la solution

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

d'électrolyte (20-60 °C) et le traitement thermique (60-200 °C) ou le refroidissement (<40 °C) de l'électrode après dépôt dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt électrochimique afin d'optimiser le taux de dépôt de WO₃ (0,01-0,1 µm/min) et les propriétés du film (porosité <10 %). L'équipement doit fournir un contrôle précis de la température (écart <±1 °C), une résistance à la corrosion (H₂SO₄, pH 1-3) et un transfert de chaleur efficace (efficacité de >90 %) pour éviter les contraintes thermiques (taux de fissuration <2 %) et la volatilisation de la solution (perte de <1 %).

Les unités de chauffage et de refroidissement sont généralement intégrées dans un électrolyseur ou fonctionnent indépendamment, et les types courants comprennent les bains-marie thermostatiques et les refroidisseurs à recirculation. Dans le cas d'un bain-marie thermostatique (modèle DK-8D), la structure se compose d'un évier (acier inoxydable 316 L, volume 5 à 50 L), de tubes chauffants (nichrome, puissance 0,5 à 2 kW), d'un serpentin de refroidissement (cuivre, conductivité thermique > 300 W/m·K), d'une pompe de circulation (débit de 1 à 10 L/min) et d'un thermostat (PID, précision ± 0,5 °C). Le principe de fonctionnement est basé sur la capacité calorifique de l'eau (4,18 kJ/kg·K), le tube chauffant est chauffé à 20-60 °C pour faciliter le dépôt (rendement >95 %), et le serpentin de refroidissement est mis en circulation avec de l'eau (5-15 °C) pour réduire la température et éviter la surchauffe (>80 °C). Le grade 316L (taux de corrosion < 0,01 mm/an) assure une faible contamination (Fe<5 ppm). Les dispositifs de sécurité comprennent une protection contre la surchauffe (mise hors tension > 85 °C) et une alarme de niveau de liquide (niveau d'eau < 10 %).

Le processus commence par la préparation de l'électrolyte. L'électrolyte (Na₂WO₄, 0,05–0,2 mol/L, pH 1–3) a été placé dans un électrolyseur, de l'eau désionisée a été injectée dans un bain-marie (conductivité < 10 µS/cm, taux de remplissage 80–90 %), température de consigne 25–40 °C (optimale pour le dépôt) et préchauffée pendant 10–20 minutes (écart <± 0,5 °C). Pendant le dépôt (pression constante de 2 à 5 V, 30 à 120 minutes), la pompe de circulation (débit de 2 à 5 L/min) maintient une température uniforme (écart <± 1 °C). Après dépôt, les électrodes (FTO+WO₃) sont transférées dans un bain-marie (60-80°C, 10-30 min) pour un traitement thermique afin d'améliorer l'adhérence du film (>5 MPa) ou refroidies à <40°C (5-10 min) pour éviter les contraintes thermiques. Nettoyage de l'unité (résidu < 1 mg/cm²), traitement des eaux usées (pH 6–8). Le processus nécessite une ventilation (volume d'air 200–500 m³/h) et un contrôle du brouillard acide (H₂SO₄<1 mg/m³). La microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (XRD) ont été utilisées pour détecter la morphologie (porosité <10 %) et la forme cristalline (monoclinique, espacement de 0,38 nm entre les plans cristallins).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'efficacité du contrôle de la température. La température de dépôt est de 25 à 40 °C, la volatilisation (>5 %) est trop élevée (>60 °C) et le dépôt lent (<0,01 µm/min) est trop faible (<20 °C). La température du traitement thermique est de 60 à 80 °C, trop élevée (>200 °C), le film se fissure (>5 %), est trop faible (<40 °C) et a une mauvaise adhérence (<3 MPa). La précision du contrôle de la température ± 0,5 °C et l'écart de >±2 °C entraîne un dépôt irrégulier (écart d'épaisseur > 15 %). Le débit de la pompe de circulation est de 2 à 5 L/min et l'écart de température est de >±3 °C s'il est trop faible (<1 L/min). La température de l'eau de refroidissement est de 5 à 15 °C, trop élevée (>20 °C) et faible rendement (<80 %). Le matériau de l'évier doit être de 316L (Fe<5 ppm) et la qualité de l'eau doit être pure (impuretés < 10 ppm). La durée de fonctionnement est de 10 à 120 minutes et la consommation d'énergie est élevée (>0,2 kWh/L) pendant trop longtemps (>4 heures). Les

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

avantages de l'unité sont un contrôle précis de la température (écart $\leq \pm 0,5^{\circ}\text{C}$) et une prise en charge du dépôt et du traitement thermique (rendement $> 95\%$). L'investissement est modéré (1 000 \$ à 5 000 \$ l'unité) et l'entretien est simple (environ 200 \$ par année). Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (0,1 à 0,3 kWh/L) et une inadaptation aux températures ultra-élevées ($>200^{\circ}\text{C}$). L'évier doit être détartré (tous les 3 mois, coût 20 \$). L'unité de chauffage et de refroidissement fournit un environnement stable pour le dépôt de tungstène et garantit la qualité du film.

7.3.6 Équipement de filtration

L'équipement de filtration est utilisé pour purifier la solution électrolytique dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt électrochimique, éliminer les particules en suspension ($>0,1\ \mu\text{m}$), les impuretés (Fe, C <10 ppm) et les précipités ($<1\%$), et assurer la transparence de la solution ($>95\%$) et la pureté du film WO_3 ($>99,9\%$). L'équipement doit être très efficace en matière de filtration (récupération de $>98\%$), de résistance à la corrosion (pH 1-3) et de faible contamination (Fe <5 ppm) pour permettre un dépôt uniforme (écart d'épaisseur $<10\%$).

Les types courants d'équipements de filtration comprennent les filtres à vide et les filtres à pression, avec des filtres à vide (modèle SHZ-DIII) adaptés aux laboratoires (0,1 à 10 L/lot). La structure se compose d'un entonnoir Brinell (polypropylène PP, volume 0,1 à 5 L), d'une membrane (PTFE, taille des pores 0,1 à 0,45 μm), d'une bouteille filtrante aspirante (verre, volume 0,5 à 10 L), d'une pompe à vide (puissance 0,1 à 0,5 kW, vide final <10 Pa) et d'un tube (PTFE, diamètre intérieur 5 à 10 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur une pression négative (0,05–0,08 MPa), le passage de l'électrolyte (Na_2WO_4 , pH 1–3) à travers la membrane (taux de filtration 1–10 mL/s) et la rétention des particules (taux d'élimination $>99\%$). Les membranes en PTFE (pH 1-14) évitent la contamination (Fe <5 ppm) et le polissage de l'entonnoir (Ra $<0,5\ \mu\text{m}$) réduit le transfert ($<1\ \text{mg}/\text{cm}^2$).

La procédure commence par le prétraitement de la solution. L'électrolyte (0,05 à 0,2 mol/L de Na_2WO_4) a été laissé reposer pendant 1 à 2 heures (précipitations $<1\%$), versé dans un entonnoir Brinell et un filtre en PTFE préposé (taille des pores 0,45 μm , propreté Ra $<0,5\ \mu\text{m}$). La pompe à vide (degré de vide 0,05 à 0,08 MPa) a été démarrée, filtrée pendant 5 à 20 minutes et le filtrat a été collecté dans la bouteille filtrante d'aspiration (taux de récupération $>98\%$). Les résidus sur la membrane ($<0,1\ \text{g}/\text{L}$) ont été lavés avec de l'eau désionisée (50 à 100 ml) et les déchets ont été neutralisés (pH de 6 à 8). Le filtrat a été transféré dans l'électrolyseur, et la membrane et l'entonnoir ont été nettoyés (éthanol, résiduel $<1\ \text{mg}/\text{cm}^2$). Le procédé nécessite une ventilation (200 m^3/h) et un contrôle du brouillard acide (H_2SO_4 $<1\ \text{mg}/\text{m}^3$). Le filtrat a été détecté à l'aide d'une spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) et d'un conductimètre pour détecter la transparence ($>95\%$) et les impuretés (Fe <5 ppm).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à l'efficacité de la filtration. La taille des pores de la membrane est de 0,1 à 0,45 μm , et les particules trop grosses ($>1\ \mu\text{m}$), qui fuient ($>1\%$) et qui sont trop petites ($<0,05\ \mu\text{m}$) ont un débit lent ($<1\ \text{mL}/\text{s}$). Vide 0,05 à 0,08 MPa, dommages à la membrane trop élevés ($>0,09\ \text{MPa}$) (durée de vie <100 fois), trop faibles ($<0,02\ \text{MPa}$) et faible rendement ($<50\%$). Le temps de filtration est de 5 à 20 minutes et la consommation d'énergie est élevée ($>0,1\ \text{kWh}/\text{L}$) si elle est trop longue (>30 minutes). Le volume de lavage est de 50 à 100 ml, une trop grande quantité (>200 ml)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

est coûteuse ($> 0,1$ \$/L), trop peu (< 20 ml) et des impuretés résiduelles ($Fe > 10$ ppm). La membrane a besoin de PTFE (durée de vie > 200 cycles) et l'entonnoir a besoin de PP ($Fe < 5$ ppm). L'efficacité du traitement des gaz d'échappement > 98 % et les émissions < 1 mg/m³. L'avantage de l'équipement de filtration est qu'il est très efficace (élimination de > 99 %) et qu'il convient aux petits essais (0,1 à 10 L/lot). Faible investissement (500 à 2 000 \$/unité) et entretien simple (environ 100 \$ par an). Cependant, ses inconvénients incluent une filtration lente (< 10 mL/s) et inadaptée à la production de masse (> 10 L). Les membranes doivent être remplacées (10 \$ par 100 à 200 cycles). L'équipement de filtration prend en charge la purification de l'électrolyte jaune de trioxyde de tungstène et assure la qualité des dépôts.

7.3.7 Équipement d'analyse et d'essai

L'équipement d'analyse et de test est utilisé pour surveiller en temps réel les performances (épaisseur, forme cristalline, bande interdite) des couches minces d'électrolyte (pH, concentration) et de WO₃ dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt électrochimique afin d'assurer la stabilité du processus (écart de dépôt < 10 %) et la qualité du produit (pureté $> 99,9$ %). L'appareil nécessite une grande précision (erreur $< \pm 1$ %), une réponse rapide (< 1 seconde) et une durabilité (durée de vie > 5 ans) pour prendre en charge les applications photocatalytiques (efficacité de dégradation > 85 %) et électrochromes (efficacité de coloration > 50 cm²/C).

L'équipement d'analyse et de test comprend des pH-mètres, des spectromètres ultraviolets-visibles (UV-Vis), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (XRD) et des potentiostats. Si l'on prend l'exemple du potentiostat (modèle CHI-660E), sa structure comprend une interface d'électrode (système à trois électrodes), un module de contrôle de potentiel/courant (précision $\pm 0,1$ mV/ $\pm 0,1$ μ A), un système d'acquisition de données (fréquence d'échantillonnage > 1 kHz) et un logiciel (analyse CV, EIS). D'autres appareils tels que le MEB (modèle JEOL JSM-7800F, résolution 1 nm) pour la topographie, la DRX (Bruker D8, précision angulaire $\pm 0,01^\circ$) pour la forme cristalline, l'UV-Vis (Shimadzu UV-2600, précision de longueur d'onde $\pm 0,5$ nm) pour la mesure de la bande interdite, le pH-mètre (Mettler Toledo, précision $\pm 0,01$) pour la surveillance de l'électrolyte.

La procédure commence par un test d'électrolyte. Le pH-mètre mesure la solution (Na₂WO₄, 0,05-0,2 mol/L), contrôle le pH de 1 à 3 (écart $< \pm 0,1$) et l'UV-Vis détecte la concentration (erreur $< \pm 1$ %). Pendant le dépôt (2-5 V, 30-120 min), le poste de travail enregistre le courant (0,1-1 mA/cm²) et le courant électrique (efficacité coulombienne > 90 %), et analyse la cinétique de dépôt (courbe CV, vitesse de balayage 10 mV/s). Après dépôt, la morphologie du film mince WO₃ (substrat FTO) a été observée par MEB (porosité < 10 %), la forme cristalline a été confirmée par XRD (monoclinique, espacement des plans de 0,38 nm) et la bande interdite a été mesurée par UV-Vis (2,6–2,8 eV). Lavage de l'échantillon (éthanol, $<$ résiduel 1 mg/cm²), étalonnage de l'équipement (mensuel, erreur $< \pm 1$ %). Le processus doit se dérouler dans un environnement propre (poussière < 1 mg/m³). Les données d'essai ont été utilisées pour optimiser le processus (taux de dépôt 0,01–0,1 μ m/min).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'effet de détection. La précision du pH $\pm 0,01$ et l'écart $> \pm 0,1$ affecte le dépôt (WO₂ $> 0,5$ %). La précision de la longueur d'onde UV-Vis \pm de 0,5 nm et l'erreur est $> \pm$ concentration d'erreur de jugement de 2 nm (> 5 %). La résolution MEB < 1 nm, trop faible

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(>5 nm) pour résoudre les nanostructures (20-200 nm). La précision de l'angle XRD $\pm 0,01^\circ$ et l'écart est de $> \pm 0,05^\circ$, ce qui fausse l'évaluation de la forme cristalline (rapport monoclinique <80 %). La précision actuelle du poste de travail \pm de 0,1 μA , et l'erreur $\pm 1 \mu\text{A}$ affecte l'analyse cinétique (erreur > 10 %). Le temps de détection est de 5 à 30 minutes/échantillon, ce qui est trop long (>1 heure) et inefficace (<10 échantillons/heure). Le matériau de l'équipement doit être propre (verre, Pt, Fe<1 ppm). L'avantage de l'équipement d'analyse et de test est une grande précision (erreur $\leq \pm 1 \%$), et la prise en charge de l'analyse multiparamétrique (morphologie, forme cristalline, performance). L'investissement est élevé (10 000 à 500 000 \$ US/unité), mais la durée de vie est longue (>5 ans). Cependant, ses inconvénients comprennent un fonctionnement complexe (formation requise > 1 semaine) et des coûts d'entretien élevés (environ 1 000 \$ par unité et par an). La préparation de l'échantillon doit être propre (poussière < 1 mg/m³). L'équipement d'analyse et d'essai assure l'assurance qualité du dépôt de tungstène et garantit les performances du film.

7.4 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt physique en phase vapeur

Lorsque le tungstène ou le WO_3 est préparé par dépôt physique en phase vapeur (PVD), le tungstène ou le WO_3 est déposé dans un environnement sous vide pour former des films minces WO_3 (épaisseur 10-1000 nm), qui sont largement utilisés dans l'électrochromie (efficacité de coloration >50 cm²/C), la photocatalyse (efficacité de dégradation >85 %) et les capteurs (limite de détection <1 ppm). La méthode PVD transfère les atomes cibles au substrat par évaporation ou pulvérisation cathodique, et nécessite un vide poussé (<10⁻⁴ Pa), un contrôle précis (taux de dépôt de 0,1 à 10 nm/s) et une stabilité (5000 heures de fonctionnement continu) pour garantir une pureté élevée (>99,9 %), une uniformité (écart d'épaisseur <5 %) et une polymorphologie (monoclinique ou amorphe) des films WO_3 . L'équipement de base comprend l'équipement de source d'évaporation, les systèmes de vide, les dispositifs de chauffage et de refroidissement du substrat et l'équipement de surveillance de l'épaisseur du film, et sa fonction, sa structure, ses points de fonctionnement et ses caractéristiques techniques sont analysés en détail dans cette section, combinés à des données professionnelles et à des applications industrielles.

7.4.1 Équipement de source d'évaporation

Dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par PVD, l'équipement de source d'évaporation est utilisé pour chauffer le matériau cible (comme la poudre WO_3 ou les particules de tungstène) à l'état vaporisé, et générer un flux d'atomes ou de molécules à déposer sur le substrat pour former un film mince WO_3 (taux de dépôt 0,1 à 5 nm/s). L'équipement doit avoir une efficacité thermique élevée (>90 %), une résistance à haute température (>2000°C) et une faible contamination (Fe, C<5 ppm) pour garantir la qualité du film.

Les types courants d'équipements de source d'évaporation comprennent les sources d'évaporation par résistance et les sources d'évaporation par faisceau d'électrons, et les sources d'évaporation par faisceau d'électrons (modèle EB-500) sont largement utilisées pour le dépôt de WO_3 en raison de leur température élevée et de leur grande précision. La structure se compose d'un creuset (alumine ou molybdène, volume 10–100 cm³, résistance à la température >2500°C), d'un canon à électrons (puissance 1–10 kW, courant

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de faisceau 0,1–1 A), d'un système de refroidissement par eau (débit 1–5 L/min, 5–15°C) et d'un champ magnétique de déviation (intensité 0,01–0,1 T). Le principe de fonctionnement est basé sur un faisceau d'électrons (tension d'accélération 5-10 kV) bombardant la cible, la sublimation WO₃ (point de fusion 1473 °C) pour former une phase vapeur, qui se dépose sur un substrat (distance 10-50 cm). Les creusets sont en alumine (pureté >99,5 %) pour éviter toute contamination (Al<5 ppm) et le système de refroidissement par eau est protégé contre la surchauffe (<100°C). Le champ magnétique de déviation contrôle le spot du faisceau (1 à 5 mm de diamètre) pour assurer une évaporation uniforme (écart de dépôt <5 %).

La procédure commence par la préparation de la cible. De la poudre de WO₃ (pureté >99,9 %, granulométrie 0,1 à 1 mm) ou des granulés de tungstène (diamètre 1 à 5 mm) ont été chargés dans des creusets (densité de charge 0,5 à 1 g/cm³) et les creusets ont été pré-nettoyés (éthanol, résiduel < 1 mg/cm²). La chambre à vide a été pompée à <10⁻⁴ Pa, le canon à électrons (puissance 2-5 kW) a été activé, la cible a été préchauffée (1000-1200 °C pendant 5 min) et la température d'évaporation a été augmentée (1500-1800 °C). Cibles de balayage par faisceau d'électrons (fréquence 1-10 Hz) pendant 10 à 60 minutes avec des épaisseurs de film de 100 à 500 nm. Après le dépôt, éteignez le canon à électrons et laissez refroidir à < 100 °C (10 à 20 min). Récupération des résidus cibles (>90 %), nettoyage du creuset (ultrasons, 40 kHz). Le processus doit être propre (poussière< 0,1 mg/m³). La microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées pour détecter la morphologie (porosité <5 %) et la forme cristalline (monoclinique, espacement des plans 0,38 nm).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à l'effet de dépôt. La température d'évaporation est de 1500–1800 °C, trop élevée (>2000 °C) se décompose (WO₂>1 %), et trop basse (<1400 °C) s'évapore lentement (<0,1 nm/s). La puissance du faisceau d'électrons est de 2 à 5 kW, trop élevée (>10 kW), éclaboussure de cible (contamination > 10 ppm), trop faible (<1 kW) et faible rendement (<50 %). La charge du creuset est de 0,5 à 1 g/cm³ et l'évaporation est irrégulière (écart >10 %) et trop élevée (>2 g/cm³). Le diamètre du faisceau est de 1 à 5 mm, il est trop grand (>10 mm) et le dépôt est irrégulier (>10 %). Vide < 10⁻⁴ Pa, oxydation trop élevée (>10⁻³ Pa) (O₂>1 ppm). Débit de refroidissement par eau 1–5 L/min, trop faible (<0,5 L/min) et trop chaud (>150°C). L'avantage de la source d'évaporation est son taux de dépôt élevé (0,1–5 nm/s) et sa capacité à produire du WO₃ de haute pureté (>99,9 %). L'investissement est modéré (1 à 50 000 dollars américains/unité) et la durée de vie est longue (> 2000 heures). Cependant, ses inconvénients incluent une consommation d'énergie élevée (1 à 5 kWh/m²). Le taux d'utilisation visé est faible (<50 %) et nécessite un réapprovisionnement fréquent (coût de 50 \$/kg). Les éclaboussures doivent être protégées (efficacité < 90 %). La source d'évaporation fournit une source de phase vapeur à haut rendement pour le film jaune de trioxyde de tungstène.

7.4.2 Systèmes de vide

Le système de vide fournit un environnement à basse pression (<10⁻⁴ Pa) pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par PVD, réduit les collisions de gaz (libre parcours moyen >1 m) et assure un transfert linéaire des atomes cibles vers le substrat (efficacité de dépôt > 95 %). Le système nécessite une vitesse de pompage élevée (>100 L/s) et un faible taux de fuite (<10⁻⁸ Pa·m³/s) et la stabilité (fonctionnement continu >5000 heures).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le système de vide (modèle VP-1000) se compose d'une chambre à vide (acier inoxydable 304, volume 0,1 à 10 m³), d'une pompe mécanique (vitesse de pompage 10 à 50 m³/h, vide ultime 1 Pa), d'une pompe moléculaire (vitesse de pompage 500 à 2000 L/s, vide ultime <10⁻⁶ Pa), d'une vanne (acier inoxydable 316L, taux d'étanchéité >99,9 %) et d'un vacuomètre (thermocouple + ionisation, précision ±1 %). Le principe de fonctionnement est basé sur l'aspiration en plusieurs étapes, avec des pompes mécaniques qui pompent grossièrement à 1-10 Pa et des pompes moléculaires qui pompent finement à <10⁻⁴ Pa, où les atomes de WO₃ se déposent à basse pression (taux de collision <1 %). Polissage des parois de la chambre sous vide (Ra <0,5 μm) pour réduire l'adsorption (H₂O<1 ppm). Le piège à froid (azote liquide, -196 °C) capte les gaz résiduels (O₂<0,1 ppm). Les dispositifs de sécurité comprennent une protection contre les surtensions (>10⁻² Pa hors tension) et la détection du taux de fuite (détection de fuite, <10⁻⁸ Pa·m³/s).

Le processus commence par la préparation sous vide. Nettoyage de la chambre sous vide (éthanol, < résiduel 1 mg/cm²), de la cible de montage et du substrat (verre FTO, 10–100 cm²). Fermez la vanne, démarrez la pompe mécanique (5 à 10 min, 1 Pa) et changez la pompe moléculaire (10 à 20 min, <10⁻⁴ Pa). Surveillance du vacuomètre (fréquence 1 Hz) maintenue à <10⁻⁴ Pa (fluctuation <±10 %) pendant le dépôt. Après le dépôt (10 à 60 minutes), de l'azote de haute pureté (99,999 %, 0,1 à 1 Pa/min) est lentement introduit pour rétablir une pression normale. Entretien de l'ensemble de pompes (coût de remplacement de l'huile de 1000 \$ par 50 heures) Le processus doit être propre (poussière< 0,1 mg/m³). L'uniformité (écart d'épaisseur <5 %) est détectée par MEB du film.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'efficacité du vide. Vide < 10⁻⁴ Pa, oxydation trop élevée (>10⁻³ Pa) (WO₂>1 %). Vitesse de pompage 500–2000 L/s, trop faible (<100 L/s) et pompage lent (>30 minutes). Taux de fuite < 10⁻⁸ Pa·m³/s, contamination trop élevée (>10⁻⁷ Pa·m³/s) (O₂>1 ppm). La température du piège froid est de <-150°C, et l'efficacité de capture est faible (<80 %) si elle est trop élevée (>-100°C). La chambre à vide est en 304SS (Fe<5 ppm) et le taux d'adsorption de la paroi interne est de < 1 ppm. La durée de fonctionnement est de 20 à 90 minutes et la consommation d'énergie est élevée (>1 kWh/m³) pendant trop longtemps (>4 heures). L'avantage du système de vide est le vide poussé (<10⁻⁴ Pa) et le support d'un WO₃ de haute qualité (pureté > 99,9 %). La vitesse de pompage est rapide (<30 minutes) et adaptée aux essais pilotes (0,1 à 10 m³). Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (0,5 à 2 kWh/m³). L'investissement est important (5 à 200 000 \$ par plateau) et l'entretien est complexe (environ 1 000 \$ par an). Les pompes moléculaires doivent être entretenues régulièrement (tous les 2 ans, coût 2 000 \$). Le système d'aspiration fournit un environnement propre pour le dépôt de tungstène.

7.4.3 Dispositifs de chauffage et de refroidissement du substrat

Le dispositif de chauffage et de refroidissement du substrat régule la température du substrat (25-400 °C) lors de la préparation du trioxyde de tungstène jaune par PVD afin d'optimiser la forme cristalline (monoclinique ou amorphe) et l'adhérence (>5 MPa) du film WO₃, et refroidit rapidement (<40 °C) après dépôt pour éviter les contraintes thermiques (taux de fissuration <2 %). L'équipement doit être contrôlé avec précision en température (écart <±1°C), un transfert de chaleur efficace (>90 %) et résistant au vide

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(<10⁻⁴ Pa).

L'unité (modèle HT-200) se compose d'une table chauffante (graphite ou céramique, puissance 0,5 à 5 kW), d'un serpentin de refroidissement (cuivre, conductivité thermique > 300 W/m·K), d'un thermocouple (type K, précision ± 0,5 °C), d'un thermostat (PID, précision ± 1 °C) et d'un système de refroidissement par eau (débit de 1 à 5 L/min, 5 à 15 °C). Le principe de fonctionnement est basé sur le chauffage par résistance (25-400 °C) pour favoriser la diffusion atomique (taille des grains 20-100 nm) et le refroidissement rapide de la bobine refroidie à l'eau (vitesse de refroidissement 5-20 °C/min). Table en graphite (conductivité thermique 100 W/m·K), résistance aux hautes températures (>1000°C), revêtement céramique (alumine, pureté > 99,5 %) pour éviter la contamination (C<5 ppm). Scellé sous vide (taux de fuite < 10⁻⁸ Pa·m³/s) pour assurer la stabilité.

Le processus commence par la préparation du support. Verre FTO (10–100 cm²) nettoyé (ultrasons, 40 kHz, 10 min) et fixé sur une table chauffante. La chambre à vide est pompée à <10⁻⁴ Pa, la table chauffante est chauffée à 100-300 °C (5-10 °C/min) et la température est maintenue constante (écart <± 1°C) pendant le dépôt (10-60 minutes). Après le dépôt d'OO₃ (épaisseur 100-500 nm), le refroidissement par eau (débit 2-5 L/min) a été initié et refroidi à <40°C (10-20 minutes). Le thermocouple est surveillé en temps réel (1 Hz) et le thermostat ajuste la puissance (erreur <±1 %). Nettoyage de l'unité (éthanol, résiduel < 1 mg/cm²). Le processus doit être propre (poussière < 0,1 mg/m³). La forme cristalline (rapport monoclinique > 80 %) et la morphologie (porosité <5 %) ont été détectées par DRX et MEB des couches minces.

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à la qualité du film. Température de chauffage 100–300°C, dommage du substrat trop élevé (>400°C) (résistance FTO >50 Ω/carré), proportion amorphe trop faible (<50°C) élevée (>50 %). La vitesse de refroidissement est de 5 à 20 °C/min, la fissuration (>5 %) est trop rapide (>30 °C/min) et le faible rendement (<80 %) est trop lent (<2 °C/min). La précision du contrôle de la température est de ± 1°C, l'écart est de >± 5°C et le dépôt est inégal (>10 %). Le débit de refroidissement par eau est de 2 à 5 L/min, et le refroidissement est lent (>30 minutes) s'il est trop faible (<1 L/min). La table chauffante doit être en graphite ou en céramique (C<5 ppm). La durée de fonctionnement est de 20 à 90 minutes et la consommation d'énergie est élevée (>0,5 kWh/m²) pendant trop longtemps (> 4 heures). Les avantages de l'appareil sont un contrôle précis de la température (écart <± 1°C) et la prise en charge de l'optimisation polymorphe (monoclinique > 80 %). L'investissement est modéré (2000-10 000 dollars US/unité), et la durée de vie est longue (> 5000 heures). Cependant, ses inconvénients incluent une consommation d'énergie élevée (0,2 à 0,5 kWh/m²). Des précautions sont requises pour un fonctionnement à haute température (coût 100 \$/temps). De l'eau pure (impuretés < 10 ppm) est nécessaire pour le refroidissement par eau. L'appareil fournit un support de température pour le film de tungstène.

7.4.4 Équipement de surveillance de l'épaisseur du film

Le dispositif de surveillance de l'épaisseur du film mesure l'épaisseur du film WO₃ (10-1000 nm) en temps réel lors de la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode PVD, garantissant ainsi la précision du dépôt (écart <5 %) et la cohérence des performances (efficacité électrochrome >50 cm²/C).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'appareil doit être haute résolution ($<0,1$ nm), réactif (<1 s) et résistant au vide ($<10^{-4}$ Pa).

Le type courant d'équipement de surveillance (modèle QCM-200) est une microbalance à cristal de quartz (QCM), qui se compose d'un cristal de quartz (fréquence 5-10 MHz, précision $\pm 0,1$ Hz), d'un oscillateur (puissance 0,1-0,5 W), d'un contrôleur (affichage numérique, précision $\pm 0,1$ nm) et d'un bouclier (acier inoxydable 316L, conductivité thermique < 15 W/m·K). Le principe de fonctionnement est basé sur la variation de la fréquence cristalline avec la masse (équation de Sauerbrey, $1 \text{ Hz} \approx 1 \text{ ng/cm}^2$), le dépôt de WO_3 augmente la masse, la fréquence diminue et le contrôleur convertit l'épaisseur (densité $7,16 \text{ g/cm}^3$). Les cristaux de quartz (10 à 20 mm de diamètre) résistent à la température (<200 °C) et sont protégés contre la surchauffe (<100 °C). La précision du QCM \pm de 0,1 nm, ce qui le rend adapté à la surveillance en temps réel (taux de dépôt de 0,1 à 5 nm/s).

Le processus commence par l'installation de l'appareil. Le QCM a été fixé dans une chambre à vide (à 5-10 cm du substrat) et les cristaux ont été pré-nettoyés (éthanol, résidu $< 1 \text{ mg/cm}^2$). Pompage sous vide à $<10^{-4}$ Pa et fréquence cristalline calibrée (erreur $< \pm 0,1$ Hz). Pendant le dépôt (10 à 60 minutes), QCM enregistre l'épaisseur en temps réel (fréquence 1 Hz) et contrôle le taux d'évaporation (0,1 à 5 nm/s). Une fois que l'épaisseur cible (100-500 nm) est atteinte, le dépôt est arrêté. Remplacement des cristaux (50 \$/pièce par 100 à 200 cycles) Exportation des données du contrôleur pour vérifier l'exactitude du dépôt (écart <5 %). Le processus doit être propre (poussière $< 0,1 \text{ mg/m}^3$). Des couches minces ont été testées avec MEB et ellipsométrie pour détecter l'épaisseur (écart <5 %) et l'indice de réfraction (2,0-2,2).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle pour le suivi de l'efficacité. La fréquence cristalline est de 5 à 10 MHz, et la sensibilité est faible (>1 nm) si elle est trop faible (<5 MHz). Le taux de dépôt est de 0,1 à 5 nm/s, et l'erreur est importante (>10 %) s'il est trop rapide (>10 nm/s). Le cristal se trouve à 5 à 10 cm du substrat et le signal est faible (<80 %) s'il est trop éloigné (>20 cm). La température du bouclier $< 100^\circ\text{C}$, et si elle est trop élevée ($>150^\circ\text{C}$), le cristal est désaccordé (erreur >5 %). Le degré de vide $< 10^{-4}$ Pa et la fréquence d'interférence (>1 Hz) est trop élevée ($>10^{-3}$ Pa). La durée de surveillance est de 10 à 60 minutes et la saturation des cristaux (épaisseur > 2000 nm) est trop longue (> 4 heures). Les avantages de l'équipement sont une grande précision ($\pm 0,1$ nm) et une surveillance en temps réel (écart <5 %). L'investissement est modéré (5000-20 000 dollars US/unité), et le fonctionnement est simple. Cependant, les inconvénients incluent la nécessité de remplacer fréquemment les cristaux (coûtant 50 \$ / pièce). Le dépôt à haute température ($>200^\circ\text{C}$) affecte la précision (>5 %). QCM permet un contrôle précis de l'épaisseur des films de tungstène.

7.5 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par dépôt chimique en phase vapeur

Le jaune de tungstène (WO_3) est préparé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) avec un précurseur de tungstène tel que WF_6 ou $\text{W}(\text{CO})_6$ est utilisé comme source de gaz et se dépose à la surface du substrat par réaction chimique pour former des films minces ou des nanostructures WO_3 (épaisseur 10-1000 nm, taille des particules 20-200 nm), qui sont largement utilisés en électrochrome (efficacité colorante $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$), photocatalyse (efficacité de dégradation >85 %) et capteurs (limite de détection <1 ppm). La méthode CVD fait réagir un précurseur de phase gazeuse avec une surface de substrat pour générer du

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WO₃, et le processus nécessite un vide poussé (<100 Pa), un contrôle précis de la température (300-800 °C) et un contrôle du débit de gaz (précision de <±1 %) pour garantir une pureté élevée (>99,9 %), une uniformité (écart d'épaisseur <5 %) et une forme cristalline (monoclinique ou amorphe) du film. L'équipement de base comprend la chambre de réaction, le système d'alimentation en gaz, le système de chauffage, le système de vide et l'unité de traitement des gaz d'échappement, cette section se concentre sur la chambre de réaction et le système d'alimentation en gaz, et analyse en détail leur fonction, leur structure, leurs points de fonctionnement et leurs caractéristiques techniques, combinés à des données professionnelles et à des applications industrielles.

7.5.1 Chambres de réaction

La chambre de réaction est l'équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par CVD, qui est utilisé pour fournir un environnement contrôlé pour la réaction chimique des gaz précurseurs (par exemple, WF₆) et des gaz réactifs (par exemple, O₂) à la surface du substrat pour déposer des films minces WO₃ (taux de dépôt 0,1 à 10 nm/s). Il doit être résistant aux températures élevées (>1000°C), à la corrosion (HF, H₂) et à une étanchéité élevée (taux de fuite < 10⁻⁸ Pa·m³/s) pour garantir la qualité du film (pureté >99,9 %) et la stabilité du processus.

La chambre de réaction (modèle CVD-300) se compose d'une chambre (quartz ou acier inoxydable 316 L, volume 0,1 à 10 L), d'un support de substrat (graphite ou céramique, surface 10 à 500 cm²), d'un système de chauffage (infrarouge ou résistif, puissance 1 à 10 kW), d'un distributeur de gaz (acier inoxydable 316L, alésage 0,1 à 1 mm) et d'un orifice d'échappement (PTFE ou 316L, diamètre intérieur de 10 à 50 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur une réaction en phase gazeuse dans laquelle WF₆+O₂ réagit sur un substrat (verre FTO, 300–600 °C) : $WF_6 + 3/2O_2 \rightarrow WO_3 + 3F_2$ pour générer un film WO₃. La chambre en quartz (pureté > 99,9 %) résiste aux températures élevées (>1200°C) et à la corrosion (HF<1 ppm), et le distributeur de gaz assure un débit de gaz uniforme (déviations du champ d'écoulement <5 %). L'endoprothèse de base est recouverte d'alumine (pureté >99,5 %) pour éviter la contamination (C<5 ppm). Le système d'étanchéité (joint torique, Viton) maintient un vide (<100 Pa) et un taux de fuite de <10⁻⁸ Pa·m³/s.

Le processus commence par la préparation de la chambre. Nettoyage des cavités (eau déminéralisée et éthanol, résidu < 1 mg/cm²), nettoyage basal (FTO, 10-100 cm²) par ultrasons (40 kHz, 10 min), fixé sur l'endoprothèse. La chambre est évacuée à <10 Pa et chauffée à 300–600 °C (vitesse de chauffage 5–10 °C/min). Les précurseurs (WF₆, débits de 10 à 50 cm) et O₂ (débits de 50 à 200 cm) sont introduits, les pressions de réaction sont de 1 à 100 Pa, le dépôt est de 10 à 60 minutes et l'épaisseur du film est de 100 à 500 nm. Après le dépôt, la source d'air est éteinte, refroidie à <100 °C (5 à 10 °C/min) et la pression atmosphérique est rétablie grâce à du N₂ de haute pureté (99,999 %). Nettoyage des cavités (purge N₂ + nettoyage au plasma, résiduel <0,1 mg/cm²). Le processus doit être propre (poussière < 0,1 mg/m³). La microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) ont été utilisées pour détecter la topographie (porosité <5 %), la forme cristalline (monoclinique, espacement des plans 0,38 nm) et la bande interdite (2,6-2,8 eV).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à l'effet de dépôt. La température de réaction est de 300

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

à 600 °C, avec un dépôt trop élevé (>800 °C) avec des sous-produits accrus ($WO_2 > 1\%$), et un dépôt trop faible (<200 °C) et lent (<0,1 nm/s). Pressions de 1 à 100 Pa, réactions en phase gazeuse trop élevées (>500 Pa), réactions en phase gazeuse (particules >1 μm), trop faibles (<0,1 Pa) et faible efficacité de dépôt (<50 %). Le rapport de débit d'air $WF_6 : O_2 = 1:5-1:10$ est trop élevé (>1:2), F_2 de corrosion (durée de vie de la cavité < 1000 heures), trop faible (<1:20) et réaction incomplète (rendement $WO_3 < 80\%$). La cavité doit être en quartz ($Si < 5\text{ ppm}$) avec un taux de fuite d'étanchéité de $< 10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$. Le temps de dépôt est de 10 à 60 minutes et le film se fissure (> 5 %) s'il est trop long (>2 heures). L'avantage de la chambre de réaction est que l'environnement est contrôlable (rendement > 95 %) et qu'elle convient aux WO_3 de haute pureté (>99,9 %). L'investissement est modéré (1 à 100 000 \$/unité) pour soutenir le laboratoire et le pilote (0,1 à 10 L). Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (0,5 à 2 kWh/m²). Nettoyage complexe (0,5 heure par séance, coût 50 \$). Le sous-produit (HF) doit être traité (coût 20 \$/m³). La chambre de réaction fournit un environnement réactionnel stable pour le dépôt de trioxyde de tungstène jaune.

7.5.2 Systèmes d'alimentation en gaz

Le système d'alimentation en gaz est utilisé dans la préparation CVD du trioxyde de tungstène jaune pour l'administration précise de gaz précurseurs (par exemple, WF_6), de gaz réactionnels (par exemple, O_2) et de gaz vecteurs (par exemple, N_2 ou Ar), assurant une distribution uniforme des gaz réactifs (déviations de débit $\leq \pm 1\%$) et des rapports stœchiométriques ($WF_6 : O_2 = 1:5-1:10$). Le système doit être très précis (contrôle de débit $\pm 0,1\text{ sccm}$), résistant à la corrosion (WF_6 , résistance HF) et de sécurité (taux de fuite $< 10^{-9}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) pour éviter la contamination ($Fe, C < 5\text{ ppm}$) et les fluctuations du processus (écart de dépôt >5 %).

Le système d'alimentation en gaz (modèle GS-500) se compose d'une bouteille de gaz (acier inoxydable 316 L, volume 10-50 L, pression > 10 MPa), d'un régulateur de débit massique (MFC, 1-500 cm³/cm, précision $\pm 0,5\%$), d'une tuyauterie (PTFE ou 316L, D.I. 2-10 mm), d'une vanne (316 L, étanchéité > 99,9 %) et d'un régulateur de pression (précision $\pm 0,1\text{ MPa}$). Le principe de fonctionnement est basé sur le MFC régulant avec précision le débit de gaz, WF_6 (point d'ébullition 17 °C, pureté >99,9 %) est émis par la bouteille, mélangé avec O_2 (pureté > 99,999 %) et N_2 (gaz vecteur, pureté >99,999 %) et acheminé dans la chambre de réaction (pression 1-100 Pa). Les tubes en PTFE (résistant aux HF, taux de corrosion < 0,01 mm/an) assurent une faible contamination ($Fe < 5\text{ ppm}$). Les dispositifs de sécurité comprennent la détection des fuites (détection de fuite He, $< 10^{-9}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) et la vanne d'arrêt d'urgence (réponse <0,1 seconde).

Le processus commence par la préparation du gaz. Les bouteilles (WF_6, O_2, N_2) vérifient la pression (1-10 MPa) et se connectent au MFC (pré-calibré, erreur $\leq \pm 0,5\%$). Nettoyage des tuyaux et des vannes (purge au N_2 , résidu <0,1 mg/cm²), évacuation du système à <10 Pa, détection des fuites ($< 10^{-9}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$). Réglez le débit WF_6 10-50 sccm, le débit O_2 50-200 sccm, le débit N_2 100-500 sccm, la pression totale 1-100 Pa. Une fois que la chambre est chauffée à 300-600 °C, la vanne est ouverte, le mélange gazeux pénètre dans la chambre et il est déposé pendant 10 à 60 minutes (épaisseur 100-500 nm). Après le dépôt, fermez le WF_6 et purgez le tuyau avec N_2 (500 sccm, 5 min). Les cylindres sont stockés dans une hotte (500 m³/h) et les gaz d'échappement (HF, F_2) sont absorbés par la solution caustique (rendement >99 %).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Étalonnage MFC (tous les 6 mois, coût 100 \$). L'uniformité (écart <5 %) et la forme cristalline (rapport monoclinique > 80 %) ont été testées par MEB et XRD.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'efficacité de l'approvisionnement en gaz. Débit WF_6 10–50 sccm, réactions secondaires trop élevées (>100 sccm) (F_2 >10 ppm), dépôt lent trop faible (<5 sccm) (<0,1 nm/s). O_2 débit 50–200 sccm, trop élevé (>500 sccm), oxydation excessive (porosité > 10 %), trop faible (<20 sccm), WO_3 incomplet (rendement <80 %). Débit N_2 100–500 sccm, réaction de dilution trop élevée (>1000 sccm) (efficacité < 70 %). La précision MFC \pm de 0,5 % et l'erreur de $\geq \pm 2$ % entraîne un dépôt inégal (>10 %). Le matériau du tuyau doit être en PTFE (Fe<5 ppm), une pression de 1 à 100 Pa et une formation de particules (>1 μm) si elle est trop élevée (>500 Pa). L'efficacité du traitement des gaz d'échappement > de 99 % et les émissions < 1 mg/m³. Les avantages du système d'alimentation en gaz sont un débit précis (écart $\leq \pm 1$ %) et un dépôt stable (rendement > 95 %). L'investissement est modéré (50 millions – 50 000 dollars américains/plateau) et convient à une variété de précurseurs (WF_6 , $W(CO)_6$). Cependant, ses inconvénients incluent la toxicité élevée de WF_6 (nécessite une protection, coûte 200 \$ par visite). Les tuyaux sont sensibles à la corrosion (HF, durée de vie < 2 ans). Coût élevé du traitement des gaz d'échappement (20 \$/m³). Le système d'alimentation en gaz permet un contrôle précis de l'air comprimé pour le dépôt de xantone.

7.5.3 Systèmes de chauffage

Le système de chauffage est utilisé pour fournir un environnement à haute température (300–800 °C) pour la chambre de réaction et le substrat dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par CVD, et pour favoriser la réaction chimique des précurseurs (par exemple, WF_6) et des gaz réactifs (par exemple, O_2) sur la surface du substrat pour former des films minces WO_3 (taux de dépôt 0,1–10 nm/s). Le système doit disposer d'un contrôle précis de la température (écart $\leq \pm 1$ °C), d'une résistance à haute température (>1000°C) et d'un transfert de chaleur efficace (efficacité > 90 %) pour garantir la forme cristalline (rapport monoclinique >80 %) et l'adhérence (>5 MPa) du film.

Les types courants de systèmes de chauffage (modèle HT-CVD-600) comprennent le chauffage par résistance et le chauffage infrarouge, qui est largement utilisé en raison de sa stabilité et de son uniformité. La structure se compose d'un élément chauffant (tige de silicium carbone ou alliage de nichrome d'une puissance de 1 à 10 kW), d'un corps de four de chauffage (céramique de quartz ou d'alumine, résistant à la température > 1200 °C), d'un thermocouple (type K, précision $\pm 0,5$ °C), d'un thermostat (PID, précision ± 1 °C) et d'une couche d'isolation thermique (silicate d'aluminium, épaisseur 50 à 100 mm, conductivité thermique <0,1 W/m·K). Le principe de fonctionnement est basé sur la conversion électrothermique, où l'élément chauffant est chauffé à 300–600 °C et la chaleur est transférée au substrat (verre FTO) par rayonnement et convection, entraînant la réaction : $WF_6 + 3/2O_2 \rightarrow WO_3 + 3F_2$. Le corps du four à quartz (pureté > 99,9 %) est résistant à la corrosion (résistant aux HF) et la couche d'isolation thermique réduit les pertes de chaleur (<10 %). Le thermocouple est encastré dans le support de substrat (< 5 mm du substrat) et la température est surveillée en temps réel (fréquence 1 Hz).

Le processus commence par la préparation du support. Verre FTO (10–100 cm²) ultrasonisé (40 kHz, 10 min) et fixé à un stent intracavité (graphite, pureté > 99,5 %). La chambre est évacuée à <10 Pa, la vanne

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

est fermée, le système de chauffage est activé, la température est réglée sur 300-600 °C (vitesse de chauffage 5-10 °C/min) et la température est préchauffée pendant 10-20 minutes (écart $\leq \pm 1^\circ\text{C}$). WF_6 (10 à 50 cm) et O_2 (50 à 200 cm) ont été introduits et déposés pendant 10 à 60 minutes avec des épaisseurs de film de 100 à 500 nm. Après le dépôt, le chauffage est coupé et refroidi à $< 100^\circ\text{C}$ (5–10 °C/min N_2 500 sccm). Nettoyage du four (purge N_2 , résiduel $< 0,1 \text{ mg/cm}^2$), étalonnage du thermocouple (mensuel, erreur $\leq \pm 0,5^\circ\text{C}$). Le processus doit être propre (poussière $< 0,1 \text{ mg/m}^3$). La couche mince a été détectée par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) pour détecter la forme cristalline (monoclinique, espacement des plans 0,38 nm) et la morphologie (porosité $< 5\%$).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à la qualité du gisement. Températures 300–600 °C, sous-produits ($> 800^\circ\text{C}$) trop élevés ($\text{WO}_2 > 1\%$), dépôts lents trop faibles ($< 200^\circ\text{C}$) ($< 0,1 \text{ nm/s}$). La précision du contrôle de la température est $\pm 1^\circ\text{C}$, et l'écart de $> \pm 5^\circ\text{C}$ conduit à une forme cristalline inégale (rapport monoclinique $< 70\%$). La vitesse de chauffage est de 5 à 10 °C/min, la contrainte basale (fissure $> 5\%$) trop rapide ($> 20^\circ\text{C/min}$) est trop rapide et l'inefficacité est faible ($< 80\%$) ($< 2^\circ\text{C/min}$). Puissance de chauffage 1–10 kW, consommation d'énergie élevée ($> 2 \text{ kWh/m}^2$) sur élevée ($> 15 \text{ kW}$). Le corps du four est en quartz ($\text{Si} < 5 \text{ ppm}$) et la perte de couche d'isolation est de $< 10\%$. Le temps de dépôt est de 10 à 60 minutes, et le film est lâche (porosité $> 10\%$) s'il est trop long (> 2 heures). Les avantages du système de chauffage sont un contrôle précis de la température (écart $\leq \pm 1^\circ\text{C}$) et la prise en charge d'un WO_3 de haute qualité (pureté $> 99,9\%$). L'investissement est modéré (5 000 à 20 000 dollars américains/unité) et la durée de vie est longue ($> 5 000$ heures). Cependant, ses inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (0,5 à 2 kWh/m^2). Des précautions sont requises pour un fonctionnement à haute température (coût 100 \$/temps). L'isolation doit être entretenue (annuellement, au coût de 200 \$). Le système de chauffage fournit un environnement stable à haute température pour le dépôt de tungstène.

7.5.4 Systèmes de vide

Le système de vide fournit un environnement à basse pression (1-100 Pa) dans la préparation CVD du tungstène, réduit les collisions en phase gazeuse (libre parcours moyen $> 10 \text{ cm}$) et assure un transfert efficace des gaz précurseurs vers le substrat (efficacité de dépôt $> 95\%$). Le système nécessite une vitesse de pompage élevée ($> 100 \text{ L/s}$) et un faible taux de fuite ($< 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$) et la stabilité (5000 heures de fonctionnement continu) pour éviter l'oxydation ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) et la contamination ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$).

Le système de vide (modèle VS-CVD-500) se compose d'une chambre à vide (acier inoxydable 316 L, volume 0,1 à 10 L), d'une pompe mécanique (vitesse de pompage 10 à 50 m^3/h , vide ultime 1 Pa), d'une pompe moléculaire (vitesse de pompage 500 à 2000 L/s, vide final $< 10^{-6} \text{ Pa}$), d'une vanne (316 L, taux d'étanchéité $> 99,9\%$), d'un vacuomètre (thermocouple + ionisation, précision $\pm 1\%$) et d'un piège à froid (azote liquide, -196°C). Le principe de fonctionnement est basé sur l'aspiration en plusieurs étapes, avec des pompes mécaniques pompant grossièrement à 1-10 Pa et des pompes moléculaires pompant finement à $< 10 \text{ Pa}$, en maintenant la pression de réaction (1-100 Pa). La chambre à vide de 316L (Ra poli $< 0,5 \mu\text{m}$) réduit l'adsorption ($\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$) et le piège à froid capture les sous-produits volatils ($\text{HF} < 1 \text{ ppm}$). Les dispositifs de sécurité comprennent une protection contre les surtensions ($> 500 \text{ Pa}$ hors tension) et la détection du taux de fuite (détection de fuite, $< 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le processus commence par la préparation de la chambre. Nettoyage de la chambre sous vide (éthanol, résidu < 1 mg/cm²), support de montage (FTO, 10–100 cm²). Fermez la vanne, démarrez la pompe mécanique (5 à 10 min, 1 Pa) et commutez la pompe moléculaire (10 à 20 min, < 10 Pa). Surveillance de la jauge (1 Hz) et maintien de 1 à 100 Pa (fluctuation <±5 %) pendant le dépôt (WF₆+O₂, 10 à 60 min). Après le dépôt, le N₂ de haute pureté (99,999 %, 0,1–1 Pa/min) a été évacué et la pression normale a été rétablie. Entretien de l'ensemble de pompes (coût de remplacement de l'huile de 1000 \$ par 50 heures) Vidange du piège à froid (coût de l'azote liquide de 20 \$ par lot). Le processus doit être propre (poussière< 0,1 mg/m³). L'uniformité (écart d'épaisseur <5 %) est détectée par MEB du film.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'efficacité du vide. La pression était de 1 à 100 Pa, trop élevée (>500 Pa) pour la génération de particules (>1 µm), trop faible (<0,1 Pa) pour un dépôt lent (<0,1 nm/s). Vitesse de pompage 500–2000 L/s, trop faible (<100 L/s) et pompage lent (>30 minutes). Taux de fuite < 10⁻⁸ Pa·m³/s, contamination trop élevée (>10⁻⁷ Pa·m³/s) (O₂>1 ppm). La température du piège froid est de <-150°C, et l'efficacité de capture est faible (<80 %) si elle est trop élevée (>-100°C). Le matériau de la chambre à vide doit être de 316 L (Fe<5 ppm). La durée de fonctionnement est de 20 à 90 minutes et la consommation d'énergie est élevée (>1 kWh/L) pendant de longues durées (>4 heures). L'avantage du système de vide est le vide poussé (<10 Pa) et le support d'un WO₃ de haute qualité (pureté > 99,9 %). La vitesse de pompage est rapide (<30 minutes) et adaptée à un test moyen (0,1 à 10 L). Cependant, ses inconvénients incluent une consommation d'énergie élevée (0,5 à 2 kWh/L). L'investissement est important (5 à 200 000 \$ par ensemble) et la pompe moléculaire est complexe à entretenir (2 000 \$ par 2 ans). Le système d'aspiration fournit un environnement propre et à basse pression pour le dépôt de tungstène.

7.5.5 Système de traitement des gaz d'échappement

Le système de traitement des gaz résiduels est utilisé pour capturer et neutraliser les sous-produits de réaction (par exemple, HF, F₂) et les précurseurs n'ayant pas réagi (WF₆) dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode CVD, en veillant à ce que les émissions soient conformes aux normes environnementales (HF<1 mg/m³, F₂<0,1 ppm). Le système doit être très absorbant (>99 %), résistant à la corrosion (résistant aux HF, H₂) et sûr (taux de fuite< 10⁻⁹ Pa·m³/s) pour protéger l'équipement (taux de corrosion <0,01 mm/an) et l'environnement.

Le système de traitement des gaz d'échappement (modèle EGS-200) se compose d'une tour d'absorption (316 L en acier inoxydable ou PTFE, volume 10-100 L), d'un réservoir de lessive (solution NaOH, concentration 0,1-1 mol/L), d'une pompe de pulvérisation (débit 1-10 L/min, puissance 0,5-2 kW), d'un filtre à charbon actif (taille des pores 0,1-1 µm, taux d'adsorption > 95 %) et d'un conduit d'évacuation (PTFE, diamètre intérieur 10–50 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur la neutralisation chimique, où HF et F₂ génèrent du NaF et du H₂O par pulvérisation (NaOH, pH 10–12) : HF + NaOH → NaF + H₂O, F₂ + 2NaOH → 2NaF + H₂O + 1/2O₂. Le filtre à charbon actif capture la matière organique résiduelle (W(CO)₆<1 ppm). Les tubes en PTFE (résistant aux HF) assurent une faible contamination (Fe<5 ppm). Les dispositifs de sécurité comprennent la surveillance du pH (précision ± 0,1) et l'alarme de fuite (déclenchement HF>1 ppm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le processus de fonctionnement commence au démarrage du système. La piscine caustique a été injectée avec du NaOH (0,5 mol/L, remplissage de 80 à 90 %) et nettoyée dans la colonne d'absorption (eau déminéralisée, résiduelle < 1 mg/cm²). La chambre est déposée (WF₆+O₂, 10 à 60 min), les gaz d'échappement (HF, F₂, débit 10 à 100 L/min) pénètrent dans la tour d'absorption et la pompe de pulvérisation est actionnée (débit 2 à 5 L/min). Après neutralisation, les déchets liquides (pH 6-8) sont collectés (NaF<100 ppm) et le gaz est filtré à travers du charbon actif (décharge < 1 mg/m³). Réapprovisionnement en lessive (10 \$ par lot), remplacement du charbon actif (100 \$ de l'heure, coût de 50 \$). Inspection des canalisations (hebdomadaire, taux de fuite< 10⁻⁹ Pa·m³/s). Le processus doit être ventilé (500–2000 m³/h). La qualité du film a été vérifiée par MEB (porosité <5 %), et les déchets liquides ont été détectés par ICP-MS (F⁻<100 ppm).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour l'efficacité du traitement. Concentration de NaOH de 0,1 à 1 mol/L, corrosion trop élevée (>2 mol/L), corrosion des tuyaux (>0,1 mm/an), trop faible (<0,05 mol/L) et faible efficacité de neutralisation (<90 %). Débits de pulvérisation de 2 à 5 L/min, trop élevés (>10 L/min), gaspilleurs (coût >0,1 USD/L), trop faibles (<1 L/min) et absorption incomplète (HF>1 ppm). Le volume de la tour d'absorption est de 10 à 100 L et la capacité est faible (<50 L/min) si elle est trop petite (<5 L). La taille des pores du charbon actif est de 0,1 à 1 µm et le taux d'adsorption est faible (<80 %) lorsqu'il est trop grand (>2 µm). Débit des gaz d'échappement 10–100 L/min, surcharge (> 200 L/min) (refoulement > 1 mg/m³). Le matériau du tuyau doit être en PTFE (Fe<5 ppm). L'avantage du système de traitement est son rendement élevé (>99 %) et son respect des normes environnementales (HF<1 mg/m³). L'investissement est modéré (1 à 50 000 dollars américains/unité) et la durée de vie est longue (>5 ans). Cependant, ses inconvénients incluent une consommation d'énergie élevée (0,1 à 0,5 kWh/m³). La lessive et le charbon actif doivent être remplacés régulièrement (coût de 50 \$/lot). Le traitement HF doit être protégé (coût 100 USD/temps). Le système de traitement des gaz d'échappement assure la protection de l'environnement pour le dépôt de trioxyde de tungstène jaune.

7.6 Équipement de base pour la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de la matrice biologique

Yellowsten (WO₃) utilise des biomatériaux naturels ou synthétiques (par exemple, de la cellulose, des protéines ou des membranes bactériennes) comme matrices par la méthode du biomodèle, combinés à des précurseurs de tungstène (par exemple, Na₂WO₄ ou WCl₆) par imprégnation, dépôt et traitement thermique pour former des nanostructures WO₃ avec des morphologies spécifiques (taille des particules 20-200 nm, taille des pores 5-100 nm). Cette méthode est largement utilisée en photocatalyse (efficacité de dégradation >85 %), électrochrome (efficacité de coloration >50 cm²/C) et en capteurs (limite de détection <1 ppm), et a attiré l'attention pour son respect de l'environnement (dosage chimique < 50 g/L) et sa contrôlabilité morphologique (porosité >50 %). Le procédé nécessite des conditions de réaction douces (température < 100 °C, pH 4-10), une résistance à la corrosion (résistance aux acides et alcalis faibles) et une uniformité élevée (écart de concentration <5 %) pour garantir une pureté élevée (>99,9 %) et une précision structurelle (écart de topographie <10 %) de WO₃. L'équipement de base comprend des cuves de réaction, des équipements de chauffage et des équipements d'agitation, et cette section analyse en détail sa fonction, sa structure, ses points de fonctionnement et ses caractéristiques techniques,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

combinés à des données professionnelles et à des applications de laboratoire.

7.6.1 Récipients de réaction

Le récipient de réaction est utilisé pour transporter des matrices biologiques (par exemple, papier filtre en cellulose, taille des pores de 0,1 à 10 μm), des solutions précurseurs (par exemple, Na_2WO_4 , 0,01 à 0,1 mol/L) et des milieux réactionnels (eau ou éthanol) dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de la matrice biologique, soutenant l'imprégnation de la matrice et le dépôt de WO_3 (rendement >90 %). Les contenants doivent être résistants à la corrosion (pH 4-10), très étanches à l'air (taux de fuite <0,01 mL/min) et à faible contamination (Fe, C<5 ppm) pour éviter que les impuretés n'affectent la pureté de l' OF_3 .

Le récipient de réaction (modèle RC-500) est généralement un bécher en verre ou un réservoir en polytétrafluoroéthylène (PTFE) et se compose d'un corps de récipient (verre ou PTFE, volume 0,1 à 10 L), d'un couvercle d'étanchéité (joint torique en silicone, résistance à la pression 0,1 MPa), d'un support (acier inoxydable 316 L ou PTFE, plaque d'appui 10 à 100 cm^2) et d'un orifice d'échantillonnage (PTFE, diamètre intérieur de 5 à 10 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur l'imprégnation en solution, où la matrice biologique adsorbe le tungstate (WO_4^{2-}) dans une solution de Na_2WO_4 (pH 4-7) et génère ensuite WO_3 par acidification (HCl, pH 4-6) ou traitement thermique (200-500°C) : $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Les récipients en verre (pureté > 99,5 %) ou en PTFE (pH 1 à 14) garantissent une faible contamination (Fe<5 ppm). Le stent maintient le gabarit en place et maintient une immersion uniforme (écart de niveau de liquide <1 mm). Le capuchon scellé empêche la volatilisation (perte d'éthanol <1 %).

Le processus commence par la préparation du modèle. Papier filtre en cellulose (0,1 à 1 mm d'épaisseur) ou membrane bactérienne (1 à 10 μm d'épaisseur) nettoyée (eau désionisée, < résiduelle 1 mg/cm^2) et fixée sur l'endoprothèse. Le Na_2WO_4 (pureté >99,5 %) est dissous dans de l'eau désionisée (conductivité < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0,01 à 0,1 mol/L) et versé dans un récipient (remplissage de 50 à 80 %). Le modèle a été macéré pendant 1 à 24 heures (agité à 50-200 tr/min), le HCl (0,1 mol/L, taux d'égouttement 0,1-0,5 mL/min) a été lentement ajouté à un pH de 4-6, et le dépôt de H_2WO_4 s'est formé après 1 à 4 heures de réaction. Le gabarit a été retiré, lavé à l'eau (Na^+ , Cl^- <10 ppm) et transféré dans un traitement thermique (200-500°C). Lavage des récipients (éthanol, résidu < 1 mg/cm^2). Le processus nécessite une ventilation (volume d'air de 200 à 500 m^3/h) et un contrôle du brouillard acide (HCl<1 mg/m^3). La microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (XRD) ont été utilisées pour détecter la morphologie (porosité >50 %) et la forme cristalline (monoclinique, espacement des plans de 0,38 nm).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à l'efficacité de la réaction. Le pH de la solution de 4 à 6 est trop élevé (>8) pour moins de dépôt (rendement < 70 %) et trop bas (<3) pour la dégradation du modèle (porosité <30 %). Le temps de macération est de 1 à 24 heures, le gabarit est saturé (perdu > 10 %) pendant trop longtemps (>48 heures) et le dépôt irrégulier (écart >20 %) pendant trop court (<1 heure). Le taux de remplissage du récipient est de 50 à 80 % et la réaction est inégale (écart de concentration > 10 %) si elle est trop élevée (>90 %). Température de 20 à 60 °C, trop élevée (>80 °C) et gabarit endommagé (>10 %). Le contenant doit être en verre ou en PTFE (Fe<5 ppm) avec un taux de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

fuite de < 0,01 mL/min. L'avantage du réacteur est sa facilité d'exploitation (investissement de 100 à 1000 \$ par unité) et son aptitude aux petits essais (0,1 à 10 L/lot). Haute pureté (Fe<5 ppm) avec prise en charge d'une large gamme de matrices (cellulose, protéines). Cependant, ses inconvénients incluent une capacité limitée (<10 L) et inadapté à la production de masse. Mauvaise cohérence du fonctionnement manuel (écart > 10 %). Temps de nettoyage (0,5 heure à chaque fois). Le récipient de réaction fournit un environnement de réaction doux pour la méthode de biomatrice de trioxyde de tungstène jaune.

7.6.2 Équipement de chauffage

L'équipement de chauffage est utilisé pour contrôler la température de réaction (20-60 °C), le séchage du modèle (60-100 °C) et le traitement thermique (200-500 °C) dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de la matrice biologique pour favoriser le dépôt de précurseurs (rendement > 90 %) et la cristallisation de l'OH₃ (rapport monoclinique > 80 %). L'équipement a besoin d'un contrôle précis de la température (écart <±1 °C), d'une résistance à la corrosion (résistance à la vapeur d'eau) et d'un chauffage uniforme (écart <±2 °C) pour éviter d'endommager le gabarit (<10 %) et de fissurer le film (<2 %).

L'équipement de chauffage (modèle MFL-1200) comprend un bain-marie thermostatique (réaction de solution) et un four à moufle (traitement thermique). La construction du four à moufle se compose d'un corps de four (acier inoxydable 304, volume 10-100 L), d'un élément chauffant (tige de silicium-carbone, puissance 1-5 kW), d'une chambre de four (céramique d'alumine, résistance à la température > 1200 °C), d'un thermostat (PID, précision ± 1 °C) et d'une isolation thermique (silicate d'aluminium, épaisseur 50 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur le chauffage par résistance, où le four est chauffé à 200-500 °C, H₂WO₄ est décomposé en WO₃ : H₂WO₄ → WO₃ + H₂O, et le modèle (cellulose) est brûlé pour former une structure poreuse (taille des pores 5-100 nm). Four à alumine (pureté > 99,5 %) pour éviter la contamination (Al<5 ppm). L'isolation thermique réduit les pertes de chaleur (<10 %). Les dispositifs de sécurité comprennent une protection contre la surchauffe (> une mise hors tension à 600 °C) et des événements (10 à 50 mm de diamètre).

Le processus commence par le chauffage de la solution. Le bain-marie a été réglé à 20-60 °C (écart <±0,5 °C), imprégné d'une solution de Na₂WO₄ (0,01-0,1 mol/L), et la réaction du modèle a été maintenue pendant 1 à 24 heures. Une fois le gabarit retiré, il est placé dans un bain-marie (60-80°C, 2-4 heures) pour sécher (teneur en humidité <5 %). Le gabarit de séchage est placé dans un four à moufle à 200-500 °C (vitesse de chauffage de 2 à 5 °C/min), traité thermiquement pendant 1 à 4 heures, le gabarit est brûlé et WO₃ (surface spécifique > 50 m²/g) est formé. Refroidir à <100 °C (3-5 °C/min à N₂ 100 sccm). Nettoyage du four (air comprimé, < résiduel 0,1 mg/cm²). Le processus doit être ventilé (200-500 m³/h). La porosité (>50 %), le polymorphisme (monoclinique) et la surface spécifique (20-80 m²/g) ont été mesurés par MEB, DRX et BET.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour la qualité WO₃. La température du traitement thermique est de 200 à 500 °C, trop élevée (>600 °C), le grain pousse (>500 nm), trop basse (<150 °C), la cristallisation est incomplète (amorphe > 50 %). La vitesse de chauffage est de 2 à 5 °C/min et le

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gabarit se fissure (>5 %) trop rapidement (>10 °C/min). La précision du contrôle de la température $\pm 1^\circ\text{C}$, et l'écart est de $\geq \pm 5^\circ\text{C}$, et la morphologie est inégale (écart de diamètre des pores >20 %). Volume du four 10–100 L, trop petit (<5 L) et peu de lots (<10 cm²). La température de séchage est de 60 à 80 °C et le gabarit se rétracte (>10 %) s'il est trop élevé (>100 °C). La chambre du four doit être en alumine (Al<5 ppm). Les avantages du système de chauffage sont la large plage de température (20-500 °C) et le support de cristallisation (rendement > 95 %). L'investissement est modéré (1 000 \$ à 5 000 \$ l'unité) et l'entretien est simple (environ 200 \$ par année). Cependant, ses inconvénients incluent une consommation d'énergie élevée (0,5 à 2 kWh/kg). Protection contre les températures élevées (coût : 50 \$ par temps). Les petits fours ne conviennent pas à la production en série (> 100 cm²). L'équipement de chauffage fournit un support clé pour le contrôle de la topographie en tungstène.

7.6.3 Équipement de mélange

L'équipement d'agitation est utilisé pour mélanger la solution de précurseur (Na₂WO₄, 0,01 à 0,1 mol/L), l'acidifiant (HCl, pH 4 à 6) et la suspension de matrice (par exemple, suspension de cellulose) dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de la matrice biologique, assurant une dispersion uniforme des réactifs (écart de concentration <5 %) et une consistance d'imprégnation de matrice (écart de dépôt <10 %). L'équipement doit être légèrement cisaillement (50 à 500 tr/min), résistant à la corrosion (pH 4 à 10) et à faible contamination (Fe, C<5 ppm) pour protéger le modèle biologique (dommages < 5 %).

L'équipement de mélange (modèle MS-200) est généralement un agitateur magnétique et se compose d'un moteur d'entraînement (puissance 0,05 à 0,5 kW), d'une barre d'agitation magnétique (revêtue de PTFE, longueur 20 à 50 mm), d'un récipient (verre, volume 0,1 à 10 L) et d'un module de contrôle de la vitesse (50 à 1000 tr/min, précision ± 1 %). Le principe de fonctionnement est basé sur un champ magnétique qui entraîne la rotation de la barre d'agitation, générant un champ d'écoulement (taux de cisaillement de 1 à 10 s⁻¹) et mélangeant Na₂WO₄ avec HCl pour former H₂WO₄, qui est adsorbé à la surface du modèle. Barres d'agitation en PTFE (pH 1-14, coefficient de frottement < 0,1) pour éviter la contamination (Fe<5 ppm). Les récipients en verre (pureté >99,5 %) favorisent des réactions douces (pH 4-10). Le module de régulation de vitesse assure un champ d'écoulement uniforme (nombre de Reynolds > 100).

Le processus commence par la préparation de la solution. Le Na₂WO₄ (pureté >99,5 %) est dissous dans de l'eau désionisée (conductivité < 10 μS/cm, 0,01 à 0,1 mol/L) et versé dans un récipient en verre (remplissage à 50 à 80 %). Ajouter un gabarit (p. ex., cellulose, 0,1 à 1 g/L), commencer à agiter (100 à 300 tr/min) et disperser pendant 10 à 20 minutes (dispersion > 95 %). Du HCl (0,1 mol/L, débit de perfusion de 0,1 à 0,5 mL/min) a été ajouté goutte à goutte à un pH de 4 à 6 et agité pendant 1 à 4 heures pour adsorber H₂WO₄ (taux de dépôt >90 %). La solution a été laissée au repos ou filtrée, et le gabarit a été lavé à l'eau (Cl<10 ppm). Barre d'agitation et lavage du récipient (éthanol, résidu < 1 mg/cm²). Le procédé nécessite une ventilation (volume d'air 200 m³/h) et un contrôle du brouillard acide (HCl<1 mg/m³). La diffusion dynamique de la lumière (DLS) et l'UV-Vis ont été utilisés pour détecter l'homogénéité de la solution (écart <5 %) et l'efficacité du dépôt (>90 %).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'optimisation des paramètres critiques est essentielle à la qualité de la réaction. Vitesse d'agitation 100–300 tr/min, trop élevée (>500 tr/min), endommagement du gabarit (>10 %), mélange trop faible (<50 tr/min), mélange inégal (écart >10 %). pH 4–6, dépôt insuffisant (>8), dépôt insuffisant (<70 %), dégradation du modèle trop faible (<3), dégradation du modèle (>10 %). La température de la solution est de 20 à 40 °C et le gabarit est dénaturé (>5 %) s'il est trop élevé (>60 °C). La longueur de la barre d'agitation est de 20 à 50 mm, et le champ d'écoulement est faible (dispersion < 90 %) s'il est trop court (<10 mm). Le taux de remplissage du conteneur est de 50 à 80 %, le débordement (>90 %), le débordement (perte >1 %). Le matériau est en PTFE (Fe<5 ppm). Les avantages du temps d'agitation sont un mélange homogène (dispersion > 95 %), une manipulation en douceur (endommagement du gabarit <5 %). Faible investissement (200 à 1000 \$/unité), adapté aux essais à petite échelle (0,1 à 10 L). Cependant, ses inconvénients incluent une consommation d'énergie plus élevée (0,05 à 0,1 kWh/L). La grande capacité (>10 L) nécessite un mélange mécanique (investissement > 2 000 \$). Le nettoyage manuel prend beaucoup de temps. L'équipement d'agitation fournit un environnement homogène pour la réaction du modèle de trioxyde de tungstène jaune.

7.6.4 Équipement de contrôle de la température

L'équipement de contrôle de la température est utilisé pour contrôler avec précision la température (20-60 °C), le séchage du modèle (60-100 °C) et le traitement thermique (200-500 °C) de la solution réactionnelle dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de la matrice biologique pour favoriser le dépôt de précurseurs (rendement >90 %), le séchage de la matrice (teneur en humidité <5 %) et la cristallisation WO₃ (rapport monoclinique >80 %). L'équipement doit fournir un contrôle de haute précision de la température (écart <± 1 °C), une résistance à la corrosion (résistance à la vapeur d'eau, aux acides faibles) et un chauffage uniforme (écart <±2 °C) pour éviter d'endommager le gabarit (<5 %) et la fissuration du film (<2 %).

L'équipement de contrôle de la température comprend un bain-marie thermostatique (Réaction et séchage, modèle HH-4) et un four à moufle (Traitement thermique, modèle MFL-1200). La structure thermostatique du bain-marie se compose d'un évier (acier inoxydable 304, volume 5-50 L), d'un tube chauffant (nichrome, puissance 0,5-2 kW), d'une pompe de circulation (débit 1-5 L/min), d'un thermostat (PID, précision ± 0,5 °C) et d'un dispositif de sécurité (protection contre la surchauffe, mise hors tension > 85 °C). La construction du four à moufle se compose d'une chambre de four (céramique d'alumine, volume 10-100 L, résistance à la température > 1200 °C), d'un élément chauffant (tige de silicium-carbone, puissance 1-5 kW), d'un thermocouple (type K, précision ± 0,5 °C), d'un thermostat (PID, précision ± 1 °C) et d'une isolation thermique (silicate d'aluminium, épaisseur 50 mm). Le principe de fonctionnement est basé sur la conversion électrothermique et la capacité thermique élevée du bain-marie à travers l'eau (4,18 kJ/kg·K) Maintenu à 20-100 °C, le four à moufle est chauffé à 200-500 °C par rayonnement, entraînant la décomposition de H₂WO₄ : H₂WO₄ → WO₃ + H₂O. L'acier inoxydable 304 (taux de corrosion < 0,01 mm/an) et l'alumine assurent une faible contamination (Fe, Al<5 ppm).

La procédure commence par une réaction de solution. De l'eau désionisée (conductivité < 10 μS/cm, taux de remplissage de 80 à 90 %) a été injectée dans le bain-marie, réglée à 20-60 °C et préchauffée pendant 10 à 20 minutes (écart <± 0,5 °C). Le récipient de réaction (contenant du Na₂WO₄, 0,01 à 0,1 mol/L et

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

une matrice) a été placé dans un bain d'eau et immergé pendant 1 à 24 heures (agité à 100-300 tr/min). Le gabarit a été retiré et placé dans un bain-marie (60-80°C, 2-4 heures) pour sécher (teneur en humidité <5 %). Le modèle séché est transféré dans un four à moufle à 200-500 °C (2-5 °C/min) et traité thermiquement pendant 1 à 4 heures pour brûler le modèle (cellulose) afin de former un WO₃ poreux (taille des pores 5-100 nm). Refroidir à <100 °C (3-5 °C/min à N₂ 100 sccm). Nettoyage des équipements (drainage au bain-marie, air comprimé du four à moufle, résidu <0,1 mg/cm²). Le processus doit être ventilé (200-500 m³/h). La porosité (>50 %), le polymorphisme (monoclinique) et la surface spécifique (20-80 m²/g) ont été mesurés par MEB, DRX et BET.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour la qualité WO₃. La température de réaction est de 20 à 60 °C, trop élevée (>80 °C) pour la dénaturation du modèle (>5 %), trop basse (<10 °C) pour un dépôt lent (> 24 heures). La température de séchage est de 60 à 80 °C et le gabarit se rétracte (>10 %) s'il est trop élevé (>100 °C). La température de traitement thermique est de 200 à 500 °C, trop élevée (>600 °C) avec une croissance de gros grains (>500 nm), trop basse (<150 °C) et une proportion amorphe élevée (>50 %). La précision du contrôle de la température ± 0,5 °C (bain-marie) ±1 °C (four à moufle), et l'écart est de >±2 °C et la morphologie est inégale (écart de diamètre des pores >20 %). La vitesse de chauffage est de 2 à 5 °C/min et la fissuration (>5 %) est trop rapide (>10 °C/min). Un matériau d'évier et de four 304SS ou d'alumine (Fe<5 ppm) est requis. L'avantage de l'équipement de contrôle de la température est le contrôle précis de la température (écart <± 1°C) et la prise en charge de processus en plusieurs étapes (> rendement de 95 %). L'investissement est modéré (500 à 5 000 \$ par unité) et l'entretien est simple (environ 100 à 200 \$ par an). Cependant, ses inconvénients incluent une consommation d'énergie élevée (0,1 à 2 kWh/kg). Le four à moufle n'est pas adapté aux très grands échantillons (>500 cm²). Les bains-marie doivent être détartrés régulièrement. Les dispositifs de contrôle de la température fournissent un soutien clé pour l'optimisation de la topographie du tungstène et de la forme des cristaux.

7.6.5 Équipement de filtration

L'équipement de filtration est utilisé pour séparer les dépôts de H₂WO₄ ou les précurseurs de WO₃ et les solutions réactionnelles sur le modèle dans la préparation du trioxyde de tungstène jaune par la méthode de la matrice biologique, éliminer les solutions résiduelles (NaCl, HCl<10 ppm) et les précurseurs non liés (Na₂WO₄<1 %), et assurer la pureté de la matrice (impuretés <5 ppm) et la qualité WO₃ (pureté >99,9 %). L'équipement doit être très efficace (récupération > 98 %), résistant à la corrosion (pH 4-10) et à faible contamination (Fe<5 ppm) pour favoriser la formation de structures poreuses (porosité >50 %).

L'équipement de filtration (modèle SHZ-DIII) est généralement un filtre à vide composé d'un entonnoir Brinell (polypropylène PP ou verre, volume 0,1 à 5 L), d'une membrane (PTFE ou cellulose, taille des pores 0,1 à 1 µm), d'une bouteille filtrante aspirante (verre, volume 0,5 à 10 L), d'une pompe à vide (puissance 0,1 à 0,5 kW, vide ultime <10 Pa) et d'un tube de raccordement (PTFE, 5 à 10 mm de diamètre intérieur). Le principe de fonctionnement est basé sur une pression négative (0,05 à 0,08 MPa), la solution est piégée à travers une membrane filtrante (taux de filtration de 1 à 10 mL/s), un modèle (membrane de cellulose) et son sédiment (H₂WO₄), et le liquide est recueilli dans une fiole de filtre d'aspiration. Les

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

membranes en PTFE (pH 1-14) évitent la contamination ($Fe < 5$ ppm) et l'entonnoir en verre (pureté > 99,5 %) assure la propreté ($C < 5$ ppm).

Le processus commence après la réaction du modèle. Une suspension contenant un gabarit (cellulose, 0,1 à 1 g) et du H_2WO_4 (pH de 4 à 6) a été versée dans un entonnoir Brinell et pré-enduite d'une membrane PTFE (taille des pores de 0,45 μm , propreté $Ra < 0,5 \mu m$). La pompe à vide (degré de vide de 0,05 à 0,08 MPa) a été démarrée, filtrée pendant 5 à 20 minutes et le filtrat a été collecté (taux de récupération > 98 %). Le gâteau modèle (1 à 5 mm d'épaisseur) a été lavé 3 à 5 fois avec de l'eau désionisée (50 à 200 ml, conductivité <10 $\mu S/cm$) pour éliminer le Na^+ et le Cl^- (<10 ppm). Après 2 à 5 minutes d'aspiration et de filtration, la teneur en humidité du gâteau diminue à 20 à 30 %. Le modèle a été transféré au séchage (60-80 °C) et nettoyé à l'aide d'une membrane et d'un entonnoir (éthanol, résidu < 1 mg/cm²). Neutralisation des déchets (pH 6-8). Le procédé nécessite une ventilation (volume d'air 200 m³/h) et un dépoussiérage (<1 mg/m³). La pureté (>99,9 %) et la morphologie (porosité >50 %) ont été détectées par plasma à couplage inductif (ICP-MS).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle à l'efficacité de la filtration. La taille des pores de la membrane était de 0,1 à 1 μm , le modèle était perdu (>2 %) et trop grand (>2 μm) et le filtre était lent (<1 mL/s) trop petit (<0,05 μm). Vide 0,05 à 0,08 MPa, dommages à la membrane trop élevés (>0,09 MPa) (durée de vie < 100 fois), trop faibles (<0,02 MPa) et faible rendement (<50 %). L'épaisseur du gâteau est de 1 à 5 mm et la surépaisseur (>10 mm) a une teneur en humidité élevée (>40 %). Volume de lavage de 50 à 200 ml, une trop grande quantité (> 500 ml) est coûteuse (> 0,1 \$/L) et trop peu (<20 ml) de résidus d'impuretés ($Cl^- > 20$ ppm). La membrane a besoin de PTFE (durée de vie > 200 cycles) et l'entonnoir a besoin de PP ou de verre ($Fe < 5$ ppm). L'avantage de l'équipement de filtration est la grande efficacité de la séparation (taux de récupération >98 %), ce qui convient aux petits essais (0,1 à 10 L/lot). Faible investissement et entretien simple. Cependant, ses inconvénients incluent un taux de filtration lent (<10 mL/s) qui le rend impropre à la production de masse (> 10 L). La membrane doit être remplacée. L'équipement de filtration fournit un support de haute pureté pour la séparation du modèle de tungstène.

7.6.6 Équipement de séchage

L'équipement de séchage est utilisé pour éliminer l'eau (teneur en humidité <5 %) et le solvant (éthanol <0,1 %) du modèle et de ses dépôts (H_2WO_4) dans la préparation du trioxyde de tungstène jauné par la méthode du biomodèle, pour préparer l'échantillon sec pour le traitement thermique ultérieur (200-500 °C), pour protéger la structure du modèle (porosité >50 %) et pour assurer la topographie WO_3 (taille des pores 5-100 nm). L'équipement doit être séché en douceur (60 à 100 °C), chauffé uniformément (écart ± 2 °C) et peu contaminé ($Fe < 5$ ppm) pour éviter le retrait du modèle (<10 %) et la fissuration des sédiments (<2 %).

L'installation de séchage (modèle DGG-9070) est généralement une étuve de séchage sous vide composée d'une chambre (acier inoxydable 304, volume 10-100 L), d'un tube chauffant (nichrome, puissance 0,5-2 kW), d'une pompe à vide (vitesse de pompage 1-10 L/s, vide ultime <100 Pa), d'un plateau (alumine, pureté >99,5 %), d'un thermostat (PID, précision ± 1 °C) et d'un ventilateur (volume d'air 100-500 m³/h). Le principe de fonctionnement est basé sur le séchage sous vide à basse température,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

où le tube chauffant est chauffé à 60-100 °C, et le vide réduit le point d'ébullition (eau < 50 °C) et accélère l'évaporation de l'eau (0,1-1 g/min). Les plateaux en alumine évitent l'encrassement (Al<5 ppm) et le ventilateur assure une température uniforme (écart <± 2°C). Les dispositifs de sécurité comprennent une protection contre la surchauffe (> 120°C hors tension) et une soupape de surpression sous vide (>0,1 MPa).

Le processus commence par la préparation du modèle. Le gabarit filtré (avec H₂WO₄, teneur en humidité de 20 à 30 %) est placé dans un bac en alumine (épaisseur <5 mm) pré-nettoyé (éthanol, résidu < 0,1 mg/cm²). L'étuve de séchage a été évacuée à <100 Pa, réglée à 60-80 °C (vitesse de chauffage de 2 à 5 °C/min) et séchée pendant 4 à 12 heures (teneur en humidité <5 %). Le ventilateur fonctionne (200 à 300 m³/h) et maintient l'uniformité (écart <± 2 °C). Après séchage, le gabarit est refroidi à <40 °C (N₂ 100 sccm) et transféré dans un four à moufle (200–500 °C). Nettoyage de la chambre (air comprimé, < résiduel 0,1 mg/cm²). Le procédé nécessite une ventilation (volume d'air 200 m³/h) et un dépoussiérage (<1 mg/m³). La morphologie (porosité >50 %) et la surface spécifique (20–80 m²/g) ont été détectées par MEB et BET.

L'optimisation des paramètres clés est cruciale pour les résultats de séchage. La température de séchage est de 60 à 80 °C, trop élevée (>100 °C) pour le retrait du gabarit (>10 %), trop basse (< 40 °C) pendant une longue période (> 24 heures). Le niveau de vide < 100 Pa, un résidu d'humidité trop élevé (>500 Pa) (>10 %). L'épaisseur de la palette est de < 5 mm, et l'épaisseur est trop épaisse (>10 mm) et le séchage est inégal (teneur en humidité > 10 %). La précision du contrôle de la température est ± 1°C et l'écart est de >±5°C (écart de diamètre des pores >20 %). Le ventilateur a un volume d'air de 200 à 300 m³/h et un écart de température de >±5 °C s'il est trop faible (<100 m³/h). Le matériau de la palette doit être en alumine (Al<5 ppm). Les avantages de l'équipement de séchage sont un séchage en douceur et la prise en charge d'une porosité élevée WO₃ (>50 %). Investissement modéré et entretien simple. Cependant, ses inconvénients incluent une consommation d'énergie plus élevée (0,1 à 0,5 kWh/kg). Son long temps de séchage (4 à 12 heures) le rend inadapté aux grands lots (>1 kg/lot). L'équipement de séchage fournit un support fiable pour le prétraitement des coffrages en tungstène.

7.7 Équipement de caractérisation

L'équipement de caractérisation du trioxyde de tungstène jaune (WO₃) est utilisé pour analyser ses propriétés physiques et chimiques, y compris la forme cristalline, la morphologie, la microstructure et les propriétés optiques, afin de s'assurer que le matériau répond aux besoins d'applications telles que la photocatalyse (efficacité de dégradation >85 %), l'électrochromie (efficacité de coloration >50 cm²/C) et les capteurs (limite de détection <1 ppm). L'équipement de caractérisation nécessite une grande précision (<±1 % d'erreur), une haute résolution (<1 nm) et une stabilité (5000 heures de fonctionnement continu) pour vérifier la pureté (>99,9 %), la taille des particules (20 à 200 nm), la porosité (>50 %) et la bande interdite (2,6 à 2,8 eV) du WO₃.

7.7.1 Diffractomètre à rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour analyser la structure cristalline, la composition de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

phase et la taille des grains (20-200 nm) de WO_3 afin de confirmer sa forme cristalline (par exemple, monoclinique, espacement des plans de 0,38 nm) et son rapport (>80 %) afin d'évaluer la stabilité des performances du matériau (efficacité photocatalytique >85 %). L'appareil nécessite une résolution angulaire élevée ($\pm 0,01^\circ$) et un signal fort (taux de comptage $> 10^4$ cps).

La structure XRD (modèle Bruker D8 Advance) se compose d'un tube à rayons X (Cu $K\alpha$, longueur d'onde 1,5406 Å, puissance 1-4 kW), d'un étage d'échantillonnage (vitesse de rotation 0-60 tr/min), d'un détecteur (LynxEye, résolution angulaire $\pm 0,01^\circ$), d'un monochromateur (graphite, élimination $K\beta$) et d'un système de traitement des données (DIFFRAC. EVA software). Le principe de fonctionnement est basé sur la diffraction de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$), le plan cristallin WO_3 réfléchit les rayons X, le détecteur enregistre les pics de diffraction (par exemple $2\theta = 23,1^\circ$, (002) plan), et la forme cristalline et la taille des grains sont analysées (formule de Scherrer, $D = K\lambda/\beta\cos\theta$). La rotation de la platine réduit les effets d'orientation (écart $< 5\%$). Le monochromateur améliore le rapport signal/bruit ($> 100:1$).

Le processus commence par la préparation de l'échantillon. Poudre (0,1 à 1 g) ou film (1 à 10 cm^2) de WO_3 , moulu (granulométrie $< 10 \mu\text{m}$) ou plat ($R_a < 0,5 \mu\text{m}$) sur une platine d'échantillonnage (à base de silicium, pureté $> 99,9\%$). Étalonnez l'appareil (Si standard, écart de $2\theta \leq \pm 0,01^\circ$) et réglez la plage de balayage de 10 à 80° (taille de pas de $0,02^\circ$, vitesse de 0,1 à $1^\circ/\text{min}$). Scannez pendant 1 à 2 heures et enregistrez le motif de diffraction. Le logiciel analyse la position du pic (erreur $\leq \pm 0,01^\circ$), l'intensité ($> 10^3$ cps) et la largeur à mi-hauteur ($\beta < 0,2^\circ$) pour déterminer la forme cristalline (rapport monoclinique $> 80\%$) et la taille des grains (20-200 nm). Lavage de l'échantillon (éthanol, $< \text{résiduel } 0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$), entretien de l'instrument (étalonnage par mois, coût 50 \$). Le processus doit être propre (poussière $< 0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$). Les données ont été comparées à celles de la carte JCPDS (83-0950) pour vérifier la pureté de WO_3 ($> 99,9\%$).

L'optimisation des paramètres critiques est essentielle à la qualité de l'analyse. La taille du pas de balayage est de $0,02^\circ$, ce qui est trop grand ($> 0,1^\circ$) et a une faible résolution (chevauchement des pics $> 10\%$). La vitesse de balayage est de 0,1 à $1^\circ/\text{min}$ et le rapport signal/bruit ($< 50:1$) est faible ($> 2^\circ/\text{min}$) et trop rapide ($2^\circ/\text{min}$). L'épaisseur de l'échantillon est de 0,1 à 1 mm, trop fine ($< 0,05 \text{ mm}$) et le signal est faible ($< 10^3$ cps). Puissance des rayons X 1-4 kW, dommages trop élevés ($> 5 \text{ kW}$) ($> 1\%$). La platine a été tournée de 0 à 60 tr/min et l'erreur d'orientation ($> 10\%$) était trop faible ($< 10 \text{ tr}/\text{min}$). Le graphite ($K\beta < 1\%$) est nécessaire pour les monochromateurs. L'avantage de la XRD est qu'il s'agit d'un contrôle non destructif et d'une analyse précise de la forme cristalline (erreur $\leq \pm 0,01^\circ$). L'investissement est élevé (10 à 500 000 \$ l'unité), mais la durée de vie est longue (> 10 ans). Cependant, ses inconvénients incluent de longs temps de dosage (1 à 2 heures/échantillon). L'échantillon doit être homogène (un écart $> 10\%$ affecte la précision). La DRX fournit une caractérisation fiable de la structure cristalline de WO_3 .

7.7.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie de surface, la taille des particules (20-200 nm) et la porosité ($> 50\%$) de WO_3 afin d'évaluer l'effet de sa microstructure sur la photocatalyse (surface spécifique $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$) et les performances du capteur. L'appareil nécessite une haute résolution ($< 1 \text{ nm}$) et une grande profondeur de champ ($> 1 \mu\text{m}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La structure du MEB (modèle JEOL JSM-7800F) se compose d'un canon à électrons (émission de champ, tension d'accélération 0,5-30 kV), d'un système de lentilles (lentille électromagnétique, résolution 0,8 nm), d'une chambre d'échantillonnage (vide $<10^{-4}$ Pa), d'un détecteur (électronique secondaire SE, BSE de rétrodiffusion) et d'un système de traitement d'images (résolution 1024×1024). Le principe de fonctionnement est basé sur un faisceau d'électrons balayant l'échantillon, l'excitation des électrons secondaires et le détecteur générant une image topographique (grossissement 10^2 – 10^6). Le vide de la chambre d'échantillonnage évite la diffusion des électrons ($<10^{-4}$ Pa). Le lanceur de terrain offre une luminosité élevée ($>10^9$ A/m²·sr) et assure une résolution (<1 nm).

La procédure commence par la préparation de l'échantillon. Poudre d'O₃ (0,01 à 0,1 g) dispersée dans de l'éthanol (0,1 à 1 mg/mL) et enrobée par goutte sur des plaquettes de silicium (1×1 cm²) ou filmée (1 à 10 cm²) pour une fixation directe. Traitement conducteur de l'échantillon (placage d'or, épaisseur 5-10 nm, coût 10 \$). Vide à $<10^{-4}$ Pa, réglez la tension d'accélération de 5 à 15 kV (topographie), balayez pendant 10 à 30 minutes et acquérez des images (résolution <1 nm). Analysez la taille des particules (20 à 200 nm avec un écart de <10 %), la porosité (>50 %) et l'uniformité de surface (<5 % d'écart). Des échantillons ont été prélevés et lavés (éthanol, résidu $<0,1$ mg/cm²). Étalonnage de l'instrument (par mois, échantillon standard, coût 50 \$). Le processus doit être propre (poussière $<0,1$ mg/m³). Les images ont été analysées à l'aide du logiciel ImageJ (distribution granulométrique <10 %).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle pour l'analyse topographique. La tension d'accélération est de 5 à 15 kV, trop élevée (>20 kV), l'endommagement de l'échantillon (>5 %), trop faible (<2 kV) et la faible résolution (>5 nm). Le niveau de vide $<$ de 10^{-4} Pa, trop élevé ($>10^{-3}$ Pa) et l'image est floue (>10 %). L'épaisseur du placage d'or est de 5 à 10 nm et l'épaisseur (>20 nm) masque la topographie (>10 %). La durée de balayage est de 10 à 30 minutes et le rapport signal/bruit est faible ($<50:1$) s'il est trop court (<5 minutes). La surface de l'échantillon doit être plane (Ra $<0,5$ μm). Les avantages du MEB sont la haute résolution (<1 nm) et la topographie intuitive (porosité >50 %). L'investissement est élevé (20-1 million de dollars US/unité) et la durée de vie est longue (>10 ans). Cependant, les inconvénients incluent que l'échantillon doit être traité électriquement (coût de 10 \$/échantillon). La portée de détection est limitée (<1 cm²). Le MEB permet une caractérisation précise de la topographie des WO₃.

7.7.3 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée pour analyser la microstructure interne, l'espacement du réseau (0,38 nm) et les défauts (par exemple, dislocations <1 %) de WO₃ afin de vérifier sa taille nanométrique (20-200 nm) et sa forme cristalline (rapport monoclinique >80 %). L'appareil nécessite des capacités d'ultra-haute résolution ($<0,1$ nm) et de spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS).

La structure TEM (modèle FEI Tecnai G2 F20) se compose d'un canon à électrons (tir sur le terrain, tension d'accélération 80-200 kV), d'un système de lentille (résolution 0,1 nm), d'un étage d'échantillonnage (double inclinaison $\pm 45^\circ$), d'un détecteur (CCD, résolution 4096×4096), d'un système de vide ($<10^{-5}$ Pa) et d'un module EELS (résolution d'énergie $<0,5$ eV). Le principe de fonctionnement est basé sur la pénétration du faisceau d'électrons dans un échantillon mince (épaisseur <100 nm) pour

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

générer un motif de diffraction (forme cristalline) et une image à haute résolution (réseau). Le système de vide évite la diffusion des électrons ($<10^{-5}$ Pa). Analyse EELS de la composition élémentaire (rapport W :O \approx 1:3).

La procédure commence par la préparation de l'échantillon. La poudre d' WO_3 (0,01 à 0,1 mg) a été dispersée dans de l'éthanol (0,1 mg/mL) et déposée sur un treillis de cuivre (taille des pores de 0,1 à 1 μ m, coût 20 \$/comprimé). Film mince (< 100 nm) avec dilution ionique (Ar^+ , 5 kV, coût 50 \$). Vide $< 10^{-5}$ Pa, réglez la tension d'accélération de 100 à 200 kV, imagez pendant 5 à 30 minutes et acquérez des images haute résolution (espacement du réseau de 0,38 nm) et de diffraction sélective des électrons (SAED). EELS a été utilisé pour détecter les teneurs en W et O (erreur $\leq \pm 1$ %). L'échantillon a été prélevé et le treillis de cuivre a été récupéré (> 90 %). Étalonnage de l'instrument (par semaine, au standard, coût 100 \$). Le processus doit être propre (poussière $< 0,1$ mg/m³). Des données ont été réalisées sur la taille des grains (20-200 nm, l'écart < 5 %) et les défauts (< 1 %).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle pour l'analyse structurale. Tension d'accélération 100-200 kV, destruction d'échantillon trop élevée (> 300 kV), destruction d'échantillon (> 5 %), résolution trop faible (< 50 kV) faible résolution ($> 0,5$ nm). L'épaisseur de l'échantillon $<$ de 100 nm, et l'image est floue (> 10 %) si elle est trop épaisse (> 200 nm). Le niveau de vide est $< 10^{-4}$ Pa, et la diffusion des électrons (> 5 %) est trop élevée ($> 10^{-4}$ Pa). La durée de l'imagerie est de 5 à 30 minutes et le rapport signal/bruit est faible ($< 50:1$) s'il est trop court (< 2 minutes). Taille des pores du maillage de cuivre 0,1 à 1 μ m, perte d'échantillon excessive (> 2 μ m) (> 10 %). Les avantages de la GDT sont l'ultra-haute résolution ($< 0,1$ nm) et la clarté de la structure interne (déviation du réseau < 1 %). L'investissement est extrêmement élevé (50-2 millions de dollars US/unité) et la durée de vie est longue (> 10 ans). Cependant, ses inconvénients incluent une préparation complexe des échantillons (50 \$ par échantillon pendant > 1 heure). La zone de détection est petite (< 1 μ m²). La TEM fournit une caractérisation approfondie de la microstructure WO_3 .

7.7.4 Spectrophotomètre UV-Vis

Les spectrophotomètres ultraviolets-visibles (UV-Vis) sont utilisés pour mesurer les propriétés optiques de WO_3 , notamment la bande interdite (2,6 à 2,8 eV), le coefficient d'absorption ($> 10^4$ cm⁻¹) et la transmittance (> 80 %), afin d'évaluer ses performances photocatalytiques (la bande interdite convient à la lumière visible) et électrochromes. L'appareil nécessite une grande précision de longueur d'onde ($\leq \pm 0,5$ nm) et une large gamme spectrale (200-1100 nm).

La structure UV-Vis (modèle Shimadzu UV-2600) se compose d'une source lumineuse (deutérium + halogène, 200-1100 nm), d'un monochromateur (réseau, résolution en longueur d'onde 0,1 nm), d'une cellule d'échantillonnage (quartz, épaisseur 1-10 mm), d'un détecteur (PMT+InGaAs, sensibilité $> 10^{-4}$ Abs) et d'un système de traitement des données (logiciel UVProbe). Le principe de fonctionnement est basé sur la loi de Lambert-Beale ($A = \epsilon lc$), les films minces ou les dispersions WO_3 absorbent la lumière, l'absorbance est enregistrée (0-2 Abs) et la bande interdite est calculée (formule de Tauc, $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$). Piscine en quartz (pureté $> 99,9$ %) pour éviter la contamination (Si < 1 ppm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Le processus commence par la préparation de l'échantillon. WO₃ film mince (1–10 cm², épaisseur 10–1000 nm) fixé dans une cellule de quartz, ou poudre (0,1–1 mg/mL) dispersée dans l'eau (conductivité < 10 μS/cm). Étalonnez l'instrument (correction de la ligne de base, erreur < ± 0,1 %) à une longueur d'onde définie de 200 à 800 nm (pas de 0,5 nm, vitesse de 100 à 1000 nm/min). Scannez pendant 5 à 10 minutes et enregistrez le spectre d'absorption. Le logiciel analyse la bande interdite (2,6 à 2,8 eV, l'erreur < ± 0,01 eV) et la transmittance (> 80 %). Lavage de l'échantillon (éthanol, < résiduel 0,1 mg/cm²), réutilisation des cellules de quartz (> 1000 cycles). Maintenance de l'instrument (par mois, étalonnage de la source lumineuse, coût 50 \$) Le processus doit être propre (poussière < 0,1 mg/m³). Données permettant de vérifier les performances photocatalytiques (bord d'absorption < 450 nm).

L'optimisation des paramètres clés est essentielle pour l'analyse optique. Le pas de longueur d'onde est de 0,5 nm et l'erreur de bande interdite (> 0,1 eV) est trop importante (> 2 nm). La vitesse de balayage est de 100 à 1000 nm/min, et le rapport signal/bruit est faible (< 50:1) s'il est trop rapide (> 2000 nm/min). Les concentrations dans l'échantillon étaient de 0,1 à 1 mg/mL et la diffusion (> 10 %) était trop élevée (> 5 mg/mL). La puissance de la source lumineuse est stable (fluctuation de < ± 1 %). L'épaisseur de la pile de quartz est de 1 à 10 mm et l'écart d'absorption (> 5 %) est trop épais (> 20 mm). Les avantages de l'UV-Vis sont la détection rapide (< 10 minutes) et la précision élevée de la bande interdite (< ± 0,01 eV). L'investissement est modéré (1 à 50 000 dollars américains/unité) et le fonctionnement est simple. Cependant, ses inconvénients incluent une épaisseur de détection limitée. Les échantillons liquides doivent être homogènes (un écart > 10 % affecte la précision). UV-Vis permet une caractérisation efficace des performances optiques WO₃.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

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

2. product characteristics

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

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

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

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

4. Packaging and warranty

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

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

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 8 Recherche sur le principe de détection du trioxyde de tungstène jaune

En tant que matériau fonctionnel, le tungstène (WO_3) doit être testé avec précision pour sa composition chimique, sa structure cristalline et ses propriétés optiques en raison de ses applications en photocatalyse (efficacité de dégradation $>85\%$), électrochrome (efficacité de coloration $>50\text{ cm}^2/\text{C}$) et capteurs (limite de détection $<1\text{ ppm}$) pour garantir une pureté élevée ($>99,9\%$), une morphologie spécifique (taille des particules $20\text{-}200\text{ nm}$, porosité $>50\%$) et bande interdite ($2,6\text{ à }2,8\text{ eV}$). L'étude des principes de détection couvre une variété de méthodes, parmi lesquelles la spectroscopie est devenue la norme en raison de sa sensibilité élevée ($<1\text{ ppm}$), de sa non-destructivité et de sa réponse rapide ($<1\text{ minute}$). Ce chapitre se concentre sur l'application de la spectroscopie dans la détection du trioxyde de tungstène jaune et analyse les principes, l'équipement, le fonctionnement, les avantages et les inconvénients de la spectroscopie à fluorescence X (XRF) et de la spectroscopie Raman, combinés aux données professionnelles et à la pratique de laboratoire.

8.1 Détection du tungstène - Spectroscopie

La spectroscopie est utilisée pour détecter la composition élémentaire, la structure cristalline, le mode de vibration et la structure électronique de WO_3 grâce à son interaction avec les ondes électromagnétiques (rayons X, lumière visible, infrarouge, etc.), et convient aux poudres ($0,1\text{ à }1\text{ g}$), aux films minces (épaisseur $10\text{ à }1000\text{ nm}$) et aux nanostructures (taille des particules $20\text{ à }200\text{ nm}$). La méthode nécessite une résolution élevée ($<0,1\text{ eV}$), une limite de détection basse ($<1\text{ ppm}$) et une robustesse (répétabilité $>99\%$) pour vérifier la pureté chimique (rapport $\text{W}:\text{O} \approx 1:3$) et les propriétés physiques (monoclinique $>80\%$). L'analyse spectroscopique comprend la spectroscopie de fluorescence X (XRF), la spectroscopie Raman, la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), etc., et cette section se concentre sur l'application de la spectroscopie XRF et Raman dans la détection du trioxyde de tungstène jaune.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8.1.1 Détection du tungstène - spectroscopie de fluorescence X

La spectroscopie de fluorescence X (XRF) excite les échantillons WO_3 avec des rayons X de haute énergie, les transitions d'électrons dans les couches internes des atomes produisent une fluorescence caractéristique, détecte le contenu de W, O et d'autres éléments d'impureté (Fe, Na < 5 ppm) et évalue la composition chimique et la pureté (> 99,9 %). La raie $L\alpha$ de l'atome W (environ 8,4 keV) est la principale cible de détection, et la raie $K\alpha$ de l'atome O (environ 0,52 keV) est utilisée pour faciliter l'analyse. La méthode était basée sur la relation proportionnelle entre l'intensité de fluorescence et la concentration élémentaire ($I = k \cdot C$) combiné à la quantification de la courbe standard (erreur $\leq \pm 1$ %).

Équipement associé pour la spectroscopie de fluorescence X

L'équipement XRF (modèle Bruker S8 TIGER) se compose d'un tube à rayons X (cible Rh, puissance 1-4 kW, énergie 10-50 keV), d'une chambre d'échantillonnage (atmosphère vide ou He, volume 10-100 cm^3), d'un séparateur de cristaux (LiF, résolution d'énergie < 0,1 keV), d'un détecteur (compteur proportionnel ou SDD à dérive de silicium, sensibilité $> 10^4$ cps) et d'un système de traitement des données (logiciel SPECTRAplus). Le système de vide (< 10 Pa) réduit l'absorption d'air (amélioration du signal O > 50 %). Le détecteur SDD augmente la limite de détection pour l'élément Z faible (O) (< 100 ppm).

Procédure de spectroscopie de fluorescence X

- Préparation de l'échantillon** : La poudre WO_3 (0,5 à 2 g) est pressée en feuilles minces (2 à 5 cm de diamètre, 0,1 à 1 mm d'épaisseur, pression 10 MPa) ou en films minces (1 à 10 cm^2) placés directement sur la platine de l'échantillon (substrat en polypropylène, pureté > 99,9 %). La surface de l'échantillon est plane ($Ra < 0,5 \mu m$) pour éviter la diffusion du signal (> 5 %).
- Étalonnage de l'instrument** : Utilisez un échantillon standard (WO_3 pur, W > 99,99 %) pour étalonner les pics W $L\alpha$ (8,4 keV) et O $K\alpha$ (0,52 keV) (erreur $\leq \pm 0,01$ keV). La puissance du tube à rayons X est réglée sur 2 kW et le courant est de 50 mA.
- Mesure** : L'échantillon est placé dans la chambre d'échantillonnage, aspiré à < 10 Pa, et la plage d'énergie de balayage est de 0,5 à 20 keV (pas de 0,01 keV, temps de 10 à 30 s/point). Les spectres de fluorescence ont été enregistrés, et l'intensité W, O et les impuretés (Fe, Na) ont été analysées.
- Analyse des données** : Le logiciel a ajusté la surface du pic (erreur $\leq \pm 1$ %), et combiné à la courbe standard, le contenu a été calculé (W $\approx 72,2$ % en poids, O $\approx 27,8$ % en poids). Des impuretés ont été détectées (Fe < 5 ppm, Na < 10 ppm).
- Traitement ultérieur** : prélèvement d'échantillons, lavage (éthanol, résidu < 0,1 mg/cm^2). Maintenance de l'instrument (étalonnage par mois, coût 100 \$) Le processus doit être propre (poussière < 0,1 mg/m^3).

Optimisation des paramètres clés pour la spectroscopie de fluorescence X

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Énergie des rayons X** : 10 – 50 keV, substrat 2 (>60 keV) (>10 %), signal O faible (<<10³ cps).
- **Épaisseur de l'échantillon** : 0,1 à 1 mm, trop fin (<0,05 mm) avec un signal insuffisant (<10³ cps), trop épais (>2 mm) auto-absorbant (>5 %).
- **Temps de mesure** : 10 à 30 s/point, trop court (<5 s) et rapport signal/bruit faible (<50:1).
- **Degré de vide** : <10 Pa, excessivement élevé (>100 Pa) O limite de hauteur de détection (>500 ppm) .
- **Sensibilité du détecteur** : >10⁴ cps, erreur >5 % en dessous de 10³ cps.

Avantages et inconvénients de la spectroscopie à fluorescence X

- **Avantages** : Contrôle non destructif, rapide (<5 min/échantillon), haute sensibilité (W>99,9 %, impuretés <5 ppm). Convient pour les poudres et les films (rendement > 95 %).
- **Inconvénients** : investissement élevé (10 \$ à 500 000 \$/unité). La limite de détection de l'élément lumineux (O) est limitée (>100 ppm). L'échantillon doit être plat (erreur Ra>1 µm >10 %).
- **Application** : La technologie XRF permet une caractérisation précise de la composition élémentaire du trioxyde de tungstène jaune pour le contrôle de la qualité (pureté > 99,9 %).

8.1.2 Détection du tungstène - Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman excite la vibration moléculaire WO₃ par laser pour détecter ses modes de vibration caractéristiques (par exemple, vibration télescopique W-O-W, environ 807 cm⁻¹), et analyse la structure cristalline (monoclinique, hexagonale), le rapport de forme cristalline (monoclinique >80 %) et les défauts (par exemple, le manque d'oxygène <1 %). La méthode est basée sur la diffusion Raman ($\Delta v = \nu_0 - \nu_s$), la flexion O-W-O (270 cm⁻¹) et l'étirement W=O (807 cm⁻¹) des pics de WO₃ sont utilisés pour les polymorphes qualitatifs, et les pics amorphes sont élargis (> 50 cm⁻¹ à mi-hauteur). Haute sensibilité (<1 ppm) sans destruction d'échantillon.

Le spectromètre Raman (modèle Horiba LabRAM HR Evolution), l'équipement associé à la spectroscopie Raman, se compose d'un laser (532 nm ou 785 nm, puissance 1–100 mW), d'un microscope (objectif 10×–100 ×, résolution <1 µm), et d'un réseau (1800 g/mm, résolution en nombre d'onde < 0,5 cm⁻¹).), détecteur (CCD, sensibilité >10⁴ cps) et système de traitement de données (logiciel LabSpec). Le laser de 532 nm est adapté à WO₃ (bande interdite de 2,6 à 2,8 eV), et le laser de 785 nm réduit les interférences de fluorescence (<10 %). Microscopie pour la microanalyse (<1 µm²).

Comment fonctionne la spectroscopie Raman

1. **Préparation de l'échantillon** : poudre WO₃ (0,01–0,1 g) aplatie (Ra<0,5 µm) ou film mince (1–10 cm²) posé sur une lame (pureté >99,9 %). Aucun traitement conducteur n'est nécessaire pour garder la surface propre (C<1 ppm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2. **Étalonnage de l'instrument** : Les numéros d'onde (erreur $\leq \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$) ont été étalonnés à l'aide de silicium standard ($520,7 \text{ cm}^{-1}$). Réglez la longueur d'onde du laser sur 532 nm et la puissance sur 5-10 mW (évitez les brûlures d'échantillons, $< 1 \%$).
3. **Mesures** : Échantillon focal (objectif $50 \times$, profondeur $< 1 \mu\text{m}$), plage de balayage 100–1000 cm^{-1} (pas de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, temps d'accumulation 10–60 secondes). Des spectres Raman ont été enregistrés et des pics caractéristiques ($270, 715, 807 \text{ cm}^{-1}$) ont été détectés.
4. **Analyse des données** : correction de la ligne de base logicielle (erreur $\leq \pm 1 \%$), ajustement de la position du pic (erreur $\leq \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$) et de la largeur à mi-hauteur ($< 20 \text{ cm}^{-1}$). Confirmer les anomalies polymorphes (monoclinique, intensité $807 \text{ cm}^{-1} > 10^3 \text{ cps}$) et les anomalies (pic supplémentaire $< 1 \%$).
5. **Traitement ultérieur** : prélèvement d'échantillons, lavage (éthanol, résidu $< 0,1 \text{ mg/cm}^2$). Maintenance laser. Le processus doit être propre (poussière $< 0,1 \text{ mg/m}^3$).

Optimisation des paramètres clés pour la spectroscopie Raman

- **Puissance laser** : 5 à 10 mW, dommages thermiques de l'échantillon trop élevés ($> 50 \text{ mW}$, $> 5 \%$), signal faible ($< 1 \text{ mW}$) ($< 10^3 \text{ cps}$).
- **Gamme de numéros d'onde** : 100–1000 cm^{-1} , pics manqués trop étroits ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) ($> 10 \%$).
- **Temps d'accumulation** : 10 à 60 secondes, trop court (< 5 secondes), faible rapport signal/bruit ($< 50:1$).
- **Grossissement de l'objectif** : $50 \times$ – $100 \times$, trop faible ($< 10 \times$) et faible résolution ($> 5 \mu\text{m}$).
- **Densité du caillebotis** : 1800 g/mm, différence de résolution inférieure à 600 g/mm ($> 2 \text{ cm}^{-1}$).

Avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman

- **Avantages** : non destructif, rapide ($< 1 \text{ min/point}$), microanalyse ($< 1 \mu\text{m}^2$). Haute sensibilité ($< 5 \%$ d'écart par rapport à la forme cristalline) pour les WO_3 cristallins et amorphes.
- **Inconvénients** : investissement élevé (10 \$ à 500 000 \$/unité). L'interférence de fluorescence doit être optimisée pour le laser. La rugosité de surface ($R_a > 1 \mu\text{m}$) réduit le signal ($> 10 \%$).
- **Application** : La spectroscopie Raman permet une caractérisation efficace des formes cristallines de tungstène et l'analyse des défauts pour les nanostructures (taille des particules de 20 à 200 nm).

8.2 Détection du tungstène - Analyse électrochimique

L'analyse électrochimique mesure les propriétés électrochimiques (par exemple, la capacité, l'efficacité électrochrome) et l'activité de surface (surface spécifique $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$) de WO_3 dans l'électrolyte par la réaction redox de WO_3 dans l'électrolyte, et convient aux films minces (épaisseur 10-1000 nm) et aux nanostructures (taille des particules 20-200 nm). La méthode est basée sur la réponse courant-potential de la surface de l'électrode, ce qui nécessite une sensibilité élevée (courant $\pm 0,1 \mu\text{A}$), une large gamme de potentiels (-2 à 2 V) et une stabilité (répétabilité $> 99 \%$). L'analyse électrochimique comprend la voltampérométrie (CV), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), etc., et cette section se concentre sur l'application de la voltampérométrie dans la détection du trioxyde de tungstène jaune.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8.2.1 Détection du trioxyde de tungstène jaune - Volcanométrie

La voltampérométrie cyclique (CV) a été utilisée pour analyser le comportement redox, les performances capacitatives et les propriétés électrochromes en appliquant un potentiel de cyclage à l'électrode WO₃ pour enregistrer la réponse du courant. WO₃ réagit dans les électrolytes acides (par exemple, H₂SO₄, 0,1 mol/L) ou neutres (par exemple, Na₂SO₄, 0,5 mol/L) : WO₃ + xH⁺ + xe⁻ ↔ H_xWO₃ (0 < x < 1) avec changement de couleur (jaune ↔, bleu). Les courbes CV montrent les pics d'oxydation (environ 0,2 à 0,5 V par rapport à Ag/AgCl) et les pics de réduction (environ -0,2 à -0,5 V), le courant de crête (i_p) par rapport à la vitesse de balayage (v) (i_p ∝ v^{1/2}) reflétant le contrôle de diffusion, et l'intégration de la surface de crête pour calculer la capacité de charge (>100 mC/cm²). Des méthodes ont été utilisées pour évaluer l'efficacité électrochrome (η = ΔOD/Q, >50 cm²/C) et la stabilité cyclique (> 1000 cycles, atténuation < 10 %).

Équipement lié à la voltampérométrie

Le potentiostat (modèle CHI-660E) se compose d'un potentiomètre/module de contrôle de courant (potentiométrique ±0,001 V, courant ± 0,1 μA), d'un système à trois électrodes (électrode de travail : WO₃ couche mince, électrode de référence : Ag/AgCl, contre-électrode : Pt), d'une cellule électrolytique (verre ou PTFE, volume 50-200 mL), d'un système d'acquisition de données (fréquence d'échantillonnage >1 kHz) et d'un logiciel d'analyse (CHI). La cellule prend en charge la purge N₂ (O₂<1 ppm). La station de travail offre une large plage de potentiel (-2 à 2 V) et plusieurs modes (CV, EIS, potentiostat).

Le processus de fonctionnement de la voltampérométrie

- Préparation de l'échantillon** : Une couche mince de WO₃ (1 à 10 cm², épaisseur de 10 à 1000 nm) a été déposée sur du verre FTO (résistance de 10 à 20 Ω/carré) et nettoyée (éthanol, < résiduel de 0,1 mg/cm²) ou de la poudre de WO₃ (0,1 à 1 mg) mélangée à du noir de carbone, du PVDF (8:1:1) enduit sur du papier carbone (surface 1 cm²).
- Préparation électrolytique** : 0,1 mol/L de H₂SO₄ (pH 1-2, conductivité >10 mS/cm) ou 0,5 mol/L de Na₂SO₄ (pH 6-7), eau déminéralisée (conductivité <10 μS/cm). Purger avec du N₂ pendant 5 min (O₂<1 ppm).
- Étalonnage** de l'instrument : Étalonnez l'électrode de référence Ag/AgCl (potentiel 0,197 V vs. SHE, erreur <±2 mV). Réglez la fenêtre potentielle de -0,8 à 0,8 V et la vitesse de balayage de 10 à 100 mV/s.
- Mesure** : Trois électrodes sont placées dans la cellule (à 5 à 10 mm d'intervalle) avec WO₃ comme électrode de travail. Faites fonctionner le CV pendant 5 à 10 cycles et enregistrez la courbe courant-potentiel (courant de crête 0,1-1 mA/cm²). Les pics d'oxydation/réduction (erreur <±10 mV), la surface de pic (charge > 100 mC/cm²) et la stabilité du cycle (atténuation <5 %) ont été analysés.
- Traitement ultérieur** : lavage à l'eau des électrodes (Cl⁻<10 ppm), nettoyage des cellules électrolytiques (< résiduel 0,1 mg/cm²). Les données ont été équipées d'un logiciel (erreur de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

capacité $\leq \pm 1\%$). Le procédé nécessite une ventilation (200 m³/h) pour contrôler le brouillard acide.

Optimisation des paramètres clés de la voltampérométrie

- **Fenêtre de potentiel** : -0,8 à 0,8 V, dégradation des électrodes trop large ($> \pm 1$ V) ($> 10\%$), crête manquée trop étroite ($\leq \pm 0,5$ V) ($> 20\%$).
- **Vitesse de balayage** : 10 à 100 mV/s, distorsion de forme de crête trop rapide (> 500 mV/s), $> 10\%$, trop lente (< 5 mV/s) et faible rendement (> 1 heure).
- **Concentration de l'électrolyte** : 0,1 à 0,5 mol/L, trop élevée (> 1 mol/L) corrode l'électrode ($> 5\%$), trop faible ($< 0,05$ mol/L) et faible ($< 0,1$ mA/cm²).
- **Surface de l'électrode** : 1 à 10 cm², courant excessif (> 20 cm²), irrégulier ($> 10\%$).
- **N₂Purge** : O₂ < 1 ppm, interférence oxydative trop élevée (> 10 ppm) ($> 5\%$).

Avantages et inconvénients de la voltampérométrie

- **Avantages** : Haute sensibilité (courant $\pm 0,1$ μ A) pour l'évaluation directe des performances électrochimiques (capacité > 100 mF/cm²). Rapide (< 10 min/échantillon) adapté à l'électrochromie ($\eta > 50$ cm²/C).
- **Inconvénients** : Un substrat conducteur (FTO, coût 10 \$/cm²) est nécessaire. Corrosivité de l'électrolyte (H₂SO₄ doit être protégé, coût 50 \$/temps). La préparation des échantillons est complexe (> 1 h).
- **Application** : La voltampérométrie permet une caractérisation précise des performances électrochimiques des WO₃ (stabilité de cycle > 1000 cycles) pour les capteurs et les dispositifs électrochromes.

8.3 Autres méthodes de détection du trioxyde de tungstène jaune

Le test au trioxyde de tungstène jaune comprend également l'analyse thermogravimétrique (TGA), l'analyse de surface spécifique (BET), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et d'autres méthodes d'analyse de la stabilité thermique, des propriétés de surface et des liaisons chimiques. Cette section se concentre sur l'application de l'analyse thermogravimétrique dans la détection du trioxyde de tungstène jaune.

8.3.1 Détection du tungstène - Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) analyse la stabilité thermique, la teneur en humidité ($< 1\%$ en poids), les résidus organiques ($< 0,1\%$ en poids) et le comportement à la décomposition des échantillons d'OO₃ en mesurant la variation de masse des échantillons d'OO₃ sous une atmosphère contrôlée (N₂, air) et un programme de chauffage (25-1000°C). WO₃ perd de l'eau d'adsorption à < 100 °C (0,5 à 2 % en poids), de l'eau cristalline à 100 à 300 °C ($< 1\%$ en poids) et peut se volatiliser à > 800 °C (W₂O₅ $< 1\%$). La méthode s'est basée sur la courbe masse-température (dm/dT) pour détecter la température de décomposition thermique (erreur $\leq \pm 1$ °C) et le résidu (pureté $> 99,9\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Équipements liés à l'analyse thermogravimétrique

L'équipement TGA (modèle TA Instruments Q500) se compose d'une microbalance (précision $\pm 0,1 \mu\text{g}$, capacité de 0,1 à 100 mg), d'un four (céramique d'alumine, température de 25 à 1200 °C, vitesse de chauffage de 0,1 à 50 °C/min), d'un système de contrôle des gaz (N_2 ou air, débit de 10 à 100 mL/min), d'un thermocouple (type K, précision de $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) et d'un système de traitement des données (TA Universal Analysis). Creuset en alumine (volume 10-100 μL , pureté $> 99,5 \%$) pour éviter la contamination ($\text{Al} < 5 \text{ ppm}$). L'atmosphère N_2 ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) empêche l'oxydation.

Comment utiliser l'analyse thermogravimétrique

1. **Préparation de l'échantillon** : poudre d' O_3 (5 à 20 mg, taille des particules de 20 à 200 nm) ou fragments de film ($< 10 \text{ mg}$) dans un creuset (pré-cautérisé à 500 °C, résiduel $< 0,1 \mu\text{g}$). Les échantillons sont séchés (60 °C, 2 h, teneur en humidité $< 1 \%$).
2. **Étalonnage de l'instrument** : balance d'étalonnage (poids standard, erreur $\leq \pm 0,1 \mu\text{g}$) et température (entrée standard, 156,6 °C, erreur $\leq \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Réglez le débit de N_2 à 50 mL/min ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$).
3. **Mesures** : Le creuset a été placé sur une balance, chauffé de 25 à 1000 °C (vitesse de 5 à 20 °C/min), et une courbe masse-température a été enregistrée (avec une précision de $\pm 0,1 \mu\text{g}$). L'humidité ($< 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $< 2 \%$ en poids), la matière organique (100 à 300 °C, $< 0,1 \%$ en poids) et la décomposition ($> 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $< 1 \%$ en poids) ont été analysées.
4. **Analyse des données** : Le logiciel calcule la perte de masse (erreur $\leq \pm 0,1 \%$) et la température de décomposition (erreur $\leq \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Vérifier la stabilité de l' WO_3 (pas de perte significative à $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$).
5. **Traitement de suivi** : nettoyage du creuset (ultrasons, 40 kHz, résiduel $< 0,1 \mu\text{g}$). Entretien de l'instrument (tous les 3 mois, coût 100 \$) Le processus doit être propre (poussière $< 0,1 \text{ mg/m}^3$).

Optimisation des paramètres clés de l'analyse thermogravimétrique

- **Vitesse de chauffage** : 5 à 20 °C/min, fluctuation de masse trop rapide ($> 50 \text{ }^\circ\text{C/min}$), $> 0,1 \%$, trop lente ($< 2 \text{ }^\circ\text{C/min}$) et faible efficacité ($> 2 \text{ heures}$).
- **Qualité de l'échantillon** : 5 à 20 mg, trop peu ($< 1 \text{ mg}$), signal faible ($< 10 \mu\text{g}$), trop ($> 50 \text{ mg}$) et chaleur inégale ($> 5 \%$).
- **Débit de gaz** : 10 à 100 mL/min, oxydation trop faible ($< 5 \text{ mL/min}$) ($> 1 \%$), échantillon dispersé trop élevé ($> 200 \text{ mL/min}$) ($> 0,1 \%$).
- **Plage de température** : 25–1000°C, décomposition manquée trop étroite ($< 500 \text{ }^\circ\text{C}$) ($> 10 \%$).
- **Matériau du creuset** : l'alumine ($\text{Al} < 5 \text{ ppm}$), d'autres matériaux (par exemple Pt) sont plus chers ($> 100 \text{ } \$/\text{pièce}$).

Avantages et inconvénients de l'analyse thermogravimétrique

- **Avantages** : Haute sensibilité ($\pm 0,1 \mu\text{g}$), détection précise de la stabilité thermique ($> 800 \text{ }^\circ\text{C}$) et de l'humidité ($< 2 \%$ en poids). Convient pour les poudres et les films (rendement $> 95 \%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Inconvénients** : investissement élevé (5 à 200 000 \$/unité). L'échantillon est destructif (ne peut pas être réutilisé). Temps de détection long (1 à 2 heures/échantillon).
- **Application** : TGA fournit une caractérisation fiable de la stabilité thermique de l'OF₃ (décomposition < 1 % en poids) et une analyse de pureté pour l'optimisation photocatalytique des matériaux.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 9 Domaines d'application du trioxyde de tungstène jaune

Le tungstène (WO_3) est un composé clé du tungstène qui est largement utilisé dans les produits à base de tungstène, les catalyseurs, les dispositifs électrochromes, les matériaux photocatalytiques et les capteurs en raison de sa grande pureté (>99,9 %), de la taille uniforme des particules (0,1 à 10 μm) et de sa stabilité chimique (résistance aux acides et aux alcalis, pH de 1 à 14). Dans les produits en tungstène, le jaune de tungstène est utilisé comme précurseur, qui est converti en poudre de tungstène haute performance, en fil de tungstène et en bande de tungstène (pureté > 99,95 %) par réduction, frittage et traitement, ce qui répond aux besoins de l'éclairage (durée de vie > 2000 heures), de l'électronique (conductivité > 15 % IACS) et de l'aérospatiale (densité > 19 g/cm^3).

9.1 Application de trioxyde de tungstène jaune dans les produits à base de tungstène

Le jaune de tungstène (WO_3) est la matière première de base pour la production de produits en tungstène, qui est converti en poudre de tungstène (taille des particules > 0,5 à 5 μm) par réduction de l'hydrogène (H_2 , pureté 99,999 %), puis fritté, étiré ou forgé pour produire du fil de tungstène (diamètre 10-500 μm) ou une barre de tungstène (longueur 0,1-1 m), qui est largement utilisé dans le carbure cémenté (dureté > 90 HRA), filament (résistance à la traction > 2000 MPa) et composants haute température (résistance à la température > 2500°C). L'état d'oxydation élevé (W^{6+}) et les particules homogènes (0,1 à 10 μm) du trioxyde de tungstène jaune facilitent une réduction et un traitement efficaces, et le processus nécessite un contrôle strict de la température (600 à 3000 °C), de l'atmosphère ($O_2 < 1$ ppm) et des impuretés (Fe, C < 50 ppm) pour garantir les performances du produit (densité > 19 g/cm^3 , conductivité > 15 % IACS). Cette section traite en détail des applications spécifiques du trioxyde de tungstène jaune dans la préparation de la poudre de tungstène, la production de fils de tungstène et la fabrication de barres de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tungstène.

9.1.1 Application de trioxyde de tungstène jaune dans la préparation de la poudre de tungstène

Le tungstène métal est réduit par l'hydrogène pour produire de la poudre de tungstène métal (taille des particules de 0,5 à 5 µm, pureté > 99,95 %), qui est utilisée pour le carbure de tungstène (dureté > 90 HRA), la projection thermique (force d'adhérence > 50 MPa) et les composants électroniques (conductivité > 15 % IACS). Le processus utilise un four de réduction tubulaire (modèle RF-1200, acier inoxydable 316L, volume 10-100 L), en utilisant du trioxyde de tungstène jaune (WO_3 , pureté >99,9 %) comme matière première, et en le réduisant étape par étape dans une atmosphère H_2 : $WO_3 \rightarrow WO_{2.9}$ (600-700°C), $WO_{2.9} \rightarrow W$ (800-1000°C). L'équipement comprend un élément chauffant (tiges de silicium-carbone, 5-20 kW), un distributeur de gaz (ouverture de 0,1 à 1 mm), un thermostat (PID, précision ± 1°C) et un système de traitement des gaz d'échappement (lavage à l'eau + lessive, récupération >95 %). L'équipement analytique comprend un analyseur de taille de particules laser (précision ±1 %) et un analyseur d'oxygène (limite de détection < 10 ppm).

Le processus de fonctionnement de la poudre de tungstène produite par le trioxyde de tungstène jaune

Après tamisage (200 mesh, résidu <1 %) et séchage (100 °C, 2 heures, teneur en humidité <0,1 %), le trioxyde de tungstène jaune (0,1 à 100 kg, taille des particules 0,1 à 10 µm) a été uniformément réparti sur des cuves en alumine (pureté >99,5 %, épaisseur 1 à 5 mm, densité de charge 0,5 à 1 g/cm³) et placé dans le four. Le corps du four a été évacué à <10 Pa, H_2 (débit 10-50 L/min, pureté >99,999 %), chauffé à 600-700 °C à 5-10 °C/min, incubé pendant 1 à 2 heures, puis porté à 800-1000 °C, isolé pendant 2 à 4 heures, temps de réduction total de 4 à 8 heures et rendements >95 %. Refroidie à <100 °C (atmosphère H_2 , 5-10 °C/min), la poudre de tungstène a été retirée et tamisée (100-400 mesh, taille des particules 0,5-5 µm). La taille des particules (écart ± 10 %), la teneur en O (<0,1 % en poids) et les impuretés (Fe, Na <50 ppm) ont été détectées à l'aide d'un analyseur de taille de particules laser et d'ICP-MS. Le corps du four a été purgé avec du N_2 (< résiduel 0,1 mg/cm²), les gaz d'échappement ont été lavés et récupérés (>95 %), et l'ensemble du processus a été ventilé (volume d'air 500 m³/h, poussières < 1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés pour la production de poudre de tungstène à partir de trioxyde de tungstène jaune

La température de réduction a été contrôlée à 600-1000 °C, avec une croissance trop élevée (>1100 °C) des grains (>10 µm) et une WO_2 résiduelle trop faible (<500 °C) (>1 %). Le débit de H_2 est maintenu à 10-50 L/min, trop élevé (>100 L/min) gaspille des gaz (>10 %) et trop faible (<5 L/min) prolonge le temps de réduction (>12 heures). L'épaisseur de la charge a été fixée à 1-5 mm, et la surépaisseur (>10 mm) a provoqué une réduction inégale ($\phi > 0,2$ % en poids). La vitesse de chauffage est optimisée à 5-10 °C/min, et trop rapide (>20 °C/min) provoque une agglomération de poudre (>5 %). L'alumine est utilisée pour prévenir la pollution, et le traitement des gaz d'échappement doit assurer un taux de récupération de >95 % (émission < 1 mg/m³).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Avantages et inconvénients de la poudre de tungstène produite par le trioxyde de tungstène jaune

Les avantages de la poudre de tungstène préparée à partir de trioxyde de tungstène jaune comprennent une efficacité de réduction élevée (rendement >95 %), une excellente pureté (>99,95 %) et une taille de particule contrôlable (0,5 à 5 µm), un processus mature adapté à la production de masse (10 à 100 kg/lot) et la satisfaction des besoins en carbure de tungstène et en pulvérisation (taille du marché > 500 millions de dollars par an). Les inconvénients de la poudre de tungstène préparée à partir de trioxyde de tungstène jaune sont que la consommation d'énergie est élevée (1 à 5 kWh/kg), que l'utilisation de H₂ doit être gérée en toute sécurité (fuite < 1 ppm) et que la poudre fine (<0,5 µm) est facile à agglomérer (>5 %), ce qui affecte l'uniformité.

9.1.2 Application du trioxyde de tungstène jaune dans la production de fils de tungstène

Le tungstène est réduit en poudre de tungstène (taille des particules de 0,5 à 5 µm) et transformé en filament de tungstène (diamètre de 10 à 500 µm) par pressage, frittage, forgeage et tréfilage, qui est utilisé dans les lampes à incandescence (durée de vie > 2000 heures), l'émission d'électrons (émissivité >90 %) et les éléments chauffants (résistance à la température > 2000°C). Le four de frittage (modèle SF-3000, sole en graphite, volume 10-50 L) fonctionne dans une atmosphère H₂ (5-20 L/min) et est chauffé à 2500-3000°C. La machine à tréfiler (modèle DM-500) est équipée d'une matrice diamantée (ouverture 10-500 µm), d'un système de lubrification (émulsion de graphite, débit 0,1-0,5 L/min) et d'un four de recuit (chauffage par résistance, 1000-1500 °C). L'équipement d'analyse comprend une machine d'essai universelle (précision ± 1 MPa) et un MEB (rugosité de surface Ra<0,1 µm).

Le processus de fonctionnement de la production de tungstène de filament de tungstène

La poudre de tungstène (0,1 à 1 kg, O<0,1 % en poids) préparée à partir de trioxyde de tungstène jaune est tamisée (200 mesh, résiduel <1 %) et pressée en bandes (10 MPa, densité > 10 g/cm³). Les bandes sont placées dans un four de frittage et chauffées à 2500–3000°C à 10–20°C/min pendant 1–20 heures par H₂ (5–20 L/min, pureté>>99,999 %), et isolées pendant 1–2 heures pour fabriquer des billettes de tungstène (densité 19 g/cm³). Les billettes de tungstène sont forgées par rotation (1500-1800°C) en tiges (1-5 mm de diamètre) et étirées par des machines à tréfiler (matrices 10-500 µm, vitesses 0,1-1 m/s, émulsion de graphite 0,1-0,5 g/m²). Le filament de tungstène est fabriqué tous les 4 à 6 cycles d'étirage (10 à 1500 °C, 10 à 30 secondes) avec un cycle d'étirage total de 10 à 50 fois. La résistance à la traction (>2000 MPa), la rugosité de surface (Ra<0,1 µm) et la conductivité électrique (>15 % IACS) ont été mesurées à l'aide d'une machine d'essai universelle, de la méthode à quatre sondes et du MEB. Nettoyage des filaments de tungstène (eau déminéralisée, < résiduel 0,1 mg/cm²), décarbonatation du four (purge N₂, C<50 ppm), ventilation (volume d'air 1000 m³/h).

Optimisation des paramètres clés pour la production de filament de tungstène

La température de frittage est contrôlée à 2500–3000 °C, avec une densité trop élevée (> 3100 °C), ce qui entraîne des grains trop gros (>50 µm), trop faibles (<2400 °C) et une densité insuffisante (<18 g/cm³). Le débit de H₂ a été réglé entre 5 et 20 L/min, et un débit trop faible (<2 L/min) a provoqué une oxydation

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(O>0,2 % en poids). La vitesse d'étirage a été optimisée à 0,1-1 m/s, et le taux de rupture du fil (>5 %) a été augmenté trop rapidement (>2 m/s). La température de recuit est maintenue à 1000-1500°C, et si elle est trop élevée (>1600°C), la ductilité (<1 %) sera réduite. La quantité de lubrifiant est contrôlée à 0,1 à 0,5 g/m², et une quantité insuffisante (<0,05 g/m²) provoque des rayures de surface. Le moule est en diamant pour garantir que l'écart de diamètre du trou est de <5 %.

Avantages et inconvénients de la production de fil de tungstène à partir de trioxyde de tungstène jaune

Le filament de tungstène préparé à partir de trioxyde de tungstène jaune a une résistance élevée (> 2000 MPa) et une longue durée de vie (> 2000 heures), un processus contrôlable, adapté aux traitements fins (diamètre < 10 µm), et répond aux besoins des lampes à incandescence (luminosité > 10 lm/W) et des tubes à vide (émissivité > 90 %) (rendement > 90 %). Cependant, la consommation d'énergie extrêmement élevée (10 à 50 kWh/kg), les coûts élevés des matrices d'étirage et les investissements supplémentaires dans la gestion de la sécurité H₂ limitent la production à faible coût.

9.1.3 Application du trioxyde de tungstène jaune dans la fabrication de barres de tungstène

Le tungstène est réduit en poudre de tungstène (taille des particules de 0,5 à 5 µm) et pressé, fritté et forgé en bandes de tungstène (largeur 10-100 mm, longueur 0,1-1 m) pour être utilisé dans les contrepoids d'aviation (densité > 19 g/cm³), les fours à haute température (résistant à la température > 2500°C) et le blindage médical (taux d'absorption >95 %). Le four de frittage (type SF-3000, volume 50-200 L) est associé à une machine à forger (type HF-500, pression hydraulique 10-50 MPa, moule en graphite), et une polisseuse (puissance 1-5 kW, meule 1000-2000 mesh) optimise la surface (Ra<0,5 µm). L'équipement analytique comprend un densimètre (précision ± 0,01 g/cm³) et un duromètre.

Le processus de fonctionnement de la tige de tungstène produite par le trioxyde de tungstène jaune

La poudre de tungstène (1 à 10 kg, pureté >99,95 %) a été séchée (100 °C, teneur en humidité <0,1 %), puis pressée en une billette (20 MPa, densité > 10 g/cm³). L'ébauche est placée dans un four de frittage et chauffée à 2500–3000°C à 10–20°C/min pendant 2–4 heures en passant du H₂ (10–50 L/min, pureté >99,999 %), et isolée pendant 2–4 heures pour fabriquer des lingots de tungstène (densité > 19 g/cm³). Les lingots de tungstène sont chauffés à 1500-2000°C et forgés (pression 10-50 MPa, taux de déformation 10-20 %/temps) ou laminés (1200-1800°C, vitesse 0,1-0,5 m/s) en bandes. Polissage des bandes de tungstène (meule 1000–2000 mesh, Ra <0,5 µm), nettoyage (eau déminéralisée, < résiduel 0,1 mg/cm²). La masse volumique (>19,2 g/cm³), la dureté (>70 HRA) et la granulométrie (<50 µm) ont été mesurées à l'aide d'un densimètre, d'un duromètre et d'un MEB. Nettoyage du four (purge N₂, C<50 ppm), récupération des gaz d'échappement poussières de contrôle de la ventilation (1000 m³/h, <1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés dans la production de barres de tungstène à partir de trioxyde de tungstène jaune

La température de frittage a été fixée à 2500-3000 °C, trop basse (<2400 °C), ce qui a entraîné une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

porosité élevée (>1 %), trop élevée (>3100 °C) et des grains trop gros (>50 µm). La température de forgeage est contrôlée à 1500-2000°C, et une température trop élevée (>2100°C) provoque des fissures aux joints de grains (>2 %). La pression de forgeage est optimisée à 10-50 MPa, et si elle est trop faible (<5 MPa), la déformation est insuffisante (<10 %). La meule de polissage est de 1000 à 2000 mailles et la rugosité de surface de la meule trop grossière (<500 mailles) est de Ra>1 µm. La pureté du H₂ est maintenue à > 99,999 % (O₂<1 ppm) et l'oxydation (O>0,1 % en poids) est évitée. La densité cible > de 19,2 g/cm³, ce qui est inférieur à 19 g/cm³ (< 2000 MPa).

Avantages et inconvénients de la production de bandes de tungstène

Les bandes de tungstène préparées à partir de trioxyde de tungstène jaune ont une densité élevée (>19,2 g/cm³), une résistance à haute température (>2500°C), un processus stable, adapté au traitement de grandes tailles (longueur >1 m) et répondent aux exigences du contrepois de l'aviation (écart de masse <±1 %) et de l'électrode haute température (durée de vie > 5000 heures) (rendement > 90 %). Cependant, une consommation d'énergie extrêmement élevée (20 à 100 kWh/kg), un investissement élevé en équipement et de longs temps de cycle (>24 heures/lot) augmentent les coûts de production.

9.1.4 Application du trioxyde de tungstène jaune dans un alliage de tungstène et de cuivre

La poudre de tungstène (taille des particules de 0,5 à 5 µm, pureté > 99,95 %) est générée par réduction de l'hydrogène, qui est mélangée à de la poudre de cuivre et frittée pour préparer un alliage de tungstène-cuivre (W-Cu, teneur en W de 50 à 90 % en poids), qui est utilisé pour les électrodes (conductivité > 30 % IACS), le dissipateur thermique (conductivité thermique > 200 W/m·K) et les contacts électriques (résistance à l'arc > 10 000 fois). Les faibles impuretés (Fe<50 ppm) et les grains homogènes du trioxyde de tungstène assurent une densité élevée (>98 % de densité théorique) et une stabilité de performance (résistance à la traction > 500 MPa) de l'alliage. La poudre de tungstène est préparée par un four de réduction tubulaire (modèle RF-1200, volume 10-100 L) et l'alliage est complété par un four de frittage (modèle SF-2000, volume 10-50 L). L'équipement comprend un mélangeur (50-200 tr/min), une presse (10-50 MPa), un four de frittage (élément chauffant graphite, 10-30 kW) et des instruments analytiques tels qu'un conductimètre (précision ±1 % IACS) et un MEB (résolution < 1 µm).

Le processus de fonctionnement du tungstène pour produire un alliage de cuivre de tungstène

Après criblage (200 mesh, résidu < 1 %) et séchage (100 °C, 2 heures, teneur en humidité < 0,1 %), le trioxyde de tungstène jaune (pureté 0,1 kg > 99,5 mm) a été placé dans une cuvette en alumine (pureté >99,5 %, épaisseur 1 à 5 mm), aspiré à <10 Pa dans un four de réduction, chauffé à 600 à 5-10 °C/min à travers H₂ (10-50 L/min, pureté >9999 %), et chauffé à 600- à 5-10°C/min. La poudre de tungstène (taille des particules de 0,5 à 5 µm, rendement >95 %) a été préparée à 700 °C (incubation pendant 1 à 2 heures), puis à 800-1000 °C (incubation pendant 2 à 4 heures). La poudre de tungstène a été mélangée avec de la poudre de cuivre de haute pureté (Cu>99,9 %, taille des particules 1-10 µm, W :Cu=50:50 à 90:10 % en poids) dans un mélangeur (50-200 tr/min, 2-4 heures, écart d'homogénéité <5 %). La poudre mélangée est pressée dans une billette (10-50 MPa, densité >8 g/cm³) et frittée dans une atmosphère H₂ (1000-1400 °C, 5-10°C/min, maintien pendant 1 à 3 heures) pour obtenir un alliage

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tungstène-cuivre (densité > 14 g/cm³). Le polissage de l'alliage (meule 1000 mesh, Ra < 0,5 µm), la conductivité électrique (>30 % IACS), la conductivité thermique (>200 W/m·K) et la microstructure (grain < 10 µm) ont été mesurées. Nettoyage du four (purge au N₂, résidu <0,1 mg/cm²), récupération des gaz d'échappement (>95 %), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, <1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés pour la production de tungstène d'alliages de cuivre de tungstène

La température de réduction est maintenue à 600–1000 °C, trop élevée (> 1100 °C), le grain est trop gros (>10 µm) et trop faible (<500 °C) de WO₂ résiduel (>1 %). Le débit de H₂ est contrôlé à 10-50 L/min, et la réduction est lente (>12 heures) s'il est trop faible (<5 L/min). Le temps de mélange est de 2 à 4 heures, trop court (<1 heure) et irrégulier (écart >10 %). La température de frittage est de 1000–1400°C, trop élevée (>1500°C), la volatilisation du cuivre (>5 %), trop faible (<900°C) et la faible densité (<95 %). La pression de pression est de 10 à 50 MPa, et le corps vert est lâche (porosité >5 %) s'il est trop faible (<5 MPa). L'alumine (Al<50 ppm) est utilisée pour éviter la contamination.

Avantages et inconvénients de l'alliage de cuivre de tungstène produit par le trioxyde de tungstène jaune

Les avantages de l'alliage de tungstène et de cuivre préparé par le trioxyde de tungstène jaune sont une conductivité électrique élevée (>30 % IACS) et une conductivité thermique (>200 W/m·K), une densité proche de la valeur théorique (>98 %), adaptée aux contacts électriques et au dissipateur thermique (durée de vie > 10 000 fois). Flexibilité du processus avec rapport W :Cu réglable (50:50 à 90:10). Les inconvénients comprennent une consommation d'énergie de frittage élevée (5 à 20 kWh/kg), une volatilisation contrôlée du cuivre (augmentation de 10 % du coût) et des exigences élevées d'uniformité de mélange (écart de >5 % de performances réduites). L'alliage de cuivre de tungstène préparé à partir de trioxyde de tungstène jaune répond aux besoins de l'électronique et de l'aviation.

9.1.5 Application du trioxyde de tungstène jaune dans un alliage tungstène-nickel-fer

Le tungstène est produit en réduisant la poudre de tungstène, qui est mélangée à de la poudre de nickel (Ni) et de fer (Fe) et frittée pour préparer un alliage de tungstène nickel-fer (W-Ni-Fe, teneur en W 85-95 % en poids), qui est utilisé pour le contreponds de l'aviation (densité > 17 g/cm³), le blindage contre les radiations (taux d'absorption > 90 %) et l'armée (pénétrant > de l'acier de 100 mm).

La haute pureté (>99,9 %) et les particules fines (0,1 à 10 µm) du tungstène garantissent une densité élevée (>17,5 g/cm³) et des propriétés mécaniques (résistance à la traction > 800 MPa) de l'alliage. Le procédé utilise un four de réduction (modèle RF-1200) et un four de frittage sous vide (modèle VF-1500, volume 10-50 L). L'équipement comprend un mélangeur (50-200 tr/min), une presse (20-100 MPa), une pompe à vide (vitesse de pompage >100 L/s, <10⁻³ Pa) et des instruments analytiques tels qu'un densimètre (±0,01 g/cm³) et un duromètre (±1 HRA).

Le processus de fonctionnement du tungstène pour produire un alliage nickel-fer de tungstène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Après criblage (200 mesh, < résiduel 1 %) et séchage (100 °C, teneur en humidité <0,1 %), la poudre de tungstène (0,5 à 5 µm, rendement >95 %) a été préparée en la plaçant dans un récipient en alumine (épaisseur 1 à 5 mm), en passant H₂ (10 à 50 L/min) dans un four de réduction, puis à 800 à 1000 °C (maintien pendant 2 à 4 heures). La poudre de tungstène a été mélangée à de la poudre de nickel (Ni>99,9 %, 1-10 µm), de la poudre de fer (Fe>99,9 %, 1-10 µm, W :Ni :Fe=90:7:3 à 95:3,5:1,5 en poids) (50-200 tr/min, 2-4 h, écart <5 %). La poudre mélangée est pressée (20-100 MPa, densité >8 g/cm³) et frittée dans un four sous vide (<10⁻³ Pa) (1300-1500 °C, 5-10°C/min, maintien pendant 1 à 2 heures) pour former un alliage (densité > 17,5 g/cm³). Le polissage de l'alliage (meule 1000 mesh, Ra < 0,5 µm), la densité (>17,5 g/cm³), la dureté (>30 HRA) et la microstructure (grain < 20 µm) ont été détectés. Nettoyage du four (purge au N₂, résidu <0,1 mg/cm²), dépoussiérage de contrôle de la ventilation (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés dans la production d'alliages tungstène-nickel-fer à partir de trioxyde de tungstène jaune

La température de réduction est de 600 à 1000 °C, et le grain est trop gros (>10 µm) s'il est trop élevé (>1100 °C). Le temps de mélange est de 2 à 4 heures, trop court (<1 heure) et irrégulier (écart >10 %). La température de frittage est de 1300–1500 °C, trop élevée (>1600 °C), la volatilisation Ni/Fe (>5 %), trop faible (<1200 °C) et la faible densité (<17 g/cm³). Le degré de vide est de < 10⁻³ Pa, et l'oxydation (O>0,1 % en poids) est trop élevée (>10⁻² Pa). La pression de pression est de 20 à 100 MPa, et le corps vert est lâche (porosité >5 %) s'il est trop faible (<10 MPa). Pureté H₂ > 99,999 % (O₂<1 ppm) pour éviter la contamination.

Avantages et inconvénients du tungstène dans la production d'alliage tungstène-nickel-fer

L'alliage de tungstène-nickel préparé par le trioxyde de tungstène jaune a une densité élevée (>17,5 g/cm³), une excellente résistance (>800 MPa), adapté au contreponds et au blindage (taux d'absorption >90 %), un processus stable et un rapport Ni :Fe réglable (7 : 3 à 3,5 : 1,5). Les inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (10 à 30 kWh/kg) dans le frittage sous vide, un contrôle précis de la volatilisation du Ni/Fe et une ténacité de l'alliage inférieure à celle du tungstène pur (ténacité à la rupture < de 10 MPa·m^{1/2}). Les alliages jaune-tungstène répondent aux besoins des industries aérospatiale et militaire.

9.1.6 Application de trioxyde de tungstène jaune dans du carbure cémenté

Le jaune de tungstène est réduit en poudre de tungstène, qui est mélangée avec du carbure de tungstène (WC) et du cobalt (Co) et frittée pour préparer du carbure cémenté (WC-Co, teneur en W >80 % en poids %), qui est utilisé dans les outils de coupe (dureté > 90 HRA), les moules (résistance à l'usure > 10⁶ fois) et les forets miniers (résistance aux chocs > 10 J/cm²). Les fines particules de carbure de tungstène (0,1 à 10 µm) assurent l'homogénéité du carbure de tungstène (taille des particules de 0,5 à 2 µm) et les propriétés de l'alliage (résistance à la flexion > 2000 MPa). Le procédé utilise un four de réduction (modèle RF-1200), un broyeur à boulets (100-300 tr/min) et un four de frittage sous vide (modèle VF-1500). L'équipement comprend une presse (20-100 MPa), une pompe à vide (<10⁻³ Pa) et

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

des instruments analytiques tels qu'un duromètre (± 1 HRA) et un MEB (résolution $< 1 \mu\text{m}$).

Le processus de fonctionnement de la production de carbure de tungstène jaune de tungstène

Après criblage (200 mesh, résidu $< 1 \%$) et séchage ($100 \text{ }^\circ\text{C}$, teneur en humidité $< 0,1 \%$), la poudre de tungstène ($0,5$ à $5 \mu\text{m}$, rendement $> 95 \%$) a été préparée en passant H_2 (10 à 50 L/min) dans un four de réduction et en chauffant à $600\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ (maintien pendant 1 à 2 heures), puis à $800\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (maintien pendant 2 à 4 heures). La poudre de tungstène a été mélangée à de la poudre de graphite ($\text{C} > 99,9 \%$, $1\text{-}10 \mu\text{m}$) (W : C $\approx 94:6 \%$ en poids) et carbonisée dans un four à graphite ($1600\text{-}2000 \text{ }^\circ\text{C}$, atmosphère H_2) pour produire du WC (taille des particules $0,5\text{-}2 \mu\text{m}$). WC avec de la poudre de cobalt (Co $> 99,9 \%$, $1\text{-}5 \mu\text{m}$, WC : Co $= 80:20$ à $95:5 \%$ en poids) dans un broyeur humide de broyeur à boulets (éthanol, $100\text{-}300 \text{ tr/min}$, $6\text{-}12 \text{ h}$, écart d'uniformité $< 5 \%$). La suspension est séchée ($80 \text{ }^\circ\text{C}$, teneur en humidité $< 0,1 \%$), pressée (20 à 100 MPa , densité $> 8 \text{ g/cm}^3$) et frittée dans un four à vide ($< 10^{-3} \text{ Pa}$) (1350 à $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 à $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, maintien pendant 1 à 2 heures) pour obtenir du carbure cémenté (densité $> 14 \text{ g/cm}^3$). Le polissage des alliages (meule 2000 mesh , $\text{Ra} < 0,5 \mu\text{m}$), la dureté ($> 90 \text{ HRA}$), la résistance à la flexion ($> 2000 \text{ MPa}$) et la granulométrie ($< 2 \mu\text{m}$) ont été testées. Nettoyage du four (purge N_2 , résiduel $< 0,1 \text{ mg/cm}^2$), contrôle de la ventilation des poussières.

Optimisation des paramètres clés dans la production de carbure de tungstène

La température de réduction est de 600 à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, et le grain est trop gros ($> 10 \mu\text{m}$) s'il est trop élevé ($> 1100 \text{ }^\circ\text{C}$). La température de carbonatation est de $1600\text{-}2000 \text{ }^\circ\text{C}$, et la carbonatation est incomplète (WC $< 95 \%$) si elle est trop basse ($< 1500 \text{ }^\circ\text{C}$). Le temps de broyage des billes est de 6 à 12 heures, et il est trop court (< 4 heures) et irrégulier (écart $> 10 \%$). La température de frittage est de $1350\text{-}1450 \text{ }^\circ\text{C}$, trop élevée ($> 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) pour la croissance des grains ($> 5 \mu\text{m}$), trop basse ($< 1300 \text{ }^\circ\text{C}$) et de faible densité ($< 95 \%$). Le degré de vide est de $< 10^{-3} \text{ Pa}$, et l'oxydation (O $> 0,1 \%$ en poids) est trop élevée ($> 10^{-2} \text{ Pa}$). Pression de pression $20\text{-}100 \text{ MPa}$, trop faible ($< 10 \text{ MPa}$) et porosité élevée.

Avantages et inconvénients du tungstène dans la production de carbure de tungstène

Le carbure de tungstène préparé à partir de trioxyde de tungstène jaune a une dureté élevée ($> 90 \text{ HRA}$), une résistance à l'usure élevée ($> 10^6$ fois), adapté à la coupe et à l'exploitation minière (durée de vie > 1 an), un processus contrôlable, un rapport WC : Co flexible ($80:20$ à $95:5$). Les inconvénients comprennent une consommation d'énergie élevée (10 à 30 kWh/kg), un coût élevé du cobalt (20 USD/kg) et un contrôle précis du broyage et du frittage par voie humide (écart $> 5 \%$ pour réduire la résistance). Le carbure de tungstène préparé à partir de trioxyde de tungstène jaune répond aux besoins de l'industrie de l'outillage.

9.2 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de l'environnement

En tant que semi-conducteur à large bande interdite, le tungstène (WO_3) génère des paires électron-trou (durée de vie $> 1 \text{ ns}$) sous excitation ultraviolette ou visible, catalyse l'oxydation des polluants organiques (par exemple, COV, NO_x) ou la réduction des ions de métaux lourds (par exemple, Cr^{6+}), et réalise la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

purification de l'air (taux de dégradation des COV >85 %) et le traitement des eaux usées (taux d'élimination de la DCO >90 %). Sa surface spécifique élevée (>50 m²/g) et son activité de surface (taux d'adsorption >80 %) améliorent l'efficacité de l'élimination des contaminants. Le processus nécessite de contrôler l'intensité de la source lumineuse (>10 mW/cm²), la morphologie du catalyseur (taille des pores 5-100 nm) et les conditions de réaction (pH 4-10, température 20-60°C) pour garantir l'efficacité catalytique (rendement quantique >5 %) et la stabilité (100 cycles>, perte d'activité <10 % après 100 cycles).

9.2.1 Application du trioxyde de tungstène jaune dans la purification de l'air

Le trioxyde de tungstène jaune dégrade les composés organiques volatils (COV, tels que le toluène, le formaldéhyde, à une concentration de <100 ppm), les oxydes d'azote (NO_x, <10 ppm) et les bactéries (taux de stérilisation >99 %) dans l'air par oxydation photocatalytique, et est utilisé pour la purification de l'air intérieur (taux d'élimination des PM_{2,5} >80 %) et le traitement des gaz résiduels industriels (émission < 1 mg/m³). La bande interdite (2,6 à 2,8 eV) du trioxyde de tungstène jaune permet de produire efficacement des espèces réactives de l'oxygène (ROS) sous la lumière ultraviolette (<400 nm) ou la lumière visible dopée (400 à 700 nm). OH, O₂⁻), contaminants de décomposition (taux de minéralisation du toluène >85 %). Un réacteur photocatalytique (modèle PCR-500) est utilisé comme catalyseur à l'aide d'un film mince WO₃ (épaisseur 10-1000 nm) ou d'une nanopoudre (taille des particules 20-200 nm). L'équipement comprend une source lumineuse (lampe UV ou DEL, puissance 10-100 W), une chambre de réaction (quartz, volume 0,1-10 L), un système de contrôle du débit d'air (débit 10-100 L/min) et des instruments analytiques tels que la chromatographie en phase gazeuse (GC, limite de détection < 0,1 ppm) et le compteur de colonies (précision ±1 %).

Le tungstène dans les applications de purification de l'air

Les nanopoudres de Yellowsten (0,1-1 g, pureté >99,9 %) sont appliquées sur un support (fibre de verre, surface 10-100 cm², porosité >50 %) par pulvérisation ou imprégnation, ou en couches minces WO₃ (déposées sur verre FTO, 10-1000 nm). Le catalyseur a été nettoyé (éthanol, < résiduel 0,1 mg/cm²) et placé dans la chambre de réaction (quartz, pureté >99,5 %) et scellé (taux de fuite d'air < 0,01 L/min). De l'air pollué (toluène 10-100 ppm, NO_x<10 ppm, humidité 30-70 %) est introduit et le débit d'air est régulé (10-100 L/min, temps de séjour 1-10 secondes). Le taux de dégradation était de >85 % lorsque la lampe UV (365 nm, 10-50 mW/cm²) ou la LED visible (450 nm, 20-100 mW/cm²) était allumée pendant 1 à 4 heures. La concentration de contaminants a été surveillée par GC (erreur ≤±1 %), et le taux de stérilisation a été détecté par compteur de colonies (>99 %). Régénération du catalyseur (séchage à 100°C, 2 h, récupération d'activité >95 %), nettoyage de la chambre de réaction (eau déminéralisée, < résiduel 0,1 mg/cm²). Le processus doit être ventilé (500 m³/h) et dépoussiéré (<1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés du tungstène dans les applications de purification de l'air

L'intensité de la source lumineuse est contrôlée entre 10 et 50 mW/cm², une photocorrosion trop élevée (>>100 mW/cm²) et une dégradation trop faible (<<5 mW/cm²) (50 %). WO₃ a une taille de particule de 20 à 200 nm et est trop grand (>500 nm) avec une faible surface spécifique (<20 m²/g). La vitesse du

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

flux d'air est de 10 à 100 L/min, et le temps de contact est court (<70 %) s'il est trop rapide (>200 L/min). Humidité 30–70 %, trop élevée (>90 %), compétition d'adsorption de surface (efficacité <60 %), trop faible (<20 %). Moins de production OH. Le temps de réaction est de 1 à 4 heures, et la dégradation est incomplète (<50 %) si elle est trop courte (<0,5 heure). La porosité du support > 50 %, moins de 30 % de colmatage (efficacité <70 %).

Avantages et inconvénients du jaune de tungstène dans les applications de purification de l'air

Les avantages du trioxyde de tungstène jaune dans la purification de l'air comprennent une efficacité de dégradation élevée (COV >85 %, NO_x >80 %), un excellent effet de stérilisation (>99 %) et une stabilité de cycle (> 100 cycles, perte <10 %), ce qui le rend adapté aux applications intérieures et industrielles. Le dopage (par exemple, Ti, N) peut être étendu à la lumière visible (augmentation de 20 % de l'efficacité). L'inconvénient est que la nano-poudre s'agglomère facilement (>5 %) en raison de la dépendance à la lumière UV et doit être régénérée régulièrement. La photocatalyse tungstène répond aux besoins de purification de l'air (taux d'élimination des PM_{2,5} >80 %).

9.2.2 Application de trioxyde de tungstène jaune dans le traitement des eaux usées

Le trioxyde de tungstène jaune est utilisé pour les eaux usées industrielles (taux d'élimination de la DCO >90 %) et le traitement des eaux usées domestiques (TOC <10 mg/L) par oxydation photocatalytique et dégradation des polluants organiques (par exemple, colorants, phénols, concentration <100 mg/L), la réduction des métaux lourds (par exemple, Cr⁶⁺, <10 mg/L) ou la stérilisation (taux d'élimination d'E. coli >99 %). Potentiel d'oxydation élevé (+2,7 V par rapport à NHE) catalysé par WO₃ pour générer ·OH (concentration > 1 μmol/L), matière organique minéralisée (taux de dégradation du colorant >90 %), réduction du Cr⁶⁺ en Cr³⁺ (taux de conversion > 95 %). Un réacteur photocatalytique (modèle PWR-1000) est utilisé comme catalyseur à l'aide de nanopoudres WO₃ (20-200 nm) ou de matériaux composites (par exemple, WO₃/TiO₂). L'équipement comprend une source lumineuse (lampe UV, 50-200 W), un agitateur (100-500 tr/min), une cellule de réaction (verre, volume 0,5-10 L) et des instruments analytiques tels qu'un analyseur de COT (limite de détection < 0,1 mg/L) et ICP-MS.

Le processus de fonctionnement du tungstène dans les applications de traitement des eaux usées

La poudre de Yellowsche (0,1–2 g, pureté >99,9 %) est dispersée dans de l'eau désionisée (0,1–1 g/L, conductivité <10 μS/cm) ou soutenue sur un support (charbon actif, 10–100 cm²). Le catalyseur a été nettoyé par ultrasons (40 kHz, 10 min, résiduel <0,1 mg/cm²) et ajouté à la cuve de réaction (verre, pureté > 99,5 %). Injecter les eaux usées (colorants tels que le bleu de méthylène 10-100 mg/L, Cr⁶⁺ <10 mg/L, pH 4-7, 500 mL-10 L), agiter (100-500 tr/min, écart d'homogénéité <5 %). Le taux de dégradation était de >90 % lorsque la lampe UV (365 nm, 10–100 mW/cm²) était allumée et la réaction était de 1 à 6 heures. L'analyseur de COT a surveillé la DCO (<20 mg/L), L'ICP-MS a détecté le Cr⁶⁺ (<0,1 mg/L) et le compteur de colonies a vérifié le taux de stérilisation (>99 %). Filtration catalytique (membrane PTFE, 0,45 μm, récupération >98 %), régénération (séchage à 100°C, 2 h, récupération d'activité >95 %). Nettoyage de la cuve du réacteur (eau déminéralisée, < résiduel 0,1 mg/cm²), ventilation pour contrôler les poussières (500 m³/h, < 1 mg/m³).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Optimisation des paramètres clés du tungstène dans les applications de traitement des eaux usées

L'intensité de la source lumineuse est de 10 à 100 mW/cm², et le catalyseur est désactivé (>10 %) s'il est trop élevé (>200 mW/cm²), et le taux de dégradation est faible (<60 %) s'il est trop faible (<5 mW/cm²). Concentration d'O₃ de 0,1 à 1 g/L, écran de protection contre la lumière trop élevé (>2 g/L) (efficacité de <70 %), trop faible (<0,05 g/L) et activité insuffisante (<50 %). pH 4–7, trop élevé (>9). La génération d'OH est faible (<0,5 μmol/L) et le catalyseur se dissout (>1 %) lorsqu'il est trop faible (<3). Vitesse d'agitation 100–500 tr/min, dépôt trop faible (<50 tr/min) (écart >10 %). Le temps de réaction est de 1 à 6 heures, et la dégradation est incomplète (<50 %) si elle est trop courte (<0,5 heure). La surface spécifique du support > de 100 m²/g, et le taux d'adsorption est faible (<60 %) inférieur à 50 m²/g.

Avantages et inconvénients du tungstène dans les applications de traitement des eaux usées

Les avantages du trioxyde de tungstène jaune dans le traitement des eaux usées comprennent un taux de dégradation élevé (organique > 90 %, Cr⁶⁺>95 %), un excellent effet stérilisant (>99 %) et respectueux de l'environnement (pas de pollution secondaire), adapté aux eaux usées industrielles (DCO<20 mg/L) et au traitement de l'eau potable (TOC<10 mg/L). Le composite WO₃ (par exemple, WO₃/g-C₃N₄) améliore la réponse à la lumière visible (30 % plus efficace). Les inconvénients sont que l'efficacité photocatalytique est limitée par la source lumineuse (le coût des lampes UV > de 100 \$/unité), que la récupération du catalyseur est complexe (le coût de filtration est de > de 20 \$/lot) et que l'efficacité des masses d'eau neutres ou alcalines est faible (<70 %). La photocatalyse tungstène répond à la demande de traitement des eaux usées (marché > 50 millions de dollars US/an).

9.3 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine des matériaux intelligents

L'utilisation du trioxyde de tungstène jaune (WO₃) dans les matériaux intelligents repose sur ses propriétés semi-conductrices (bande interdite 2,6-2,8 eV) et ses propriétés redox réversibles (W⁶⁺ ↔ W⁵⁺). Dans les dispositifs électrochromes, WO₃ entraîne l'intercalation/extraction d'ions (par exemple, H⁺, Li⁺) par un champ électrique pour réaliser une commutation de couleur (bleu transparent ↔, 70 % > changement de transmittance). Dans les capteurs de gaz, la surface WO₃ réagit avec un gaz cible (par exemple, NO₂, H₂S) pour modifier la résistance (sensibilité >100) pour la surveillance de l'environnement (limite de détection <1 ppm). Le processus nécessite un contrôle de l'épaisseur du film (10 à 1000 nm), de la morphologie (porosité >50 %) et du dopage (Ti, Ni<5 % en poids) pour garantir les performances (temps de réponse < 10 secondes, stabilité du cycle > 1000 cycles).

9.3.1 Application du trioxyde de tungstène jaune dans les dispositifs électrochromes

Le jaune de tungstène est utilisé comme couche centrale de changement de couleur dans les dispositifs électrochromes, où l'intercalation ionique (par exemple, Li⁺:WO₃ + xLi⁺ + xe⁻) est initiée par l'application d'un champ électrique (±3 V). ↔ Li_xWO₃) pour le réglage de la transmission de la lumière (400-800 nm, variation >70 %), pour les fenêtres intelligentes (économie d'énergie >20 %), les rétroviseurs automobiles (anti-éblouissement >80 %) et les écrans (rapport de contraste > 100:1). Une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

efficacité de coloration élevée ($>50 \text{ cm}^2/\text{C}$) et une stabilité cyclique (> 1000 cycles, une atténuation $< 10 \%$) des films WO_3 (épaisseur 10-1000 nm) sont essentielles. Les couches minces WO_3 sont préparées par pulvérisation magnétron (type MS-600) ou par la méthode sol-gel, comprenant un pulvérisateur (puissance 100-500 W), un four de recuit (300-500 °C), un système de test électrochimique (potentiométrique $\pm 0,001 \text{ V}$) et des instruments analytiques tels qu'un spectrophotomètre UV-Vis.

Le tungstène dans les applications de dispositifs électrochromes

La poudre de tungstène jaune (0,1 à 1 g, pureté $>99,9 \%$) ou la cible en tungstène (pureté $>99,95 \%$, diamètre 50 à 100 mm) est utilisée pour la pulvérisation magnétron afin de déposer des films minces WO_3 (distance de base de la cible 50 à 100 mm, $\text{Ar} : \text{O}_2 = 4:1$, pression 0,1 à 1 Pa, temps de dépôt 10 à 60 minutes, épaisseur 10 à 1000 nm) sur du verre FTO (résistance 10 à 20 $\Omega/\text{carré}$, surface 10–1000 cm^2). Recuit du film (300–500°C, air, 1–2 heures, cristallisation $>80 \%$). Alternativement, le précurseur WO_3 (par exemple, WCl_6 , 0,1 mol/L) est dissous dans de l'éthanol, enrobé par centrifugation (2000–4000 tr/min, 30 secondes) dans du verre FTO, séché (100°C, 1 h) et recuit (300-500°C, 1-2 h) par la méthode sol-gel. Nettoyage des couches minces (eau déminéralisée, résiduel $<0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$) et assemblage dans un appareil (WO_3 |électrolyte|contre-électrode, électrolyte tel que LiClO_4/PC , 1 mol/L). Des essais électrochimiques (-3 à 3 V , vitesse de balayage 10–100 mV/s) ont mesuré la variation de la transmittance ($>70 \%$) et de l'efficacité de teinte ($>50 \text{ cm}^2/\text{C}$). Les spectres ont été détectés par spectrophotomètre (400–800 nm) et la morphologie (porosité $>50 \%$) a été observée par MEB. Nettoyage des équipements (éthanol, $< \text{résiduel } 0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$), poussières de contrôle de la ventilation (500 m^3/h , $<1 \text{ mg}/\text{m}^3$).

Optimisation des paramètres clés du tungstène dans les applications de dispositifs électrochromes

L'épaisseur du film est contrôlée à 10-1000 nm, et le temps de réponse est long (>30 secondes) pour les sur-épais (2000 nm), et faible ($<50 \%$) de la transmittance (50 %) pour les sur-minces ($<5 \text{ nm}$). La température de recuit est de 300 à 500 °C, la croissance des grains ($>500 \text{ nm}$) est trop élevée ($>600 \text{ °C}$) et la proportion d'états amorphes est élevée si elle est trop faible. La pression de pulvérisation est de 0,1 à 1 Pa, et le film est porosité (porosité $>70 \%$) s'il est trop élevé ($>2 \text{ Pa}$). La concentration en électrolyte est de 1 mol/L, ce qui est trop faible ($<0,5 \text{ mol}/\text{L}$) et la transmission des ions est lente. Lorsqu'un champ électrique est appliqué ± 1 à 3 V , trop élevé ($>5 \text{ V}$), le film est dégradé ($>10 \%$). Vitesse de balayage 10–100 mV/s, distorsion de forme de crête trop rapide ($>200 \text{ mV}/\text{s}$) ($>10 \%$).

Avantages et inconvénients du tungstène dans les applications de dispositifs électrochromes

Les avantages du tungstène dans les appareils électrochromes comprennent une efficacité de teinte élevée ($>50 \text{ cm}^2/\text{C}$), une grande variation de transmission de la lumière ($>70 \%$) et une stabilité de cycle (> 1000 cycles, une atténuation $< 10 \%$), adapté aux fenêtres intelligentes (économie d'énergie $>20 \%$) et aux écrans (réponse < 1 seconde). Le dopage (par exemple, Ni, Ti) améliore la réponse à la lumière visible (augmentation de 20 % de l'efficacité). Les inconvénients sont que le coût de préparation est élevé, que le temps de réponse est plus lent que celui des matières organiques ($>0,5$ seconde) et que la fuite d'électrolyte doit être scellée. Le tungstène électrochrome répond aux besoins des bâtiments intelligents.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

9.3.2 Application du tungstène dans les capteurs de gaz

En tant que matériau sensible aux gaz, le tungstène a une résistance variable (sensibilité > 100) en adsorbant les gaz cibles (par exemple, NO₂, H₂S, NH₃ à une concentration de 0,1 à 100 ppm) sur la surface et est utilisé pour la surveillance de l'environnement (limite de détection <1 ppm), la sécurité industrielle (temps de réponse <10 secondes) et le diagnostic médical (analyse de l'haleine, NH₃<1 ppm). La surface spécifique élevée (>50 m²/g) des nanostructures WO₃ (taille des particules 20-200 nm, porosité >50 %) améliore l'adsorption des gaz (>80 %). La couche sensible WO₃ est préparée par évaporation thermique (type TE-300) ou hydrothermale par évaporation (50-200 W), four de recuit (300-600 °C), système d'essai de gaz (débit 10-100 mL/min) et instruments analytiques tels qu'un multimètre (résistance ± 0,1 Ω) et GC-MS (limite de détection < 0,1 ppm).

Le processus de fonctionnement du jaune de tungstène dans les applications de capteurs de gaz

La poudre de tungstène jaune (0,1–1 g, pureté >99,9 %) a été préparée par méthode hydrothermale (WCl₆, 0,1 mol/L, 180°C, 12–24 h) ou évaporée thermiquement sur des substrats Al₂O₃ (1–10 cm² avec électrodes Pt, espacement de 0,1–1 mm). Le produit hydrothermal a été centrifugé (5000 tr/min, 10 min, récupération >98 %), séché (80 °C, 2 h) et enrobé sur un substrat (1 à 10 μm d'épaisseur). Recuit du film (300–600°C, air, 1–2 heures, cristallisation >80 %). Nettoyage du support (éthanol, < résiduel 0,1 mg/cm²) et placement dans une chambre d'essai à gaz (quartz, volume 0,1 à 1 L). Un gaz cible (NO₂ 0,1–10 ppm, gaz d'équilibre N₂, débit 10–100 mL/min, humidité 30–70 %) a été introduit, le substrat a été chauffé (100–400°C) et la variation de résistance a été mesurée (sensibilité = ΔR/R₀>100). La GC-MS a vérifié la concentration de gaz (erreur <±1 %), et le MEB a détecté la morphologie (porosité >50 %). Nettoyage de la chambre d'essai (purge N₂, résidu <0,1 ppm), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, <1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés de l'arôme de tungstène dans les applications de capteurs de gaz

La taille des particules WO₃ est contrôlée à 20-200 nm et la surface spécifique (<20 m²/g) est faible (>500 nm). La température de fonctionnement est de 100 à 400 °C, la dérive de référence est trop élevée (>500 °C) (>10 %) et la réponse est faible (sensibilité <10) est trop faible (<50 °C). Débit de gaz de 10 à 100 mL/min, trop rapide (>200 mL/min) et adsorption insuffisante (<50 %). L'épaisseur du film est de 1 à 10 μm et la réponse est lente (>30 secondes) pour une surépaisseur (>20 μm). La température de recuit est de 300 à 600 °C et le grain pousse (>500 nm) s'il est trop élevé (>700 °C). Humidité 30–70 %, trop élevée (>90 %) interfère avec le signal (>20 %).

Avantages et inconvénients du jaune de tungstène dans les applications de capteurs de gaz

Les avantages du jaune de tungstène dans les capteurs de gaz comprennent une sensibilité élevée (>100, NO₂<1 ppm), une réponse rapide (< 10 secondes) et une sélectivité (sensibilité croisée < 10 %), ce qui le rend adapté à la surveillance de l'environnement. Le dopage (p. ex., Au) améliore la sélectivité (augmentation de 30 %). Les inconvénients sont une consommation d'énergie élevée (>1 W/capteur) pour un fonctionnement à haute température, une compensation pour les interférences d'humidité et une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

préparation complexe des nanomatériaux. Les capteurs de gaz tungstène répondent aux besoins industriels et médicaux.

9.4 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de l'information électronique

Le tungstène (WO_3) est un semi-conducteur de type n utilisé comme matériau de canal dans les transistors à effet de champ pour moduler le transport des porteurs (concentration d'électrons $>10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et obtenir des rapports de commutation élevés ($>10^5$) et une faible consommation d'énergie (oscillation sous-seuil $<100 \text{ mV/déc}$). Dans les dispositifs de mémoire, WO_3 permet le stockage de données (vitesse d'écriture $<100 \text{ ns}$) par commutation résistive (rapport d'état d'impédance haute/basse $>10^2$) ou migration ionique. Le processus nécessite une épaisseur de film contrôlée (5 à 100 nm), une cristallinité ($>80 \%$) et un dopage (N, F $<5 \%$ en poids) pour garantir les performances du dispositif (temps de réponse $<1 \mu\text{s}$ et endurance $>10^4$ fois). Cette section examine en détail les applications spécifiques du tungstène dans les transistors à effet de champ et les dispositifs de mémoire.

9.4.1 Application du tungstène dans les transistors à effet de champ

Le tungstène est utilisé comme matériau de canal dans les transistors à effet de champ (FET) pour un transport efficace des porteurs grâce à sa mobilité électronique élevée ($>10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) et à sa bande interdite accordable (2,6 à 2,8 eV), adaptée aux circuits logiques de faible puissance (consommation d'énergie $<1 \text{ pJ/commutateur}$), aux pilotes d'affichage (rapport de commutation $>10^5$) et aux interfaces de capteur (sensibilité >100). Le film WO_3 (5 à 100 nm d'épaisseur) offre un rapport marche/arrêt élevé ($>10^5$) en contrôlant la résistance (10^3 à $10^7 \Omega$) par un champ électrique. Les couches minces WO_3 sont préparées par dépôt de couche atomique (ALD, type ALD-200) ou pulvérisation magnétron (type MS-600) avec un réacteur ALD (taux de dépôt 0,1–1 Å/cycle), un instrument de pulvérisation (puissance 100–500 W), un four de recuit (300–600 °C), un analyseur de paramètres de semi-conducteurs (courant $\pm 0,1 \text{ nA}$) et des instruments analytiques tels que XPS (résolution en énergie $<0,5 \text{ eV}$).

Le processus de fonctionnement du tungstène dans les applications de transistors à effet de champ

Les précurseurs de tungstène (par exemple, WF_6 , pureté $>99,9 \%$) sont utilisés pour l'ALD afin de déposer des films minces WO_3 (température 150–300 °C, pression 0,1–1 Torr, épaisseur 100–1000 nm, épaisseur 5–100 nm) sur des substrats Si/SiO₂ (épaisseur SiO₂ 100–300 nm, surface 1–100 cm²). soit par pulvérisation magnétron, à l'aide d'une cible WO_3 (pureté $>99,95 \%$, diamètre 50–100 mm), déposée dans Ar : O₂ (4:1, 0,1–1 Pa) (puissance 100–300 W, temps 10–30 min). Recuit en couche mince (300–600°C, atmosphère N₂, 1–2 heures, cristallisation $>80 \%$). Lavage du substrat (éthanol + eau déminéralisée, résidu $<0,1 \text{ mg/cm}^2$). L'électrode source/drainage (Au/Ti, 50 nm) et la grille (Al, 100 nm) ont été déposées par photolithographie (résolution $<1 \mu\text{m}$). Les tests de l'appareil (-10 à 10 V, 10 nA–1 mA) mesurent la mobilité ($>10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), le rapport de commutation ($>10^5$) et l'oscillation sous-seuil ($<100 \text{ mV/déc}$). La XPS a été utilisée pour analyser l'état chimique ($\text{W}^{6+}>95 \%$), et la morphologie a été observée par MEB (grain $<50 \text{ nm}$). Nettoyage des équipements (purge N₂, $<0,1 \text{ mg/cm}^2$), dépoussiérage de contrôle de la ventilation (500 m³/h, $<1 \text{ mg/m}^3$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Optimisation des paramètres clés du tungstène dans les applications de transistors à effet de champ

L'épaisseur du film est contrôlée à 5-100 nm, avec un courant de fuite élevé (>1 nA) sur canal épais (>200 nm) et discontinu ($<$ rapport de commutation de 10^3) sur mince (<2 nm). La température de recuit est de 300 à 600 °C, trop élevée (>700 °C), le grain est trop gros (>100 nm), trop bas (<200 °C) et la proportion d'états amorphes est élevée (>50 %). Température ALD 150–300 °C, décomposition des précurseurs trop élevée (>350 °C) (uniformité < 90 %). La pression de pulvérisation est de 0,1 à 1 Pa, et le film est porosité (porosité >60 %) s'il est trop élevé (>2 Pa). La tension de grille \pm de 10 V et le claquage (>1 %) est trop élevé (>20 V). L'épaisseur du substrat SiO₂ est de 100 à 300 nm, trop mince (<50 nm) et le blindage du champ électrique est faible.

Avantages et inconvénients du tungstène dans les applications de transistors à effet de champ

Les avantages du jaune de tungstène dans les FET comprennent une mobilité élevée (>10 cm²/V·s), un excellent rapport de commutation ($>10^5$) et une faible consommation d'énergie (<1 pJ/commutateur) pour les pilotes d'affichage et les circuits logiques. Le dopage (par exemple N, F) augmente la conductivité de 20 %. Les inconvénients sont le coût de préparation élevé (équipement ALD $> 500\,000$ \$/unité), les exigences strictes en matière d'uniformité du film (écart >5 % pour réduire les performances), la sensibilité aux températures élevées ($>$ mobilité de 700 °C < 5 cm²/V·s). Les FET en tungstène répondent aux besoins en matière d'électronique basse consommation.

9.4.2 Application du tungstène flavum dans les dispositifs de mémoire

Le jaune de tungstène est utilisé comme couche de commutation de résistance (ReRAM) ou de couche de piégeage de charge (Flash) dans les dispositifs de mémoire pour obtenir une conversion d'état d'impédance élevée/basse (rapport $>10^2$) ou un stockage de charge (> 10 ans) par un variateur de tension ($\pm 1-5$ V) pour la mémoire non volatile (vitesse d'écriture < 100 ns et endurance $>10^4$ fois). La capacité de modulation à haute résistance (10^3-10^8 Ω) des films minces WO₃ (10–100 nm d'épaisseur) permet un stockage haute densité (>1 Gb/cm²). Les couches minces WO₃ sont préparées par dépôt laser pulsé (PLD, modèle PLD-500) ou par la méthode sol-gel, comprenant un système PLD (énergie laser 100-500 mJ), un four de recuit (300-500 °C), un système d'essai électrique (tension $\pm 0,001$ V) et des instruments analytiques tels que le TEM (résolution $< 0,1$ nm).

Le processus de fonctionnement du jaune de tungstène dans l'application de dispositifs de mémoire

Des cibles en tungstène jaune (pureté $>99,95$ %, diamètre 50 mm) ont été utilisées pour le PLD afin de déposer des films minces WO₃ (laser 532 nm, énergie 100-300 mJ, pression O₂ 0,1-10 Pa, temps de dépôt 10-30 minutes, épaisseur 10-100 nm) sur des substrats Si ou ITO (surface 1-10 cm²). Alternativement, le précurseur WO₃ (WCl₆, 0,1 mol/L) a été enduit par centrifugation (2000-4000 tr/min pendant 30 secondes) sur un substrat par méthode sol-gel, séché (100°C, 1 h) et recuit (300-500°C, 1-2 h). Recuit du film (300–500°C, N₂, 1–2 heures, cristallisation >80 %). Lavage du substrat (éthanol, résidu $< 0,1$ mg/cm²). L'électrode de dépôt (Pt/Ti, 50 nm) était la photolithographie (résolution < 1 μ m). Les tests de l'appareil (± 1 à 5 V, durée d'impulsion 10 à 100 ns) ont mesuré le rapport résistance/état ($>10^2$), la vitesse d'écriture

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(<100 ns) et l'endurance (>10⁴ cycles). Interface d'observation TEM (défaut <1 %), analyse XPS de l'état d'oxydation (W⁶⁺>95 %). Nettoyage des équipements (purge N₂, < résiduels 0,1 mg/cm²), dépoussiérage de contrôle de la ventilation (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés du tungstène dans les applications de dispositifs de mémoire

L'épaisseur du film est contrôlée à 10-100 nm, avec une consommation d'énergie élevée (>1 μJ) et un faible rapport résistance-état (<10) pour une surépaisseur (<200 nm) et un faible rapport résistance-état (10). La température de recuit est de 300 à 500 °C, trop élevée (>600 °C) avec trop de vide d'oxygène (>5 %), trop basse (<200 °C) et cristallisation insuffisante (<50 %). La pression d'oxygène PLD est de 0,1 à 10 Pa, et le film est porosité (porosité >60 %) s'il est trop élevé (>20 Pa). La tension appliquée ± de 1 à 5 V et la panne de l'appareil (>1 %) est trop élevée (>7 V). La durée de l'impulsion est de 10 à 100 ns et la consommation d'énergie est élevée (>10 μJ) sur longue durée (>1 μs). Le matériau de l'électrode Pt/Ti a une épaisseur de 50 nm et une résistance interfaciale élevée (>10 Ω) en raison d'une épaisseur excessive (>100 nm).

Avantages et inconvénients de l'arôme de tungstène dans les applications de dispositifs de mémoire

Les avantages du jaune de tungstène dans les dispositifs de mémoire comprennent un rapport résistance-état élevé (>10²), une écriture rapide (<100 ns) et une longue rétention des données (> 10 ans), adapté au stockage haute densité (>1 Gb/cm², marché > 200 millions de dollars/an). Le dopage (par exemple Mo) augmente la durabilité (50 % de plus). Les inconvénients sont que le processus de préparation est complexe (coût du PLD > 20 USD/cm²), que la stabilité de l'interface doit être optimisée (défauts > 1 % pour réduire les performances) et que la consommation électrique est supérieure à celle de la DRAM (>10 pJ/bit). Les dispositifs de stockage jaune tungstène répondent aux besoins du stockage de nouvelle génération.

9.5 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de la fabrication de machines

Le jaune de tungstène (WO₃) est utilisé dans la construction mécanique pour produire de la poudre de tungstène (taille des particules de 0,5 à 5 μm) par réduction ou directement comme matériau de revêtement pour la préparation de revêtements de haute dureté (épaisseur de 1 à 10 μm) et de pièces résistantes à l'usure (densité > 15 g/cm³). Dans les revêtements d'outils, les matériaux dérivés du WO₃ tels que les revêtements composites WC ou WO₃ améliorent la dureté de surface (>2000 HV) et la résistance à l'usure (coefficient de frottement < 0,3). Parmi les composants résistants à l'usure, les composites à matrice WO₃ ou les alliages de tungstène offrent une résistance à l'usure élevée (taux d'usure < 10⁻⁶ mm³/N·m). L'épaisseur du revêtement (1 à 10 μm), la taille des particules (0,5 à 5 μm) et les conditions de frittage (température 1200 à 2000 °C, atmosphère H₂/N₂) sont contrôlées pour garantir les performances (dureté > 2000 HV, durée de vie > 10⁶ fois).

9.5.1 Application du tungstène dans les revêtements d'outils

Le carbure de tungstène (WC, taille des particules 0,5–2 μm) est produit par réduction ou appliqué

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

directement sur des revêtements composites à base de WO_3 , qui sont appliqués sur les surfaces des outils (par exemple l'acier rapide, les substrats en carbure cémenté) pour améliorer la dureté (>2000 HV) et la résistance à l'usure (taux d'usure $< 10^{-6}$ $mm^3/N \cdot m$) et la durée de coupe ($>10^6$ fois), adapté à la coupe à grande vitesse (>200 m/min) et à l'usinage de précision (rugosité de surface $Ra < 0,1 \mu m$). Le revêtement WC est préparé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le revêtement composite WO_3 est pulvérisé par magnétron (modèle MS-600). L'équipement comprend un réacteur CVD (modèle CVD-800, volume 10-50 L), une pulvérisatrice (puissance 100-500 W), un four de recuit (300-600 °C), un testeur de dureté (précision ± 1 HV) et un testeur de frottement et d'usure (précision $\pm 0,1$ mg).

Comment utiliser le tungstène dans les applications de revêtement d'outils

Le Yellowsten (0,1 à 10 kg, pureté $>99,9$ %) a été tamisé (200 mesh, résiduel < 1 %) et séché (100 °C, 2 heures, teneur en humidité $< 0,1$ %) avant d'être réduit (600 à 700 °C, 1 à 2 heures) dans un four de réduction (modèle RF-1200, débit de H_2 10 à 50 L/min, pureté $>99,999$ % ; 800 à 1000 °C, 2 à 4 heures) pour produire de la poudre de tungstène (0,5 à 5 μm , rendement >95 %). La poudre de tungstène est mélangée à de la poudre de graphite (C $>99,9$ %, 1-10 μm , W : C $\approx 94:6$ % en poids) et carbonisée dans un four à graphite (1600-2000°C, atmosphère H_2) pour générer du WC (0,5-2 μm). Le WC a été déposé sur le substrat de l'outil (HSS, surface 10–100 cm^2 , $Ra < 0,5 \mu m$) par CVD à CH_4+H_2 (1:10, 0,1–1 kPa), 1000–1200°C, 1–4 heures et épaisseur 1–10 μm . ou des cibles WO_3 (pureté $>99,95$ %, 50–100 mm de diamètre) par pulvérisation magnétron (Ar : $O_2=4:1$, 0,1–1 Pa, 100–300 W, 10–30 min) pour déposer des revêtements WO_3 (1–5 μm), recuits (300–600°C, N_2 , 1–2 h). Nettoyage des couteaux (éthanol, résidu $< 0,1$ mg/ cm^2). L'essai de dureté est testé par l'appareil d'essai de dureté (>2000 HV), et le taux d'usure est mesuré par l'appareil d'essai de frottement et d'usure ($< 10^{-6}$ $mm^3/N \cdot m$), MEB pour observer la morphologie du revêtement (porosité < 5 %). Nettoyage des équipements (purge N_2 , $< 0,1$ mg/ cm^2), dépoussiérage de contrôle de la ventilation (500 m^3/h , < 1 mg/ m^3).

Optimisation des paramètres clés du tungstène dans les applications de revêtement d'outils

La taille des particules de WC est contrôlée à 0,5-2 μm , et le revêtement est rugueux ($Ra > 0,2 \mu m$) s'il est trop grand ($> 5 \mu m$). La température CVD est de 1000–1200°C, trop élevée (> 1300 °C), le substrat se ramollit (dureté < 500 HV), trop faible (< 900 °C) et le dépôt est lent ($< 0,1 \mu m/h$). L'épaisseur du revêtement est de 1 à 10 μm , trop épaisse ($> 15 \mu m$), fissurée (> 5 %), trop fine ($< 0,5 \mu m$), faible résistance à l'usure (taux d'usure $> 10^{-5}$ $mm^3/N \cdot m$). La pression de pulvérisation est de 0,1 à 1 Pa, et le revêtement est lâche (porosité > 10 %) s'il est trop élevé (> 2 Pa). La température de recuit est de 300 à 600 °C et le grain pousse (> 100 nm) si elle est trop élevée (> 700 °C). Rapport $CH_4 : H_2$ 1:10, dépôt de carbone trop élevé ($> 1:5$) (> 1 % en poids %).

Avantages et inconvénients du tungstène dans les applications de revêtement d'outils

Les avantages du jaune de tungstène dans les revêtements d'outils comprennent une dureté élevée (>2000 HV) et un faible taux d'usure ($< 10^{-6}$ $mm^3/N \cdot m$) et longue durée (coupes $> 10^6$), adaptées à la coupe à grande vitesse. Le revêtement WC résiste aux températures élevées (> 800 °C), et le revêtement composite WO_3 améliore la résistance à l'oxydation (20 % de plus). Les inconvénients sont la forte consommation

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

d'énergie du CVD, l'équipement de pulvérisation coûteux et la nécessité d'optimiser l'adhérence du revêtement (le taux d'écaillage > 1 % réduit la durée de vie). Le revêtement en tungstène répond aux besoins de l'usinage de précision.

9.5.2 Application du tungstène dans les pièces résistantes à l'usure

Le tungstène est réduit en poudre de tungstène, qui est mélangée à d'autres métaux (par exemple, Ni, Co) et frittée pour préparer des pièces résistantes à l'usure (par exemple, roulements, joints, densité > 15 g/cm³), ou directement utilisée dans les revêtements composites à base d'OF₃ pour les machines lourdes (coefficient de frottement < 0,3) et les équipements miniers (usure < 0,1 mm/an). Les composants en alliage de tungstène (W-Ni-Co, W>80 % en poids) ont une résistance élevée à l'usure (taux d'usure < 10⁻⁶ mm³/N·m). Le processus est réalisé à l'aide d'un four de frittage sous vide (modèle VF-1500, volume 10-50 L) ou de pulvérisation plasma (modèle PS-500). L'équipement comprend un mélangeur (50-200 tr/min), une presse (20-100 MPa), un pistolet de pulvérisation (10-50 kW), un testeur de frottement et d'usure (précision ±0,1 mg) et un MEB (résolution < 1 µm).

Le processus de fonctionnement du tungstène dans l'application de pièces d'usure

Réduction du trioxyde de tungstène jaune dans un four de réduction (H₂, 10–50 L/min) (600–700 °C, 1–2 heures ; 800–1000°C, 2–4 heures) pour générer de la poudre de tungstène (0,5–5 µm, rendement >95 %). La poudre de tungstène a été mélangée à de la poudre de nickel (Ni>99,9 %, 1-10 µm), de la poudre de cobalt (Co>99,9 %, 1-10 µm, W :Ni :Co=80:10:10 en poids) (50-200 tr/min, 2-4 heures, écart d'homogénéité <5 %), pressée (20-100 MPa, densité >8 g/cm³). Les corps verts sont frittés dans un four à vide (<10⁻³ Pa, 1300–1500°C, 5–10°C/min, incubés pendant 1–2 heures) pour fabriquer des pièces (densité > 15 g/cm³). ou poudre WO₃ (0,1–1 g, 20–200 nm) par pulvérisation plasma (Ar+H₂, 10–50 kW, pas de pulvérisation 100–150 mm) sur un substrat en acier (surface 10–100 cm², épaisseur 10–100 µm), recuit (300–500 °C, N₂, 1–2 heures). Pièces polies (meule 2000 mesh, Ra < 0,5 µm), nettoyées (eau déminéralisée, résiduelle < 0,1 mg/cm²). Test de frottement et d'usure : Taux d'usure mesuré à la machine (<10⁻⁶ mm³/N·m), dureté mesurée par un duromètre (>1000 HV) et microstructure observée par MEB (grain < 10 µm). Nettoyage des équipements (purge N₂, < résiduels 0,1 mg/cm²), dépoussiérage de contrôle de la ventilation (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés du tungstène dans les applications de composants résistants à l'usure

La taille des particules de poudre de tungstène est contrôlée à 0,5 à 5 µm et la porosité excessive (>10 µm) est élevée (>5 %). La température de frittage est de 1300–1500 °C, trop élevée (> 1600 °C) pour la croissance des grains (>20 µm), trop basse (< 1200 °C) et de faible densité (<14 g/cm³). Le degré de vide est de < 10⁻³ Pa, et l'oxydation (O>0,1 % en poids) est trop élevée (>10⁻² Pa). Puissance de pulvérisation 10–50 kW, trop élevée (>60 kW), fissuration du revêtement (>5 %), trop faible (<5 kW), mauvaise adhérence (<50 MPa). L'épaisseur du revêtement est de 10 à 100 µm et l'épaisseur excessive (>200 µm) se décolle (>2 %). La pression de pression est de 20 à 100 MPa, et si elle est trop faible (<10 MPa), le corps vert est lâche (porosité > 10 %).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Avantages et inconvénients du jaune de tungstène dans l'application de pièces résistantes à l'usure

Les avantages du tungstène dans les composants résistants à l'usure comprennent une résistance élevée à l'usure (taux d'usure $< 10^{-6}$ mm³/N·m), une dureté élevée (> 1000 HV) et une longue durée de vie (> 1 an), adaptée aux machines lourdes (coefficient de frottement $< 0,3$). Les pièces en alliage de tungstène sont résistantes à la corrosion et le revêtement WO₃ améliore la résistance à l'oxydation (15 % de plus). Les inconvénients sont la consommation d'énergie élevée du frittage (10 à 30 kWh/kg), le coût élevé de l'équipement de pulvérisation et la haute précision requise pour l'usinage des composants (l'écart $> 0,1$ mm réduit les performances). Les pièces d'usure en tungstène répondent aux besoins miniers et mécaniques.

9.6 Le tungstène dans les applications biomédicales

Yellowschet (WO₃) a montré une valeur d'application unique dans le domaine biomédical en raison de son excellente biocompatibilité (viabilité cellulaire > 95 %), de sa surface spécifique élevée (> 50 m²/g) et de ses performances photoélectrochimiques (bande interdite 2,6–2,8 eV). L'application du trioxyde de tungstène jaune dans les biocapteurs et la thérapie photothermique repose sur sa nanostructure (taille des particules de 20 à 200 nm, porosité > 50 %) et son activité chimique de surface (taux d'adsorption > 80 %), ce qui permet une détection très sensible (limite de détection < 1 nM) et une conversion photothermique efficace (efficacité de > 40 %).

9.6.1 Application du tungstène dans les biocapteurs

L'arôme de tungstène est utilisé comme matériau sensible dans les biocapteurs pour la détection de biomarqueurs (par exemple, glucose, ADN, concentrations 0,1 nM–1 mM) par réactions électrochimiques ou photochimiques, pour le diagnostic de maladies (sensibilité > 100 μA/mM·cm²) et pour la surveillance de la santé (temps de réponse < 5 secondes). Le taux élevé de transfert d'électrons ($> 10^{-3}$ cm/s) et la capacité de fonctionnalisation de surface (taux de charge enzymatique > 90 %) des nanostructures WO₃ améliorent les performances de détection (limite de détection < 1 nM). Les nanomatériaux WO₃ sont préparés par méthode hydrothermale (modèle HT-200) ou méthode d'électrodéposition, comprenant un réacteur hydrothermal (volume 50-500 mL), un poste de travail électrochimique (courant $\pm 0,1$ nA), un spectrophotomètre UV-Vis (précision de longueur d'onde $\pm 0,5$ nm) et des instruments analytiques tels que l'AFM (résolution $< 0,1$ nm).

Le jaune de tungstène dans les applications de biocapteurs

Le précurseur de Yellowschet (WCl₆, 0,05 à 0,2 mol/L, pureté $> 99,9$ %) a été dissous dans de l'eau désionisée (conductivité < 10 μS/cm), de l'urée (0,1 mol/L) a été ajoutée pour ajuster le pH à 6-8, et des nanoparticules d'WO₃ (20 à 200 nm, rendement > 90 %) ont été préparées dans un réacteur hydrothermal (180 à 200 °C, 12 à 24 heures). Des couches minces WO₃ (épaisseur 10-100 nm) ont été préparées par électrodéposition en appliquant -0,5 à 0,5 V (vs. Ag/AgCl, électrolyte Na₂WO₄ 0,1 mol/L, pH 6-7) sur un substrat FTO (résistance 10-20 Ω/carré, surface 1-10 cm²) pendant 10 à 30 minutes.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Centrifugation des nanomatériaux (5000 tr/min, 10 min, récupération >98 %) ou lavage du substrat (éthanol, résidu <0,1 mg/cm²), recuit (300–500 °C, air, 1–2 h, cristallisation >80 %). Fonctionnalisation de surface (p. ex., immobilisation de la glucose oxydase, 0,1 mg/cm², 4 °C, 12 h). Test des capteurs (électrochimique : 0–0,7 V, pH 7,4 PBS ; Photochimie : 365 nm, 10 mW/cm²) pour le glucose (0,1 nM–1 mM, sensibilité >100 µA/mM/cm²). La topographie a été observée par AFM (rugosité Ra<5 nm) et l'absorption a été mesurée par spectrophotométrie (bande interdite 2,6–2,8 eV). Nettoyage des équipements (eau déminéralisée, résiduel <0,1 mg/cm²), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés du tungstène dans les applications de biocapteurs

La taille des particules WO₃ est contrôlée à 20–200 nm et la surface spécifique (<20 m²/g) est faible (>500 nm). La température hydrothermale est de 180 à 200 °C, trop élevée (>220 °C) pour s'agglomérer (>10 %), trop basse (<160 °C) et cristallisation insuffisante (<50 %). Tension d'électrodéposition -0,5 à 0,5 V, porosité du film trop élevée (>1 V) (porosité > 60 %). La température de recuit est de 300 à 500 °C et le grain pousse (> 500 nm) s'il est trop élevé (>600 °C). La charge enzymatique était de 0,1 mg/cm², et le site actif était bloqué (sensibilité < 50 µA/mM·cm²) s'il était trop élevé (>0,5 mg/cm²). pH testé 6–8, inactivation enzymatique trop faible (<5) (>20 %).

Avantages et inconvénients du tungstène dans les applications de biocapteurs

Les avantages du trioxyde de tungstène jaune dans les biocapteurs comprennent une sensibilité élevée (>100 µA/mM·cm²), une faible limite de détection (<1 nM) et une biocompatibilité (viabilité cellulaire > 95 %), ce qui le rend adapté à la surveillance du diabète et à la détection de marqueurs cancéreux (marché > 100 millions de dollars américains par an). La fonctionnalisation (p. ex., les nanoparticules d'or) augmente la sélectivité (30 % de plus). Les inconvénients sont que la préparation est complexe (coût en eau et en chaleur > de 50 \$/lot), que la stabilité de l'enzyme doit être optimisée (activité <80 % après 30 jours) et que l'électrode est facile à vieillir après un stockage à long terme (la résistance augmente de > 10 %). Les capteurs jaunes tungstène répondent aux besoins de la médecine de précision.

9.6.2 Application du trioxyde de tungstène jaune en thérapie photothermique

Le tungstène est utilisé comme agent photothermique dans la thérapie photothermique, en utilisant sa forte absorption proche infrarouge (800–1200 nm, coefficient d'absorption >10⁴ cm⁻¹) pour convertir l'énergie lumineuse en énergie thermique (élévation de température >20°C) pour l'ablation tumorale (taux de destruction de >90 %) et la désinfection bactérienne (taux de stérilisation de >99 %). Une efficacité de conversion photothermique élevée (>40 %) et une biosécurité (IC₅₀>100 µg/mL) des nanoparticules WO₃ (20–100 nm) sont essentielles. Les nanoparticules WO₃ sont préparées par des méthodes hydrothermales ou solvothermiques à l'aide d'un réacteur hydrothermal (volume 50–500 mL), d'un laser (808 nm, puissance 0,5–2 W/cm²), d'un imageur thermique infrarouge (précision ±0,1 °C) et d'instruments analytiques tels que le TEM (résolution < 0,1 nm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Procédures de fonctionnement du tungstène dans les applications de thérapie photothermique

Des nanoparticules de $W>O_3$ (20 à 100 nm, rendement >90 %) ont été préparées dans un réacteur hydrothermal (160 à 200 °C, 12 à 24 h) avec l'ajout de PEG (0,1 g/mL) comme stabilisant dans l'eau désionisée, dissous dans l'eau désionisée, et du PEG (0,1 g/mL) a été ajouté comme stabilisant. Centrifugation des granulés (8000 tr/min, 10 min, récupération >98 %), lavage (eau déminéralisée, < résiduel 0,1 mg/mL), dispersion dans du PBS (0,1 à 1 mg/mL, pH 7,4). Modification de surface (p. ex., PEG ou anticorps, charge > 90 %, 4 °C, 12 h). Les échantillons ont été stérilisés (121 °C, 20 min, colonies < 1 UFC/mL). Test photothermique : la solution de WO_3 (0,1 à 1 mg/mL, 100 μ L) a été placée dans une cuvette en quartz (pureté >99,5 %), irradiée par un laser de 808 nm (0,5 à 2 W/cm², 5 à 10 min), et l'élévation de température (>20 °C) a été enregistrée à l'aide d'une caméra thermique. Le dosage cellulaire (cellules tumorales, 50 à 200 μ g/mL, 5 minutes d'irradiation) a mesuré le taux de destruction (>90 %). La MET a été utilisée pour observer la morphologie des particules (écart de dispersion <10 %), et l'UV-Vis a été utilisée pour détecter l'absorption (800-1200 nm). Nettoyage des équipements (eau déminéralisée, résiduel <0,1 mg/cm²), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés du trioxyde de tungstène jaune dans les applications de thérapie photothermique

La taille des particules WO_3 est contrôlée à 20-100 nm, et le taux d'absorption des cellules surdimensionnées (>200 nm) est faible (<50 %). La température hydrothermale est de 160 à 200 °C et l'agglomération est trop élevée (>220 °C) (>10 %). La puissance laser est de 0,5 à 2 W/cm², trop élevée (>3 W/cm²) pour les lésions tissulaires (>5 %), trop faible (<0,3 W/cm²) et l'élévation de température insuffisante (<10 °C). Des concentrations de WO_3 de 0,1 à 1 mg/mL sont hautement toxiques (>2 mg/mL) et plus toxiques (taux de survie <80 %). Le temps d'irradiation est de 5 à 10 minutes et la diffusion de la chaleur est trop longue (>15 minutes) (efficacité <30 %). Le taux de charge en PEG est de > 90 %, ce qui est inférieur à 80 % et la dispersion est faible (précipitations > 10 %).

Avantages et inconvénients du trioxyde de tungstène jaune dans les applications de thérapie photothermique

Les avantages du trioxyde de tungstène jaune dans la thérapie photothermique comprennent une efficacité photothermique élevée (>40 %), un fort taux de destruction (>90 %) et une biosécurité (IC50 >100 μ g / mL), qui convient au traitement des tumeurs et aux antibactériens. Le dopage (par exemple, Cu) augmente l'absorption du proche infrarouge (20 % de plus). Les inconvénients sont le coût élevé de la préparation des nanoparticules, la nécessité d'étudier le métabolisme in vivo (taux de clairance < 50 %/24 heures) et le coût élevé de l'équipement laser. L'agent photothermique jaune-tungstène répond aux besoins de traitement de précision.

9.7 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de l'affichage optique

Le jaune de tungstène (WO_3) présente un potentiel d'application important dans le domaine de l'affichage optique en raison de ses excellentes propriétés électrochromes (efficacité de coloration >50 cm²/C), de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sa large réponse spectrale (400-2000 nm, changement de transmission de la lumière >70 %) et de sa grande stabilité chimique (résistance aux acides et aux alcalis, pH 1-14). En tant que matériau électrochrome, le jaune de tungstène peut obtenir des changements réversibles de couleur et de transmission de la lumière grâce au contrôle du champ électrique, et convient aux écrans (rapport de contraste > 100:1), au papier électronique (taux de rafraîchissement < 1 seconde) et à l'optique intelligente (consommation électrique < 1 mW/cm²). Cette section se concentre sur l'application du tungstène dans le domaine de l'affichage optique et analyse en détail son rôle dans l'affichage, couvrant les principes de processus, les équipements, les processus de fonctionnement, l'optimisation des paramètres clés, les avantages et les inconvénients, combinés à des données professionnelles et à des cas pratiques.

9.7.1 Application du tungstène dans les écrans

Le tungstène xone agit comme une couche électrochrome dans les écrans pour piloter l'intercalation/le détachement des ions (par exemple, $\text{Li}^+ : \text{WO}_3 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{WO}_3$) pour la commutation des couleurs (bleu transparent \leftrightarrow , 70 % >changement de transmission) pour les écrans flexibles (rayon de courbure <5 mm), e-paper (résolution > 300 dpi) et les écrans basse consommation (consommation électrique < 1 mW/cm²). L'efficacité de coloration élevée (>50 cm²/C) et le temps de réponse rapide (<1 seconde) des films WO₃ (10 à 500 nm d'épaisseur) sont essentiels. Les couches minces WO₃ sont préparées par pulvérisation magnétron (modèle MS-600) ou par méthode sol-gel, et l'équipement comprend une pulvérisation (puissance 100-500 W), un revêtement par centrifugation (1000-5000 tr/min), un four de recuit (300-500 °C), un système de test électrochimique (potentiel $\pm 0,001$ V) et un spectrophotomètre UV-Vis (précision de longueur d'onde $\pm 0,5$ nm).

Le processus de fonctionnement de l'arôme de tungstène dans les applications d'affichage

Les cibles en tungstène jaune (pureté >99,95 %, diamètre 50-100 mm) sont utilisées pour la pulvérisation magnétron afin de déposer des films minces WO₃ sur du verre ITO (résistance 5-15 Ω/carré, surface 10-100 cm²) (distance de base cible 50-100 mm, Ar :O₂=4:1, pression 0,1-1 Pa, puissance 100-300 W, temps de dépôt 10-30 minutes, épaisseur 10-500 nm). Alternativement, le précurseur jaune du trioxyde de tungstène (par exemple, WCl₆, 0,1 mol/L) est dissous dans de l'éthanol, revêtu par centrifugation dans du verre ITO (2000-4000 tr/min, 30 secondes), séché (100°C, 1 heure) et recuit (300-500°C, air, 1-2 heures, taux de cristallisation >80 %). Nettoyage des couches minces (eau déminéralisée, résiduel <0,1 mg/cm²) et assemblage dans un dispositif d'affichage (WO₃|électrolyte|contre-électrode, électrolyte tel que LiClO₄/PC, 1 mol/L). Des essais électrochimiques (-2 à 2 V, vitesse de balayage 10-100 mV/s) ont mesuré la variation de la transmittance (>70 %), du temps de réponse (<1 sec) et de l'efficacité de teinte (>50 cm²/C). Les spectres ont été détectés par spectrophotomètre (400-2000 nm) et la morphologie (porosité >50 %) a été observée par MEB. Nettoyage des équipements (éthanol, < résiduels 0,1 mg/cm²), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, <1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés de l'arôme de tungstène dans les applications d'affichage

L'épaisseur du film est contrôlée à 10-500 nm, le temps de réponse est prolongé (>2 secondes) pour une

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

surépaisseur (>1000 nm) et la transmission de la lumière change (<50 %) pour une surépaisseur (<5 nm). La température de recuit est de 300 à 500 °C, trop élevée (>600 °C), trop grosse (>200 nm), trop basse (<200 °C) et une forte proportion d'états amorphes (>50 %). La pression de pulvérisation est de 0,1 à 1 Pa, et le film est porosité (porosité >60 %) s'il est trop élevé (>2 Pa). La concentration en électrolyte est de 0,5 à 1 mol/L, et la transmission des ions est lente si elle est trop faible (<0,2 mol/L). La tension appliquée ± de 1 à 3 V, trop élevée (>4 V) et le film se dégrade (>10 %). Vitesse de balayage 10–100 mV/s, distorsion de forme de crête trop rapide (>200 mV/s) (>10 %).

Avantages et inconvénients du jaune de tungstène dans les applications d'affichage

Les avantages du jaune de tungstène dans les écrans sont une efficacité de coloration élevée (>50 cm²/C), un grand changement de transmission de la lumière (>70 %) et une réponse rapide (<1 seconde), ce qui convient aux écrans flexibles et au papier électronique. Le dopage (ex : Ni, Mo) permet d'optimiser la diversité des couleurs (20 % de plus). Les inconvénients comprennent des coûts de préparation élevés, des difficultés à sceller les électrolytes (taux de fuite >durée de vie réduite de 1 %) et une réponse légèrement plus lente (>0,5 seconde) par rapport aux matériaux organiques à changement de couleur. L'électrochrome au tungstène répond aux besoins des écrans basse consommation.

9.8 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le support catalytique

Le jaune de tungstène (WO₃) est un excellent matériau porteur dans le domaine de la catalyse en raison de sa surface spécifique élevée (>50 m²/g), de sa structure poreuse (taille des pores de 5 à 100 nm, porosité >50 %) et de son site acide fort (acidité > 0,1 mmol/g). Le jaune de tungstène peut prendre en charge les composants actifs (tels que le Pt et le, charge de 0,1 à 5 en poids), améliorer l'efficacité catalytique (taux de conversion >90 %) et la stabilité (100 cycles, perte >d'activité <5 %), et est largement utilisé dans l'industrie pétrochimique, le traitement des gaz résiduels (taux d'oxydation du CO > 90 %) et la catalyse énergétique (taux de dégagement de l'hydrogène >1 mmol/h·g).

9.8.1 Application de trioxyde de tungstène jaune dans des catalyseurs supportés

Le jaune de tungstène est utilisé comme vecteur catalytique pour les réactions catalytiques (par exemple, oxydation du CO, hydrogénation, dégagement d'hydrogène avec un taux de conversion de >90 %) par imprégnation ou co-précipitation avec des métaux précieux (par exemple, Pt,) ou des oxydes de métaux de transition (par exemple, NiO, 0,1 à 5 % en poids). La surface spécifique élevée (>50 m²/g) et l'activité de surface (taux d'adsorption >80 %) du WO₃ améliorent la dispersion des composants actifs (particules < 10 nm) et les performances catalytiques (TOF>10 s⁻¹). Le procédé utilise un équipement d'imprégnation (modèle IM-300) ou un réacteur de co-précipitation (type CP-500) composé d'un agitateur (100-500 tr/min), d'une étuve de séchage sous vide (température 50-200 °C), d'un torréfacteur tubulaire (300-800 °C), d'un analyseur BET (précision ± 1 m²/g) et d'un TEM (résolution < 0,1 nm).

Le tungstène dans les applications de catalyseurs pris en charge

La poudre de tungstène jaune (0,1 à 10 g, pureté >99,9 %, taille des particules 20 à 200 nm) a été préparée

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

par une méthode hydrothermale (WCl_6 , 0,1 mol/L, 180 °C, 12 à 24 h), centrifugée (5000 tr/min, 10 min, récupération >98 %) et séchée (80 °C, 2 h, teneur en humidité <0,1 %). Imprégnation : Le tungstène a été dispersé dans de l'eau désionisée (0,1 à 1 g/mL), un précurseur de Pt (par exemple, H_2PtCl_6 , 0,01 à 0,1 mol/L, Pt 0,1 à 5 % en poids), agité (200 à 500 tr/min, 2 à 4 h), séché sous vide (80 °C, 12 h) et torréfié dans un four tubulaire (H_2/N_2 , 300 à 600 °C, 1 à 2 h) pour préparer un catalyseur Pt/ WO_3 . ou co-précipitation : Précurseur de tungstène mélangé à du sel de Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 mol/L) (pH 8–10, NaOH ajusté), précipitation (60°C, 4 h), filtration (membrane PTFE, 0,45 μm), grillage (400–800°C, N_2 , 2 h), préparation de NiO/ WO_3 . Nettoyage par catalyseur (eau déminéralisée, < résiduel 0,1 mg/g). Test catalytique (oxydation du CO : 200-300 °C, CO 1 vol %, débit de gaz 50 mL/min ; Hydrogénation : 150–250 °C, H_2 10 MPa), conversion >90 %. La surface a été mesurée par BET (>50 m^2/g), et les composants actifs ont été dispersés (particules < 10 nm) par TEM. Nettoyage des équipements (eau déminéralisée, résiduel <0,1 mg/cm²), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimisation des paramètres clés du tungstène dans les applications de catalyseurs prises en charge

La taille des particules WO_3 est contrôlée à 20-200 nm et la surface spécifique (<20 m^2/g) est faible (>500 nm). Le temps d'imprégnation est de 2 à 4 heures, trop court (< 1 heure) et la charge est irrégulière (écart > 10 %). La température de torréfaction est de 300 à 800 °C, les composants actifs sont agglomérés (>20 nm) s'ils sont trop élevés (>900 °C) et la cristallisation est médiocre (<50 %) s'ils sont trop faibles (<200 °C). La charge de 0,1 à 5 % en poids trop élevée (>10 % en poids) obstrue les pores (porosité < 30 %). La température de réaction est de 150 à 300 °C et le catalyseur est désactivé (>10 %) s'il est trop élevé (>400 °C). Le débit d'air est de 50 à 100 ml/min, et le temps de contact est court (<80 %) s'il est trop rapide (>200 ml/min).

Avantages et inconvénients du tungstène dans les applications de catalyseurs pris en charge

Les avantages du trioxyde de tungstène jaune dans les catalyseurs supportés sont une surface spécifique élevée (>50 m^2/g), une forte dispersion (particules actives < 10 nm) et un rendement catalytique élevé (conversion > 90 %), ce qui le rend adapté à l'hydrogénation et au traitement des gaz résiduels (marché > 200 millions USD/an). Le site acide WO_3 augmente la sélectivité de 20 %. Les inconvénients comprennent des coûts de préparation élevés (100 \$/g pour les métaux précieux) une consommation d'énergie de torréfaction élevée (1 à 5 kWh/kg) et un contrôle précis de la structure des pores du support (écart > 10 % de réduction de l'efficacité). Les catalyseurs au tungstène répondent aux besoins chimiques et environnementaux.

9.9 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine des tissus ignifuges

Le tungstène est incorporé dans des substrats textiles (par exemple le coton, le polyester ou l'aramide) par dopage ou enduction pour former des tissus composites résistants au feu qui améliorent leur protection thermique (barrière contre le flux de chaleur >80 %) et leur effet ignifuge (vitesse de combustion < 10 mm/min). Les nanoparticules WO_3 libèrent des inhibiteurs d'oxygène à haute température, réduisent la concentration de gaz inflammables (> 40 %), et forment une couche carbonisée

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(épaisseur >0,5 mm) qui empêche la propagation des flammes (temps d'auto-extinction < 2 secondes). Sa surface spécifique élevée (>50 m²/g) et son activité de surface (taux d'adsorption >80 %) améliorent l'adhérence aux supports (résistance au pelage > 5 N/cm). Le processus nécessite un ajout contrôlé de tungstène (0,5 à 5 % en poids), une uniformité de dispersion (agglomération <5 %) et une épaisseur de revêtement (10 à 100 µm) pour garantir les performances du tissu (perméabilité à l'air > 100 mm/s, classe ignifuge B1). Cette section examine en détail les applications spécifiques des tissus ignifuges au tungstène dans l'industrie, la vie quotidienne et les transports publics.

9.9.1 Application des tissus ignifuges au tungstène dans le domaine industriel

Les tissus ignifuges en tungstène sont utilisés dans le secteur industriel pour fabriquer des vêtements de protection, des rideaux chauffants et des revêtements d'équipements pour protéger les personnes et les installations contre les températures élevées (>500°C), les flammes et les arcs électriques (classe de protection >EN ISO 11612). Les nanoparticules WO₃ sont chargées sur des tissus en aramide ou en polyester (poids de base 200-500 g/m²) par des procédés sol-gel ou par trempage pour améliorer l'indice d'oxygène (LOI>30 %) et la protection thermique (TPP>10 cal/cm²·s). Le processus utilise un broyeur d'imprégnation (modèle IR-500), un four à haute température (100-300 °C) et des équipements d'essai, y compris un calorimètre à cône (précision du flux de chaleur ±0,1 kW/m²), une machine d'essai de traction (précision ± 0,1 MPa) et un testeur LOI (précision ± 0,1 %).

Le Yellowsten (0,1 à 10 kg, pureté >99,9 %) a été broyé à 20 à 200 nm par broyage à billes (200 à 500 tr/min, 6 à 12 heures, milieu à l'éthanol), dispersé dans de l'eau désionisée (0,1 à 1 g/L, conductivité <10 µS/cm) et un dispersant (PVA, 0,1 à 0,5 % en poids) a été ajouté pour préparer le sol WO₃. Les tissus d'aramide (200–500 g/m², surface 10–100 m²) sont immergés dans du sol (temps de macération 1–5 minutes, taux de transport du liquide 80–120 %) et enduits uniformément à travers un broyeur d'imprégnation (pression 0,1–0,5 MPa, vitesse 5–20 m/min). Le tissu est séché (100–150 °C, 10–30 minutes), durci (200–300 °C, 1–2 heures) et un revêtement WO₃ est formé (0,5–5 % en poids, épaisseur 10–100 µm). Lavage du tissu (eau déminéralisée, < résiduel 0,1 mg/m²), testé pour la lettre d'intention (>30 %), la barrière contre le flux de chaleur (>80 %) et la résistance à la traction (>500 N/5cm). Le taux de dégagement de chaleur de combustion (HRR<200 kW/m²) a été mesuré par calorimètre conique, et la morphologie du revêtement (porosité <10 %) a été observée par MEB. Nettoyage des équipements (eau déminéralisée, < résiduelle 0,1 mg/m²), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, <1 mg/m³).

L'optimisation des paramètres clés est cruciale. La taille des particules WO₃ est contrôlée à 20-200 nm, et le revêtement est inégal (écart >10 %) s'il est trop grand (>500 nm). La quantité ajoutée était de 0,5 à 5 % en poids, trop élevée (>10 % en poids), durcissante du tissu (douceur <80 %), trop faible (<0,1 % en poids %), insuffisante en retardateur de flamme (LOI<26 %). Température de durcissement 200–300°C, dégradation du substrat trop élevée (>400°C) (résistance<400 N/5cm), trop faible (<150°C), mauvaise adhérence du revêtement (pelage > 10 %). La pression d'imprégnation est de 0,1 à 0,5 MPa et les dommages au tissu (rupture de la fibre >5 %) sont trop élevés (>1 MPa). Les avantages du tissu ignifuge jaune au trioxyde de tungstène dans le domaine industriel sont une ignifugation élevée (LOI>30 %), une résistance à haute température (>500°C) et une longue durée de vie (50 fois >de lavage, d'atténuation <5 %), adapté à la métallurgie, à l'énergie électrique et à d'autres industries (marché > 100

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

millions de dollars américains / an). Les inconvénients comprennent des coûts de préparation élevés ($WO_3 > 50$ USD/kg), des exigences strictes en matière d'uniformité du revêtement (écart $> 5\%$ pour réduire les performances) et une faible perméabilité à l'air (< 100 mm/s). Le tissu jaune tungstène répond aux besoins de sécurité industrielle.

9.9.2 Application des tissus ignifuges au tungstène dans la vie quotidienne

Les tissus ignifuges en tungstène sont utilisés dans la vie quotidienne pour les textiles de maison tels que les rideaux, les tapis et les housses de canapé, réduisant le risque d'incendie (< 10 mm/min de brûlure) et améliorant la sécurité de la maison (pertes par feu réduites de $> 50\%$). WO_3 est incorporé dans des tissus en coton ou en polyester-coton (poids de base 100-300 g/m²) par pulvérisation ou imprégnation pour former un revêtement ignifuge (épaisseur 10-50 μ m) qui conserve sa douceur ($> 85\%$) et sa respirabilité (> 150 mm/s). Le processus utilise un pulvérisateur (modèle SC-300, buse 0,1 à 0,5 mm), un four (100 à 200 °C) et un équipement d'essai, y compris un testeur de combustion verticale (précision $\pm 0,1$ seconde), un testeur de perméabilité (précision ± 1 mm/s) et un testeur de durabilité au lavage (50 cycles).

La poudre de tungstène (0,1 à 5 kg, pureté $> 99,9\%$) a été broyée à 20 à 200 nm et dispersée dans des colloïdes aqueux (0,1 à 0,5 g/L, 0,1 à 0,5 % en poids avec des agents de couplage PVA ou silane). Les tissus de coton (100 à 300 g/m², surface 10 à 50 m²) sont prétraités (NaOH 0,1 mol/L, 60 °C, 30 min), l' OO_3 (0,5 à 3 % en poids) est appliqué par un pulvérisateur (pression 0,1 à 0,3 MPa, débit 1 à 5 L/min), séché (100 à 150 °C, 10 à 20 min) et durci (150 à 200 °C, 1 à 2 heures). Lavage des tissus (eau déminéralisée, résiduel $< 0,1$ mg/m²), ignifugation (combustion verticale auto-extinguible < 2 secondes), respirabilité (> 150 mm/s) et durabilité au lavage (> 50 fois, LOI $> 28\%$). La MEB a permis d'observer l'uniformité du revêtement (taux d'agglomération $< 5\%$), et la machine d'essai de traction a mesuré la résistance (> 300 N/5cm). Nettoyage des équipements (eau déminéralisée, $<$ résiduel 0,1 mg/m²), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Les paramètres d'optimisation comprenaient l'ajout de WO_3 de 0,5 à 3 % en poids, une charge trop élevée ($> 5\%$ en poids) affectant le toucher (douceur $< 80\%$). La taille des particules est de 20 à 200 nm et le dépôt est trop important (> 500 nm) et inégal (écart $> 10\%$). La pression de pulvérisation est de 0,1 à 0,3 MPa, une pression trop élevée ($> 0,5$ MPa) gaspille du matériau ($> 10\%$). Température de durcissement 150–200°C, tissus trop élevés ($> 250^\circ\text{C}$) Jaunissement (blancheur $< 85\%$). Les avantages du tissu ignifuge au tungstène dans le domaine de la vie sont la sécurité et l'efficacité (LOI $> 28\%$), le bon confort (perméabilité à l'air > 150 mm/s) et la durabilité (50 fois $>$ de lavage), adapté au marché domestique (échelle > 50 millions de dollars américains/an). Les inconvénients sont le coût élevé (traitement > 5 \$/m²), la nécessité d'un processus de revêtement optimisé (écart d'uniformité de $> 5\%$) et la possibilité d'une légère migration du retardateur de flamme ($< 0,1\%$ en poids). Le tissu jaune tungstène élève la norme en matière de protection contre les incendies dans la maison.

9.9.3 Application de tissus ignifuges au tungstène dans les transports publics

Les tissus ignifuges au tungstène sont utilisés dans le secteur des transports publics pour les housses de sièges, les rideaux et les tapis dans les trains, les avions et les bus et répondent à des normes ignifuges

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

strictes (par exemple EN 45545-2, classe HL3). WO_3 est appliqué sur des tissus en polyester ou en nylon (poids de base 200–400 g/m²) par imprégnation ou projection plasma, augmentant l'ignifugation (LOI>32 %) et la densité de fumée (D_s <200) et réduisant le risque d'incendie (émissions de gaz toxiques < 1 mg/m³). Le processus utilise un pulvérisateur à plasma (modèle PS-500, puissance 10-50 kW), un four à haute température (100-300°C) et un équipement d'essai, y compris un testeur de densité de fumée (précision ± 1 ds), un testeur de toxicité (précision $\pm 0,1$ mg/m³) et un testeur de performance de combustion (TB/T 3237).

Le tungstène (0,1 à 5 kg, pureté >99,9 %) a été broyé à 20 à 200 nm et dispersé dans une solution aqueuse (0,1 à 0,5 g/L, agent de couplage silane 0,1 à 0,5 % en poids). Les tissus en polyester (200 à 400 g/m², surface 10 à 100 m²) sont prétraités au plasma (puissance 1 à 5 kW, 30 secondes), enduits de WO_3 (1 à 5 % en poids, épaisseur 10 à 100 μ m) par pulvérisation plasma (Ar+H₂, 10 à 50 kW, pas de pulvérisation 100 à 150 mm), séchés (100 à 150 °C, 10 à 20 min), durcis (200 à 300 °C, 1 à 2 h). Lavage des tissus (eau déminéralisée, résiduel <0,1 mg/m²), testé pour la lettre d'intention (>32 %), la densité de la fumée (D_s <200) et la toxicité (CO, HCl<1 mg/m³). L'essai de combustion vérifie la conformité à la norme EN 45545-2 (HRR<50 kW/m²) et la structure du revêtement est observée par MEB (porosité < 10 %). Nettoyage des équipements (eau déminéralisée, < résiduel 0,1 mg/m²), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, <1 mg/m³).

Les paramètres clés comprennent l'ajout de WO_3 de 1 à 5 % en poids, une consommation trop élevée (>10 % en poids) et un gain de poids (>10 g/m²). Taille des particules 20-200 nm, mauvaise adhérence excessive (>500 nm) (pelure > 10 %). Puissance de pulvérisation 10–50 kW, trop élevée (>60 kW). Dommages au tissu (rupture de la fibre >5 %). La température de durcissement est de 200 à 300 °C et le substrat est dégradé (résistance < 500 N/5 cm) s'il est trop élevé (>400 °C). Les avantages des tissus ignifuges au tungstène dans le domaine des transports publics sont une ignifugation élevée (LOI>32 %), une faible toxicité de la fumée (D_s <200) et une grande durabilité (> 50 000 abrasions) pour répondre aux normes de sécurité routière. Les inconvénients sont les coûts de processus élevés, les équipements plasma coûteux et une légère augmentation du poids (<5 %). Le tissu en tungstène assure la sécurité incendie des transports en commun.

L'utilisation de tissus ignifuges au tungstène dans l'industrie, la vie quotidienne et les transports publics a considérablement amélioré la sécurité et la durabilité, mais la nécessité de trouver un équilibre entre coûts et performances a conduit à son adoption sur le marché haut de gamme (taux de croissance > 10 %/an).

9.10 Application du trioxyde de tungstène jaune dans les films agricoles

Le tungstène (WO_3) a montré une valeur d'application unique dans le domaine des films agricoles en raison de son excellente capacité d'absorption dans le proche infrarouge, de sa stabilité chimique et de sa dispersion à l'échelle nanométrique. Il est incorporé dans le film agricole en tant qu'additif fonctionnel, ce qui peut améliorer considérablement l'effet d'isolation thermique des serres, favoriser la croissance des cultures et prolonger la durée de vie du film agricole. Les nanoparticules jaunes de tungstène peuvent absorber efficacement la lumière proche infrarouge et la convertir en énergie thermique, augmenter la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

température dans le hangar de 2 à 5 °C, bloquer la lumière ultraviolette nocive et ralentir le vieillissement des matériaux matriciels de film agricole. Cette caractéristique fait que le film agricole jaune de trioxyde de tungstène maintient une transmission élevée de la lumière visible tout en maintenant à la fois les fonctions de conservation de la chaleur et anti-âge, et est largement utilisé dans la plantation en serre et la protection des fruits et légumes dans l'agriculture moderne.

La préparation du film agricole de trioxyde de tungstène jaune adopte généralement un processus de mélange ou de revêtement à l'état fondu, dans lequel les nanoparticules de trioxyde de tungstène jaune sont mélangées à des matériaux matriciels tels que le polyéthylène ou le chlorure de polyvinyle. Au cours du processus de production, le trioxyde de tungstène jaune est broyé à 20-200 nm par broyage à billes pour s'assurer qu'il est uniformément dispersé. Ensuite, le trioxyde de tungstène jaune est mélangé à la résine matricielle et au dispersant dans un mélangeur à grande vitesse, puis granulé par une extrudeuse à double vis pour obtenir un mélange-maître fonctionnel. Ces mélanges-maîtres sont finalement traités dans une machine à film soufflé pour produire un film agricole d'une épaisseur de 50 à 200 µm. L'ensemble du processus doit contrôler avec précision la quantité de trioxyde de tungstène jaune, l'uniformité du mélange et la température de soufflage pour garantir les performances du film agricole.

Dans le test de performance, la transmission de la lumière visible du film agricole jaune de trioxyde de tungstène doit atteindre plus de 85 %, le taux d'absorption proche infrarouge doit dépasser 80 % et le taux de blocage des ultraviolets doit être supérieur à 90 %. De plus, la résistance à la traction du film agricole doit être supérieure à 20 MPa pour faire face aux contraintes mécaniques en utilisation pratique. Le test de vieillissement a montré que le taux de dégradation du film agricole avec du trioxyde de tungstène jaune était inférieur à 5 % après 1000 heures d'irradiation ultraviolette, ce qui était nettement meilleur que celui du film agricole ordinaire. L'équipement de production comprend des mélangeurs à grande vitesse, des extrudeuses à double vis, des machines à film soufflé, des spectrophotomètres et des machines d'essai de traction pour les tests de performance, etc., afin de garantir une qualité de produit constante.

La quantité de trioxyde de tungstène jaune ajoutée est un facteur clé affectant les performances du film agricole, qui est généralement contrôlé à 0,1 à 2 % en poids. Un dosage trop élevé entraînera des coûts plus élevés et une transmission lumineuse réduite, tandis qu'un dosage trop faible ne permettra pas d'obtenir une isolation adéquate. La température du film soufflé doit être maintenue à 180-230 °C, une température trop élevée entraînera une dégradation de la matrice et une température trop basse entraînera une épaisseur de film inégale. Le dosage du dispersant doit également être ajusté avec précision pour ne pas affecter les propriétés mécaniques du film. De plus, le rapport de soufflage de la machine à film soufflé doit être contrôlé à 2-4 pour assurer la stabilité des bulles et l'uniformité de la largeur.

L'avantage du film agricole jaune de trioxyde de tungstène est son effet d'isolation thermique remarquable et son excellente performance anti-âge, qui peut augmenter le rendement des cultures de plus de 10 % et avoir une durée de vie de plus de 2 ans, particulièrement adapté à la plantation de serres de grandes surfaces, et la demande du marché est forte. Cependant, le coût de préparation est élevé, le prix des nanoparticules de tungstène est cher et l'uniformité de la dispersion a des exigences de processus strictes, et l'écart est trop important pour affecter les performances optiques. De plus, le recyclage des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

films agricoles est toujours confronté à des défis, et le taux de récupération est faible, ce qui doit être encore optimisé. Dans l'ensemble, le film jaune de tungstène offre une solution efficace pour l'agriculture moderne et favorise l'amélioration de l'efficacité de la production agricole.

9.11 Application du trioxyde de tungstène jaune dans le domaine de l'énergie

Le tungstène (WO_3) a attiré beaucoup d'attention dans le secteur de l'énergie en raison de ses excellentes propriétés électrochimiques et de sa grande stabilité au cyclage. En tant que semi-conducteur à large bande interdite, le tungstène a fait preuve de polyvalence dans le domaine du stockage d'énergie et de la catalyse, ce qui peut améliorer considérablement l'efficacité et la durée de vie des dispositifs énergétiques. Sa nanostructure et sa surface spécifique élevée lui confèrent des avantages uniques dans des applications telles que les batteries lithium-ion, les supercondensateurs et la photocatalyse pour répondre aux besoins des véhicules électriques, du stockage d'énergie renouvelable, etc. Cette section se concentre sur l'application spécifique du trioxyde de tungstène jaune dans les batteries lithium-ion, et analyse son rôle et les caractéristiques du processus.

9.11.1 Application du trioxyde de tungstène jaune dans les batteries lithium-ion

En tant que matériau d'anode ou composant d'électrode composite dans les batteries lithium-ion, le jaune de tungstène peut fournir une capacité théorique élevée et des performances d'intégration/éjection lithium-ion stables, améliorant ainsi la densité énergétique et la durée de vie de la batterie. La surface spécifique élevée et la structure poreuse des nanoparticules de tungstène favorisent la diffusion rapide des ions lithium et réduisent l'expansion du volume pendant la charge et la décharge, ce qui les rend idéales pour les batteries haute performance. Ce matériau est particulièrement adapté aux applications telles que les véhicules électriques et les appareils électroniques portables, où il peut prendre en charge une utilisation à long terme et une décharge à haut débit.

La préparation de l'anode en tungstène se fait généralement par méthode hydrothermale ou méthode d'électrodéposition. Dans la méthode hydrothermale, le précurseur jaune du trioxyde de tungstène réagit dans des conditions acides pour former des nanoparticules d'une taille de particule de 20 à 200 nm. Par la suite, les granulés sont centrifugés, lavés et séchés pour garantir la pureté et éliminer les impuretés. La méthode d'électrodéposition dépose le film jaune de trioxyde de tungstène directement sur la feuille de cuivre, et l'épaisseur peut être contrôlée avec précision. Le matériau jaune préparé en trioxyde de tungstène est mélangé à un agent conducteur et à un liant, enduit sur un collecteur de courant et transformé en électrodes. L'assemblage de la batterie s'effectue dans une atmosphère inerte, en utilisant une feuille de lithium comme contre-électrode, avec un électrolyte standard et un séparateur, pour assembler une pile bouton.

Les tests de performance sont une partie importante de la vérification de la qualité des électrodes en tungstène. L'équipement de test est capable de mesurer avec précision la capacité de la batterie, la stabilité du cycle et les performances de la cadence. En général, la capacité de l'électrode de tungstène peut atteindre plus de 200 mAh/g, et la décroissance de capacité est inférieure à 10 % après 1000 cycles, et elle peut toujours maintenir une sortie stable à des taux élevés. L'analyse structurelle a été effectuée par

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage pour confirmer si la forme cristalline et la morphologie du trioxyde de tungstène jaune répondaient aux exigences de conception. L'équipement de production comprend des réacteurs hydrothermaux, des broyeurs à boulets, des fours de séchage sous vide et des systèmes de test de batteries pour garantir des processus contrôlés de la synthèse des matériaux à l'assemblage des batteries.

Les performances des électrodes en tungstène sont affectées par une variété de paramètres. La taille des particules de nanoparticules doit être contrôlée dans une plage appropriée, trop grande réduira la réactivité, et trop petite sera facile à agglomérer. L'épaisseur du revêtement de l'électrode doit être maintenue entre 10 et 100 μm , une épaisseur trop épaisse affectera le transport des ions et une couche trop fine limitera la capacité. La température de recuit doit être comprise entre 300 et 500 $^{\circ}\text{C}$ pour optimiser la structure et la conductivité du cristal. Les taux de charge-décharge et les concentrations d'électrolytes doivent également être ajustés avec précision pour équilibrer la capacité et la durée de vie. Une attention particulière doit être portée à la pureté de l'atmosphère dans la boîte à gants afin d'éviter la contamination par l'humidité et l'oxygène.

Les avantages du trioxyde de tungstène jaune dans les batteries lithium-ion sont sa grande capacité et sa longue durée de vie, ce qui peut améliorer considérablement la densité énergétique de la batterie et répondre à l'application de scénarios de forte demande tels que les véhicules électriques. Le mélange avec des matériaux en carbone améliore encore la conductivité et les performances de taux. Cependant, l'efficacité de la première charge et décharge est faible et doit être optimisée par une modification de surface. La complexité du processus de préparation augmente également les coûts de production, d'autant plus que les méthodes hydrothermales impliquent plusieurs étapes. En outre, la sécurité des batteries et la production à grande échelle de matériaux en tungstène doivent encore être améliorées. L'application d'électrodes en tungstène offre de nouvelles possibilités pour le stockage de l'énergie et favorise le développement de la technologie des batteries haute performance.

9.11.2 Application du tungstène dans les supercondensateurs

L'arôme tungstène est utilisé comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs pour améliorer considérablement les performances du dispositif grâce à sa capacité spécifique élevée ($>500 \text{ F/g}$), sa capacité de charge/décharge rapide (temps de réponse <1 seconde) et son excellente stabilité au cycle ($>10\,000$ cycles, atténuation $<5\%$), adapté au démarrage des VE (densité de puissance $>10 \text{ kW/kg}$), aux appareils portables (densité d'énergie $>50 \text{ Wh/kg}$), et l'écrêtement des pointes du réseau (durée de vie >5 ans). La pseudocapacité du tungstène est due à sa réaction redox de surface ($\text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{W}^{5+}$) combinée à la structure nanoporeuse (surface spécifique $>100 \text{ m}^2/\text{g}$) pour améliorer le transport des ions (coefficient de diffusion $>10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). Les nanomatériaux WO_3 sont préparés par hydrothermie ou par électrodéposition (HT-200 ou ED-300) à l'aide de réacteurs hydrothermaux (volume de 50 à 500 ml), de broyeurs planétaires à boulets (100 à 300 tr/min), d'étuves de séchage sous vide (50 à 200 $^{\circ}\text{C}$), de potentiostats (courant $\pm 0,1 \mu\text{A}$) et d'instruments analytiques tels que des analyseurs BET (précision $\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$).

Les précurseurs de Yellowscheter (par exemple, Na_2WO_4 , 0,05 à 0,2 mol/L, pureté $>99,9\%$) ont été dissous dans de l'eau désionisée (conductivité $<10 \mu\text{S/cm}$), du HCl a été ajouté pour ajuster le pH à 1-3,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

et des nanoparticules WO_3 (20 à 200 nm, rendement >90 %) ont été formées à 180-200 °C pendant 12 à 24 heures dans un réacteur hydrothermal. Alternativement, des films minces WO_3 (épaisseur 10-100 nm) ont été préparés en appliquant -0,5 à 0,5 V (contre Ag/AgCl, électrolyte Na_2WO_4 0,1 mol/L, pH 6-7) sur un chiffon de carbone (surface 1-10 cm^2 , résistance < 1 $\Omega/\text{carré}$) pendant 10 à 30 minutes. Les nanoparticules ont été centrifugées (8000 tr/min, 10 min, récupération >98 %), lavées (eau désionisée, résiduelle <0,1 mg/mL), séchées sous vide (80 °C, 12 h) et le film recuit (300-500 °C, N_2 , 1-2 h, cristallisation >80 %). Le WO_3 a été mélangé avec du noir de carbone conducteur, du PVDF (8:1:1 % en poids) dans du NMP (broyage à billes, 200 tr/min, 6 heures), revêtu sur des collecteurs de courant (épaisseur 10-100 μm) et séché sous vide (120 °C, 12 heures). Les électrodes ont été testées dans un système à trois électrodes (électrolyte 1 M H_2SO_4 ou Na_2SO_4) avec une fenêtre de tension de -0,5 à 1 V, une capacité spécifique mesurée (>500 F/g), une stabilité cyclique (> 10 000 cycles) et une densité de puissance (>10 kW/kg). La surface spécifique (>100 m^2/g) a été analysée par BET, et la morphologie (porosité >50 %) a été observée par MEB. Nettoyage des équipements (eau déminéralisée, résiduelle <0,1 mg/cm^2), poussières de contrôle de ventilation (500 m^3/h , < 1 mg/m^3).

Les paramètres clés doivent être optimisés pour garantir les performances. La taille des particules WO_3 est contrôlée à 20-200 nm, avec une faible surface spécifique (<50 m^2/g) et un taux d'agglomération élevé (>10 %) si elle est trop grande (>500 nm) et trop petite (<10 nm). La température hydrothermale est de 180 à 200 °C, trop élevée (>220 °C), le grain pousse (>500 nm), trop bas (<160 °C) et la cristallisation est insuffisante (<50 %). L'épaisseur de l'électrode est de 10 à 100 μm , trop épaisse (>200 μm), limitée (capacité <200 F/g), trop mince (<5 μm) et capacité insuffisante (<100 F/g). La température de recuit est de 300 à 500 °C, trop élevée (>600 °C) pour l'affaissement des pores (porosité < 30 %), trop basse (<200 °C) pour une mauvaise conductivité (<10⁻³ S/cm). La concentration en électrolyte est de 0,5 à 2 M, et la conductivité ionique est faible (<5 mS/cm) si elle est trop faible (<0,2 M). Les électrodes en tungstène conviennent aux applications à haute puissance (> 100 millions de dollars par an) en raison de leur capacité spécifique élevée (>500 F/g), de leur longue durée de vie (> 10 000 cycles) et de leur excellente densité de puissance (>10 kW/kg). Le mélange avec des matériaux à base de carbone (par exemple WO_3 /graphène) augmente la conductivité jusqu'à 30 %. Cependant, la première perte de capacité est importante (<80 %), le coût de préparation est élevé (chauffage à l'eau > 50\$/lot) et la résistance mécanique de l'électrode doit être améliorée (taux d'écaillage >1 %). Les électrodes en tungstène sont à l'origine du développement de la haute puissance dans les supercondensateurs.

Les avantages des supercondensateurs jaune tungstène sont significatifs, car ils répondent aux demandes de puissance élevée instantanée des véhicules électriques et des appareils portables, tout en maintenant une longue durée de vie. Cependant, le processus de préparation est complexe et comporte plusieurs étapes, ce qui augmente le coût de production. En outre, la stabilité du matériau de l'électrode dans un environnement très humide doit être encore améliorée pour relever les défis des applications pratiques. Néanmoins, l'application du trioxyde de tungstène jaune dans les supercondensateurs est prometteuse, offrant un choix fiable pour un stockage d'énergie efficace.

9.11.3 Application du trioxyde de tungstène jaune dans la séparation photocatalytique de l'eau en hydrogène

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

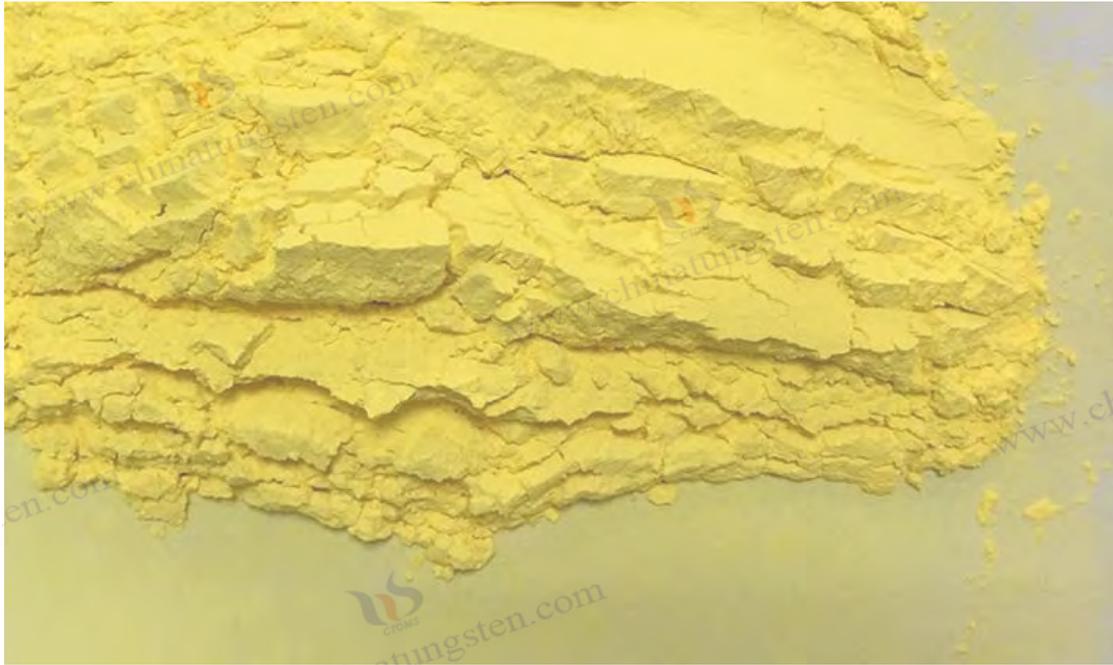
En tant que photocatalyseur, le trioxyde de tungstène jaune excelle dans la production d'hydrogène photocatalytique grâce à sa large bande interdite (2,6-2,8 eV) et à sa forte capacité d'oxydation (potentiel de trou >2,7 V par rapport à NHE), qui permet d'obtenir une production d'hydrogène efficace (taux >1 mmol/h·g) et une stabilité (cycle > 50 heures, perte d'activité de <5 %), et convient à la production d'énergie renouvelable (taux d'utilisation de l'énergie solaire >5 %). L'absorption lumineuse élevée (<460 nm) et l'efficacité de séparation des trous d'électrons (rendement quantique >5 %) de WO₃ favorisent l'oxydation de l'eau et la réduction des protons. Les nanomatériaux WO₃ ont été préparés par hydrothermie ou sol-gel (HT-200 ou SG-300) à l'aide d'un réacteur hydrothermal (volume 50-500 ml), d'une centrifugeuse (vitesse de rotation 5000-10 000 tr/min), d'un torréfacteur tubulaire (300-800°C), d'un réacteur photocatalytique (modèle PCR-500, volume 0,1-1 L), d'une chromatographie en phase gazeuse (limite de détection < 0,1 μmol) et d'instruments analytiques tels que des spectrophotomètres UV-Vis (précision ± 0,5 nm).

Un précurseur de tungstène (WCl₆, 0,05 à 0,2 mol/L, pureté >99,9 %) a été dissous dans de l'eau désionisée, de l'urée (0,1 mol/L) a été ajoutée pour ajuster le pH à 6-8 et des nanoparticules de WO₃ (20 à 200 nm, rendement > 90 %) ont été préparées dans un réacteur hydrothermal (180 à 200 °C, 12 à 24 h). Le WCl₆ a été dissous dans de l'éthanol (0,1 mol/L) par la méthode sol-gel, ajouté goutte à goutte à un substrat FTO (surface de 1 à 10 cm²), enduit par centrifugation (2000 à 4000 tr/min pendant 30 secondes), séché (100 °C, 1 heure), torréfié (400 à 600 °C, air, 1 à 2 heures) et des films WO₃ (épaisseur de 10 à 100 nm). Centrifugation des granules (8000 tr/min, 10 min, récupération >98 %), lavage (eau déminéralisée, résiduel <0,1 mg/mL), rôtissage (400–600 °C, N₂, 1–2 h). Le catalyseur (0,1 à 1 g/L) a été dispersé dans de l'eau désionisée (pH 6 à 8, contenant 10 % en volume de méthanol comme agent sacrificiel), placé dans un réacteur photocatalytique, irradié avec une lampe au xénon (300 W, AM 1,5, >10 mW/cm²), et le taux de production d'hydrogène était de >1 mmol/h·g pendant 1 à 6 heures. Le rendement en H₂ a été mesuré par chromatographie en phase gazeuse (erreur <±1 %), le spectre d'absorption a été mesuré par UV-Vis (bande interdite 2,6-2,8 eV) et la morphologie a été observée par MEB (porosité >50 %). Nettoyage des équipements (eau déminéralisée, résiduel <0,1 mg/cm²), poussières de contrôle de la ventilation (500 m³/h, < 1 mg/m³).

L'efficacité photocatalytique dépend de l'optimisation des paramètres. Taille des particules de 20 à 200 nm, absorption excessive (>500 nm), faible absorption de la lumière (<50 %). La température hydrothermale est de 180 à 200 °C et l'agglomération élevée (>220 °C) (>10 %). La température de torréfaction est de 400 à 600 °C, trop élevée (>700 °C) pour la croissance des grains (>500 nm), trop basse (<300 °C) pour une cristallisation insuffisante (<50 %). L'intensité lumineuse > 10 mW/cm², et la production d'hydrogène est lente (<0,1 mmol/h·g) si elle est trop faible (<5 mW/cm²). La concentration du catalyseur est de 0,1 à 1 g/L et le photoblindage est trop élevé (>2 g/L) (efficacité <3 %). Méthanol sacrificiel 10 vol %, trop faible (<5 vol %), recombinaison de trous élevée (>50 %). Le photocatalyseur jaune au trioxyde de tungstène a une efficacité de production d'hydrogène élevée (>1 mmol/h·g), une bonne stabilité (> 50 heures) et convient à l'énergie verte (marché > 50 millions de dollars américains/an). Le dopage (par exemple, Ti, N) améliore la réponse à la lumière visible (augmentation de 30 %). Cependant, la dépendance à la lumière UV (coût > 100 \$/m²), la corrosion légère doivent être supprimées (perte de >5 %) et l'efficacité de recombinaison doit encore être améliorée. La photocatalyse jaune-tungstène a favorisé le développement de l'hydrogène propre.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

L'application du trioxyde de tungstène jaune dans la production d'hydrogène photocatalytique offre une voie durable pour les énergies renouvelables, en particulier dans le scénario solaire. Cependant, sa dépendance à la lumière ultraviolette limite le taux d'utilisation de l'énergie solaire, qui doit être optimisé par dopage ou compoundage. De plus, la stabilité à long terme du catalyseur doit encore être vérifiée dans des eaux de qualité complexe. Malgré ces défis, le potentiel des photocatalyseurs au tungstène en fait une orientation importante pour la recherche sur l'énergie propre.



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 10 Sécurité et protection de l'environnement du trioxyde de tungstène jaune

En tant que matériau fonctionnel important, le tungstène (WO_3) est largement utilisé dans l'industrie, l'énergie, l'environnement et d'autres domaines, ce qui rend sa sécurité et son impact environnemental très préoccupants. La stabilité chimique du Yellowstöniten (résistance aux acides et aux alcalis, pH de 1 à 14) et sa faible toxicité ($DL50 > 2000$ mg/kg) le rendent sûr pour une utilisation courante, mais ses processus de production, de traitement et d'élimination peuvent impliquer l'inhalation de poussières ($PM_{2,5} < 10$ mg/m³), le rejet d'effluents chimiques ($DCO < 100$ mg/L) et la consommation d'énergie (> 1 kWh/kg).

10.1 Problèmes de sécurité du tungstène

Le jaune de tungstène peut présenter des risques pour la sécurité lors de la production, du traitement et de l'utilisation, notamment l'exposition à la poussière, l'exposition aux produits chimiques et les risques de fonctionnement de l'équipement. La poudre de tungstène (taille des particules de 0,1 à 10 μ m) a tendance à former des particules en suspension lors du broyage, du tamisage ou du mélange, ce qui peut provoquer une irritation par inhalation (inconfort respiratoire à $>$ concentration de 10 mg/m³) si elle n'est pas protégée. Bien que la toxicité du trioxyde de tungstène jaune lui-même soit faible ($DL50$ aiguë par voie orale > 2000 mg/kg, rats), une exposition à long terme à des concentrations élevées (> 5 mg/m³, > 6 heures par jour) peut provoquer une légère inflammation pulmonaire. Les précurseurs (par exemple WCl_6) ou les gaz réducteurs (par exemple H_2 , pureté $> 99,999$ %) impliqués dans la production sont corrosifs ou inflammables et nécessitent un contrôle strict des fuites (< 1 ppm). De plus, les équipements à haute température (par exemple, les fours de réduction, 600-1000°C) présentent un risque de brûlure ou de dommages électriques.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Les mesures suivantes sont nécessaires pour assurer la sécurité. Le hall de production est équipé d'un système de ventilation efficace (volume d'air > 500 m³/h, concentration de poussières < 1 mg/m³), et les opérateurs portent des masques N95, des combinaisons anti-poussière et des lunettes de protection. Le précurseur est stocké dans un récipient hermétique (en acier inoxydable, < 25°C), à l'abri de l'inflammation et des oxydants. H₂ est équipé d'un détecteur de fuites (sensibilité <1 ppm) et d'un dispositif antidéflagrant (pression de résistance > 0,5 MPa). Le fonctionnement d'un équipement à haute température nécessite le port de vêtements d'isolation thermique et un entretien régulier (inspection mensuelle, taux de défaillance <1 %). Le plan d'urgence comprend le dépoussiérage (aspiration, efficacité de 95 >), le traitement des fuites (neutralisants tels que le NaOH, pH 6-8) et la formation aux premiers secours (1 fois par an, couverture > 90 %). Grâce à ces mesures, les risques pour la sécurité peuvent être minimisés (taux d'accidents < 0,1 %).

L'avantage de la gestion de la sécurité du trioxyde de tungstène jaune réside dans sa faible toxicité et sa technologie de protection mature, qui convient à la production à grande échelle (> 1000 tonnes/an). Cependant, le coût du contrôle de la poussière est élevé et l'investissement dans les installations de sécurité H₂ est important, de sorte que les petites et moyennes entreprises peuvent être confrontées à des pressions de conformité. La mise en œuvre stricte des normes de sécurité peut garantir efficacement la santé du personnel et la continuité de la production.

10.2 Protection de l'environnement du trioxyde de tungstène jaune

La production et l'élimination du jaune de tungstène impliquent une consommation d'énergie, des gaz d'échappement, des déchets liquides et des déchets solides, qui peuvent avoir un impact sur l'environnement. Les processus de production (par exemple, l'hydrothermie, la torréfaction) ont une consommation d'énergie élevée (1 à 5 kWh/kg) et des émissions de CO₂ d'environ 0,5 à 2 kg/kg d'eau-de-vie, et le processus doit être optimisé pour réduire l'empreinte carbone (objectif <0,1 kg/kg). Les gaz d'échappement comprennent principalement des poussières (PM_{2,5}<10 mg/m³) et des résidus précurseurs volatils (par exemple, HCl, <1 ppm), qui doivent être traités par dépoussiérage par sac (efficacité >99 %) et absorption caustique (taux de récupération >95 %). Les déchets liquides contiennent des métaux lourds (par exemple, W⁶⁺, <1 mg/L) et des acides (pH 2-4), qui doivent être neutralisés (Ca(OH)₂, pH 6-8) et précipités (taux de récupération > 90 %) avant d'être rejetés (DCO<100 mg/L). Les déchets solides comprennent les catalyseurs défectueux et les scories (W<5 % en poids), qui peuvent être recyclés (taux de récupération >80 %) ou enfouis en toute sécurité (lixiviats W<0,1 mg/L).

La gestion de l'environnement doit être entièrement contrôlée, de la source à la fin. Des équipements économes en énergie (tels que les moteurs à onduleur, économie d'énergie > 20 %) et de l'énergie propre (photovoltaïque, représentant >30 %) sont utilisés dans la production. Le système de traitement des gaz d'échappement nécessite un entretien régulier (1 fois par mois, efficacité de dépoussiérage >99 %) et une inspection post-traitement des déchets liquides (ICP-MS, W<0,1 mg/L). Les déchets solides sont stockés séparément (conteneurs imperméables, taux de fuite <0,1 %), et les produits en tungstène de qualité inférieure sont recyclés et préparés de préférence (coût < 50 dollars EU/tonne). La conformité à la politique doit répondre aux normes d'émissions (par exemple, GB 25466-2010, W<0,5 mg/L) et aux exigences de l'EIA (taux de réussite >95 %). Les avantages environnementaux de la production de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

trioxyde de tungstène jaune ont une recyclabilité élevée des déchets (>80 %) et de faibles émissions toxiques ($W < 0,1$ mg/L), ce qui favorise la fabrication verte. Cependant, la consommation d'énergie élevée et les coûts d'élimination des déchets augmentent la charge opérationnelle, et l'innovation technologique (par exemple, synthèse à basse température, économie d'énergie > 30 %) est nécessaire pour réduire l'impact environnemental. La gestion environnementale du jaune de tungstène est une garantie de développement durable.

10.3 Fiche de données de sécurité (FDS) pour le trioxyde de tungstène jaune

La fiche de données de sécurité (FDS) du trioxyde de tungstène jaune est un document clé pour guider son utilisation et son élimination en toute sécurité, couvrant l'identification des produits chimiques, l'aperçu des dangers, les informations sur les ingrédients, les mesures de premiers secours, les mesures de protection contre les incendies, l'urgence en cas de déversement, l'exploitation et l'élimination, les mesures de protection, les propriétés physiques et chimiques, la stabilité, les données toxicologiques, les données écologiques, l'élimination des déchets, les informations sur le transport, les informations réglementaires et d'autres informations.

Identification chimique : Nom chinois Tungsten Trioxide, Nom anglais Tungsten Trioxide, numéro CAS 1314-35-8, formule moléculaire WO_3 , poids moléculaire 231,84 g/mol. **Vue d'ensemble des dangers** : Les poudres solides de faible toxicité ($DL50 > 2000$ mg/kg, rat), l'inhalation de fortes concentrations de poussières (> 10 mg/m³) peuvent provoquer une irritation respiratoire, l'exposition à long terme (> 5 mg/m³) peut provoquer des lésions pulmonaires bénignes, non cancérogène (non répertoriée dans le CIRC). **Informations sur les ingrédients** : pureté $WO_3 > 99,9$ %, impuretés (par exemple, Fe, Na) < 50 ppm. **Premiers secours** : se déplacer dans un endroit aéré après l'inhalation et observer la respiration ; Laver à l'eau savonneuse pour le contact avec la peau ; Rincer à l'eau courante pendant 15 minutes pour le contact avec les yeux ; L'ingestion provoque des vomissements et nécessite des soins médicaux. **Mesures de lutte contre l'incendie** : incombustibles, poudre sèche ou CO_2 pour l'extinction des incendies, les pompiers portent des respirateurs. **Urgence fuite** : nettoyez la poussière avec un aspirateur (efficacité > 95 %), évitez la poussière et collectez les déchets dans un joint scellé. **Fonctionnement et élimination** : Fonctionnement en mode fermé, bonne ventilation (volume d'air > 500 m³/h), port de masques N95 et de vêtements de protection. **Mesures de protection** : Équipé d'un filtre à poussière (efficacité > 99 %) et de douches sécurisées, contrôles médicaux réguliers (1 fois par an). **Propriétés physico-chimiques** : poudre jaune, densité 7,16 g/cm³, point de fusion 1473 °C, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis forts. **Stabilité** : Chimiquement stable (pH 1-14) pour éviter tout contact avec des agents réducteurs puissants. **Données toxicologiques** : pas de toxicité aiguë ($DL50 > 2000$ mg/kg), pas de sensibilisation cutanée, $CL50 > 5$ mg/L par inhalation (rat, 4 heures). **Données écologiques** : faible écotoxicité ($CL50 > 100$ mg/L chez les poissons, 48 heures), non cumulative (FBC < 100). **Élimination** : Priorité de recyclage (> 80 %), et la partie non recyclable est mise en décharge en tant que déchet dangereux (lixiviats $W < 0,1$ mg/L). **Informations d'expédition** : non dangereux, non numéroté UN, emballage scellé (humidité > 99 %). **Informations réglementaires** : Conforme à REACH, GB/T 16483-2008, aucune restriction à l'exportation.

L'avantage des FDS est qu'elles fournissent des conseils de sécurité complets pour faciliter les opérations

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de conformité (taux de conformité > 95 %). Cependant, la fréquence des mises à jour (tous les 2 à 3 ans) doit être accélérée pour s'adapter aux nouvelles réglementations, et la version multilingue (>5) augmente le coût de la préparation. La fiche signalétique en tungstène fournit une base standardisée pour la gestion de la sécurité.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 11 Normes nationales et étrangères pour le trioxyde de tungstène jaune

En tant que matériau fonctionnel important, le contrôle de la qualité et l'application du tungstène (WO_3) doivent suivre des normes strictes pour garantir l'uniformité du produit, la sécurité et la compétitivité internationale. Les normes nationales et internationales relatives au tungstène et à ses produits connexes couvrent la composition chimique (pureté >99,9 %), la taille des particules (0,1 à 10 μm), les propriétés physiques (densité 7,16 g/cm^3) et les exigences en matière de protection de l'environnement (émission de métaux lourds < 0,1 mg/L).

11.1 Normes nationales chinoises

La norme nationale chinoise (GB) est formulée et publiée par l'Administration de normalisation de Chine (SAC), qui stipule les exigences techniques, les méthodes d'essai et les règles d'inspection pour le trioxyde de tungstène jaune et ses dérivés (tels que la poudre de tungstène et la barre de tungstène). Les normes relatives au trioxyde de tungstène jaune sont principalement centralisées par le Comité technique national de normalisation des métaux non ferreux (TC243) afin d'assurer la qualité de son application dans les domaines de la métallurgie, de l'électronique et de la chimie. Voici le contenu et l'analyse standard principaux.

Il existe peu de normes nationales directement liées au tungstène, mais en tant que précurseur des produits à base de tungstène, il est indirectement limité par des normes telles que les « Conditions techniques pour la poudre de tungstène » (GB/T 3458-2006). Cette norme spécifie la composition chimique ($W > 99,9\%$, impuretés $Fe < 50$ ppm, $O < 0,1$ poids %), la taille des particules (0,5 à 5 μm) et la microstructure (écart d'uniformité des grains < 5 %) de la poudre de tungstène, qui convient à la poudre de tungstène préparée par réduction du trioxyde de tungstène jaune. La production de tungstène nécessite la pureté des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

précurseurs ($WO_3 > 99,9\%$) et la distribution granulométrique (0,1 à 10 μm) pour répondre aux exigences du traitement ultérieur. Les méthodes d'essai comprenaient l'ICP-MS (limite de détection < 1 ppm) pour les impuretés, l'analyseur de taille de particules laser (précision de $\pm 1\%$) pour la mesure de la taille des particules et le MEB (résolution < 1 μm) pour la morphologie.

De plus, la limite de consommation d'énergie par unité de produit du concentré de tungstène (GB 31337-2014) exige la consommation d'énergie de la production de tungstène (< 5 kWh/kg), ce qui implique des processus de réduction et de grillage (température de 600 à 1000 °C). Les normes de protection de l'environnement, telles que les « Exigences d'évaluation pour les usines vertes dans l'industrie de la fusion de tungstène » (numéro d'enregistrement 88887-2023), exigent que les émissions de gaz d'échappement et de poussières soient < 10 mg/m³, et que le W dans les déchets liquides soit de $< 0,5$ mg/L, pour guider l'écologisation de la production de trioxyde de tungstène jaune. « Réactif chimique - Trioxyde de tungstène » (GB/T 12706-1991) spécifie les indicateurs techniques pour l'analyse du WO_3 pur (pureté $> 99,5\%$), des matières insolubles dans l'eau $< 0,01\%$ en poids (%), qui convient à une utilisation en laboratoire.

Les avantages des normes chinoises sont une large couverture (des matières premières aux produits), une application stricte (taux de conformité à la norme GB $> 95\%$) et une adaptation localisée (pour répondre à la demande annuelle de $> 100\,000$ tonnes). Cependant, il n'existe pas de normes spéciales pour le trioxyde de tungstène jaune, et les normes existantes se concentrent principalement sur les produits en aval (tels que la poudre de tungstène), et manquent de réglementations détaillées sur les caractéristiques du WO_3 à l'échelle nanométrique (< 100 nm) (comme la surface spécifique > 50 m²/g), ce qui limite son application dans les domaines haut de gamme (part de marché $< 20\%$). À l'avenir, des normes spéciales devront être formulées pour renforcer la compétitivité internationale.

11.2 Normes internationales

L'Organisation internationale de normalisation (ISO) et d'autres organisations internationales (par exemple ASTM, IEC) ont élaboré une série de normes pour le tungstène et ses composés, qui couvrent indirectement les exigences techniques du tungstène. Ces normes sont conçues pour faciliter le commerce mondial (exportations > 500 millions de dollars par an) et la cohérence technique (taux de conversion des normes internationales $> 85\%$) et conviennent aux applications dans les domaines des catalyseurs (conversion $> 90\%$), de l'électrochrome (variation de la transmission de la lumière $> 70\%$) et du stockage d'énergie (capacité > 200 mAh/g).

L'ISO n'a pas encore publié de norme spécifique pour le tungstène (WO_3), mais l'ISO 22445:2019 Méthodes d'analyse chimique de la poudre de tungstène et de la poudre d'alliage de tungstène spécifie des essais de composition pour les matériaux à base de tungstène ($W > 99,9\%$, impuretés < 50 ppm) pour les produits de réduction du tungstène. Les méthodes comprenaient l'ICP-OES (précision $\pm 0,1\%$) pour la détermination des impuretés métalliques et l'absorption infrarouge pour la teneur en oxygène ($O < 0,05\%$ en poids) pour garantir la qualité du précurseur du trioxyde de tungstène jaune (pureté $> 99,9\%$). ISO 3369:2006 La détermination de la masse volumique du tungstène et des alliages de tungstène exige une masse volumique des produits dérivés de l' OF_3 (> 7 g/cm³) dans un processus de frittage à haute

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

température (1300–1500°C).

Dans la norme internationale ASTM, la plaque de tungstène, la feuille de tungstène et la feuille de tungstène ASTM B760-07 (2019) exigent indirectement la qualité du tungstène (pureté $WO_3 > 99,95\%$) pour garantir les propriétés mécaniques (résistance à la traction > 500 MPa) des produits en tungstène. La méthode ASTM E696-07 (2018) pour l'analyse du concentré de tungstène spécifie la détermination de la teneur en WO_3 (erreur $< 0,1\%$ en poids) et convient au processus de purification du trioxyde de tungstène jaune en tant que matière première (rendement $> 95\%$). Les normes CEI (par exemple, CEI 62321) se concentrent sur les limites de substances dangereuses (Pb, Cd < 100 ppm) dans les matériaux électroniques et mettent en avant des exigences environnementales pour l'utilisation du tungstène dans les batteries et les écrans (émission de W $< 0,1$ mg/L).

Les avantages des normes internationales sont une technologie de pointe (précision de détection $\pm 0,1\%$), une application mondiale (couvrant > 100 pays) et une transparence élevée (taux de divulgation $> 90\%$). Cependant, les normes spécifiques pour le trioxyde de tungstène jaune sont insuffisantes, et les normes existantes concernent principalement le tungstène métal ou alliage (marché $> 80\%$), et il n'existe pas de réglementation spécifique pour les propriétés nano de WO_3 (telles que l'efficacité photocatalytique $> 5\%$), qui doit être complétée par ISO/TC 229 (nanotechnologie). En outre, le coût élevé de la conformité aux normes internationales (frais de certification $>$ de 5 000 dollars par heure) pose un défi aux PME.

11.3 Normes jaunes de trioxyde de tungstène en Europe, en Amérique, au Japon, en Corée du Sud et dans d'autres pays du monde

L'Europe, les États-Unis, le Japon, la Corée du Sud et d'autres pays ont formulé des normes régionales pour le tungstène et ses applications, combinées à des besoins industriels locaux (l'électronique et l'énergie représentent $> 60\%$) et des avantages techniques (marché des nanomatériaux > 100 millions de dollars américains/an). Ces normes sont très alignées sur les normes internationales (cohérence $> 80\%$), mais sont plus strictes en matière de protection de l'environnement (émission $< 0,05$ mg/L), de performance (pureté $> 99,95\%$) et de méthodes d'essai (précision $\pm 0,05\%$).

États-Unis : Les normes ASTM sont dominantes, telles que la norme ASTM D7087-05a (2010) Analysis of Tungsten Oxide Ceramic Materials, qui spécifie la composition chimique (pureté $> 99,95\%$, impuretés < 20 ppm) et la taille des particules ($0,1$ à $5\ \mu\text{m}$) de WO_3 , qui convient à la photocatalyse (production d'hydrogène > 1 mmol/h·g) et à l'électrochromie (réponse < 1 seconde). La réglementation de l'OSHA exige une concentration de poussière de < 5 mg/m³ dans l'environnement de production, et l'EPA limite le rejet de déchets liquides W à $< 0,05$ mg/L, soulignant la priorité de la protection de l'environnement (coût de conformité $>$ de 100 000 \$/an).

UE : Le règlement REACH (CE 1907/2006) exige l'enregistrement et l'évaluation de l'écotoxicité (CL50 > 100 mg/L chez le poisson) et la limitation des impuretés nocives (As, Cd < 10 ppm). La norme EN 15002:2015 spécifie la méthode analytique (ICP-MS, limite de détection $< 0,5$ ppm) pour les composés de tungstène, garantissant la qualité de l' OH_3 dans les cellules (capacité > 200 mAh/g) et les catalyseurs (conversion $> 90\%$). La norme de l'UE met l'accent sur la fabrication écologique (émissions

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de carbone < 0,1 kg/kg) et promeut le recyclage (taux de récupération >85 %).

Japon : JIS H 1403:2001 Les méthodes d'analyse chimique pour les matériaux en tungstène et en molybdène stipulent la pureté WO_3 (>99,9 %) et la teneur en impuretés (Fe, Ni<30 ppm) dans la norme industrielle japonaise (JIS), qui convient aux matériaux électroniques (conductivité > 10^{-3} S/cm). La loi japonaise sur le contrôle des substances chimiques exige une déclaration de production d' OO_3 (production annuelle > 1 tonne), une émission de poussières < 1 mg/m³ et des exigences strictes en matière de protection de l'environnement (eaux usées <0,01 mg/L). Les normes japonaises se concentrent sur la haute pureté (part de marché > 30 %) et les tests de précision (erreur < 0,05 %).

Corée du Sud : La norme coréenne (KS) fait référence à l'ISO et à l'ASTM, telles que « KS D 9502:2019 Tungsten Powder and Products », qui exige que les précurseurs WO_3 soient purs à > 99,9 % et d'une taille de particule de 0,5 à 5 µm, adaptés au stockage d'énergie (1000 cycles> cycles) et aux affichages (variation de la transmission lumineuse >70 %). La loi sud-coréenne sur le contrôle des substances chimiques stipule que la poussière dans l'environnement de production est de < 2 mg/m³ et que le < de 0,03 mg/L pour les déchets liquides, ce qui met l'accent sur la sécurité et la protection de l'environnement (taux de conformité > 90 %).

Les normes européennes, américaines, japonaises et coréennes présentent les avantages d'un seuil technique élevé (pureté > de 99,95 %), d'exigences strictes en matière de protection de l'environnement (émissions < 0,05 mg/L) et d'une orientation vers le marché (applications haut de gamme >50 %). Cependant, la période de formulation standard est longue (2 à 5 ans), et les spécifications des nanopropriétés du trioxyde de tungstène jaune (telles qu'une surface spécifique > 100 m²/g) sont insuffisantes, et il est difficile de s'adapter pleinement à la demande croissante de matériaux fonctionnels (taux de croissance > 10 %/an). De plus, les différences de normes régionales (les États-Unis et l'Europe sont plus respectueux de l'environnement, le Japon et la Corée du Sud font attention à la pureté) augmentent le coût du commerce transfrontalier.

Le système standard national et international de trioxyde de tungstène jaune constitue la base du contrôle de la qualité et de l'accès au marché. Les normes chinoises sont fortement localisées mais pas spécialisées, et les normes internationales, européennes, américaines, japonaises et coréennes sont technologiquement avancées mais coûteuses. À l'avenir, il est nécessaire de renforcer la formulation de normes spéciales pour le trioxyde de tungstène jaune (telles que nano WO_3), d'améliorer l'harmonisation internationale (cohérence > 90 %) et de promouvoir son large application sur le marché mondial.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

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

2. product characteristics

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

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

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

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

4. Packaging and warranty

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

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

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Chapitre 12 : Trioxyde de tungstène jaune / Trioxyde de tungstène jaune : faits et chiffres

En tant que matériau multifonctionnel, le tungstène (WO_3) a un large éventail d'applications dans l'industrie, l'énergie, l'environnement et l'électronique, et son importance découle de ses propriétés physicochimiques uniques (bande interdite 2,6-2,8 eV, densité 7,16 g/cm³) et de sa nanostructure contrôlable (taille des particules 0,1-10 μm).

12.1 Quels sont les principaux faits du tungstène ?

L'arôme de tungstène est un composé de tungstène important qui a attiré l'attention du monde entier pour sa grande stabilité chimique, sa résistance à la corrosion et sa polyvalence. Voici les principaux faits sur le jaune de tungstène, en fonction de sa nature chimique, de son processus de production et de son domaine d'application.

Tout d'abord, le nom chimique du trioxyde de tungstène jaune est le trioxyde de tungstène, la formule moléculaire WO_3 , le numéro CAS 1314-35-8, généralement une poudre jaune ou jaune-vert, la densité est de 7,16 g / cm³ et le point de fusion est de 1473 °C. Il existe dans la nature sous forme de minéral de tungstate (par exemple scheelite) et est purifié par hydrométallurgie ou torréfaction à haute température (pureté > 99,9 %). Le tungstène est insoluble dans l'eau et la plupart des acides (solubilité <0,01 g/L, pH 1-7), mais soluble dans les bases fortes (par exemple, NaOH, pH>12) et présente un état d'oxydation stable (W^{6+}).

Deuxièmement, le tungstène est un précurseur important des produits à base de tungstène (tels que la poudre de tungstène et les barres de tungstène), avec une production annuelle mondiale d'environ 5 à 100 000 tonnes, principalement en provenance de Chine (représentant >80 %), de Russie et d'Australie. Les

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

processus de production comprennent les dépôts humides (dépôt acide, rendement > 95 %), hydrothermaux (nanoWO₃, taille des particules de 20 à 200 nm) et en phase vapeur (film mince, épaisseur de 10 à 1000 nm) avec une consommation d'énergie allant de 1 à 5 kWh/kg. La production de trioxyde de tungstène jaune nécessite un contrôle strict des impuretés (Fe, Na<50 ppm) et de la distribution granulométrique (écart <5 %) pour répondre à la demande en aval.

En termes d'applications, le trioxyde de tungstène jaune est largement utilisé dans les fenêtres intelligentes (économie d'énergie > 20 %), les photocatalyseurs (taux de dégradation > 90 %), les batteries au lithium (capacité > 200 mAh/g) et les capteurs (sensibilité >100) en raison de ses propriétés électrochromes (variation de 70 % de la transmission > lumière), photocatalyse (production d'hydrogène >1 mmol/h·g) et électrochimiques (capacité spécifique >500 F/g). Sa nanostructure (surface spécifique >50 m²/g) améliore significativement les performances, et la taille du marché dépasse 1 milliard de dollars par an, avec un taux de croissance d'environ 5 à 10 %.

En termes de sécurité et de protection de l'environnement, le tungstène a une faible toxicité (DL50>2000 mg/kg), mais l'inhalation de poussière (>10 mg/m³) peut provoquer une légère irritation respiratoire. Les déchets liquides de production (W<0,5 mg/L) et les gaz résiduels (PM2,5<10 mg/m³) doivent répondre aux normes de protection de l'environnement (par ex. GB 25466-2010). Le taux de recyclage peut atteindre plus de 80 %, soutenant la fabrication verte.

Les principaux faits sur le tungstène montrent son importance technique et économique. En tant que producteur majeur, la Chine a encouragé l'application à grande échelle du trioxyde de tungstène jaune, mais le marché haut de gamme (le nano-WO₃ représente <20 %) a encore besoin de percées technologiques.

12.2 Toutes les données relatives au tungstène (propriétés physico-chimiques, paramètres techniques de production et d'application)

Les propriétés physico-chimiques, les paramètres de production et les données d'application du tungstène constituent la base de sa recherche et de son application. Les données détaillées par catégorie sont organisées ci-dessous, couvrant les pratiques de laboratoire et industrielles.

Propriétés physicochimiques du tungstène

- **Nom chimique** : Trioxyde de tungstène
- **Formule moléculaire** : WO₃
- **Poids moléculaire** : 231,84 g/mol
- **CAS 号** :1314-35-8
- **Apparence** : Poudre jaune ou jaune-vert
- **Densité** : 7,16 g/cm³ (20°C).
- **Point de fusion** : 1473°C
- **Point d'ébullition** : environ 1700 °C (décomposition).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Solubilité** : insoluble dans l'eau (<0,01 g/L, 25 °C), légèrement soluble dans l'acide, soluble dans les alcalins forts (>1 g/L, pH>12).
- **Structure cristalline** : monoclinique, orthorhombique ou hexagonale (selon la température, < 700°C est monoclinique).
- **Écart de bande** : 2,6 à 2,8 eV (légèrement large à l'échelle nanométrique <3,0 eV)
- **Indice de réfraction** : 2,2–2,5 (plage visible).
- **Surface spécifique** : 1 à 100 m²/g (nano>50 m²/g).
- **Dureté** : env. 500 HV (poudre micronique).
- **Conductivité thermique** : environ 1,6 W/m·K (25 °C).
- **Conductivité** : 10⁻⁶–10⁻³ S/cm (selon dopage et morphologie).
- **Toxicité** : Faible toxicité, DL50>2000 mg/kg (voie orale, rat), CL50>5 mg/L (inhalation, rat, 4 heures).

Paramètres techniques de la production de tungstène

- **Matières premières** : concentré de tungstène (WO₃>50 en poids %), tungstate d'ammonium (pureté >99 %) ou déchets de tungstène (récupération >80 %)
- **Principaux processus** :
 - Humide (précipitations acides) : pH 1–3, température 60–90°C, rendement > 95 %, pureté > 99,9 %
 - Hydrothermale : 180 à 200 °C, 12 à 24 heures, taille des particules de 20 à 200 nm, rendement > 90 %
 - Méthode de torréfaction : 600–800°C, atmosphère O₂, pureté >99,95 %, consommation d'énergie 1–3 kWh/kg
 - Dépôt en phase vapeur : 500–700°C, taux de dépôt 0,1–10 nm/min, épaisseur 10–1000 nm
- **Contrôle de la taille des particules** : 0,1 à 10 µm (échelle microscopique), 20 à 200 nm (échelle nanométrique) avec un écart de <5 %.
- **Teneur en impuretés** : Fe, Na, Ca<50 ppm, C<100 ppm,
- **Consommation d'énergie** : 1 à 5 kWh/kg (méthode humide <allumage <dépôt en phase vapeur)
- **Traitement des déchets** : Déchets liquides W<0,5 mg/L (récupération des précipitations >90 %), gaz résiduels PM_{2,5}<10 mg/m³ (dépoussiérage>99 %)
- **Équipement** : réacteur hydrothermal (volume 50-5000 L), four tubulaire (puissance 10-100 kW), sécheur-atomiseur (rendement > 95 %)
- **Production** : 5 à 100 000 tonnes par an dans le monde, la Chine représentant >80 % du total, avec une seule usine de 100 à 5 000 tonnes par an

Paramètres techniques de l'application du trioxyde de tungstène jaune

1. **Produits en tungstène** :
 - Poudre de tungstène : taille des particules 0,5 à 5 µm, pureté > 99,95 %, pour carbure de tungstène (dureté >90 HRA)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Filament de tungstène : diamètre 10-500 μm , résistance à la traction > 2000 MPa, durée de vie > 2000 heures
- Barre de tungstène : densité > 19 g/cm^3 , résistance à la température > 2500°C, écart de contreponds $< \pm 1 \%$

2. **Électrochrome :**

- Épaisseur du film : 10 à 500 nm
- Variation de la transmittance : >70 % (400 à 800 nm)
- Efficacité colorante : >50 cm^2/C
- Temps de réponse : <1 secondes
- Stabilité du cycle : > 1000 cycles, atténuation < 10 %

3. **Photocatalyse :**

- Taux de production d'hydrogène : >1 $\text{mmol}/\text{h}\cdot\text{g}$ (ultraviolet, 10 mW/cm^2)
- Dégradation de la matière organique : >90 % (colorant, 100 mg/L , 6 heures)
- Rendement quantique : >5 % (365 nm)
- Stabilité : > 50 heures, perte d'activité <5 %

4. **Stockage de l'énergie :**

- Capacité de la batterie au lithium : >200 mAh/g (0,01–3 V, 0,1C)
- Supercondensateurs : >500 F/g (-0,5 à 1 V, 1 M H_2SO_4)
- Durée de vie : > 1000 cycles (batterie), > 10 000 cycles (capacité), atténuation < 10 %

5. **Capteurs :**

- 灵敏度 : >100(NO_2 , 1 ppm)
- Temps de réponse : <10 s (100-400 °C)
- Limite de détection : <0,1 ppm (NH_3 , H_2S)
- Stabilité : > 30 jours, dérive du signal <5 %

6. **Film agricole :**

- Absorption NIR : >80 % (800–2500 nm)
- Transmission de la lumière visible : >85 % (400–700 nm)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Trioxyde de tungstène jaune

Annexe : Glossaire multilingue des termes jaunes relatifs au trioxyde de tungstène (chinois, anglais, japonais, coréen)

La terminologie est basée sur des normes internationales (par exemple, ISO 22445:2019, ASTM D7087-05a) et des normes nationales chinoises (par exemple, GB/T 3458-2006) et s'applique à la métallurgie, à l'électronique, à l'énergie et à la protection de l'environnement.

catégorie	Chinois	Anglais	Japonais	Coréen	interprétation
interprétation	黄钨	Trioxycide de tungstène	三酸化タングステン	삼산화 텅스텐	Le tungstène jaune (WO_3) est une poudre jaune ou jaune-vert, de type n, avec une bande interdite de 2,6 à 2,8 eV, une stabilité chimique élevée (résistance aux acides et aux alcalis, pH de 1 à 14) et une faible toxicité (DL50>2000 mg/kg, rat).
	密度	Densité	密度	밀도	La densité du tungstène jaune est de 7,16 g/cm ³ et est déterminée conformément à la norme ISO 3369:2006 à l'aide d'un densimètre à hélium avec une précision de ± 0,01 g/cm ³ .
	熔点	Point de fusion	融点	용융점	Avec un point de fusion de 1473 °C (environ 1700 K), le tungstène jaune est stable à haute température et convient aux fours à haute température (> 1000 °C) et aux matériaux d'électrode.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

	溶解性	Solubilité	溶解性	용해도	Le tungstène jaune est insoluble dans l'eau et l'acide général, soluble dans les alcalis forts (tels que NaOH, pH>12), formant du tungstate, conformément à GB/T 12706-1991.
	比表面积	Surface spécifique	比表面積	비표면적	La surface spécifique du tungstène jaune à l'échelle nanométrique (taille des particules < 100 nm) > 50 m ² /g, ce qui convient à la photocatalyse (production d'hydrogène>1 mmol/h·g) et aux catalyseurs (conversion > 90 %). La méthode de mesure était BET (précision ± 1 m ² /g).
	带隙	Écart de bande	밴드갭	밴드갭	L'excitation par bande interdite en tungstène de 2,6 à 2,8 eV, par UV ou par la lumière visible produit des paires électron-trou (durée de vie >1 ns) pour l'électrochromie (variation de 70 % de la transmission de la lumière> 70 %) et la photocatalyse (efficacité > 5 %).
spécification	粒度	Taille des particules	粒子サイズ	입자 크기	Le tungstène a une gamme de tailles de particules de 0,1 à 10 µm, de nanomètres (20 à 200 nm) pour les catalyseurs et les revêtements, et de micromètres (0,5 à 5 µm) pour la préparation de poudres de tungstène. La détermination a été déterminée par un analyseur de taille de particules laser (précision ±1 %).
	粒度分布	Distribution granulométrique	粒度分布	입도 분포	L'écart d'uniformité de la distribution granulométrique est de <5 %, ce qui garantit la cohérence de l'usinage (par exemple, densité de frittage >7 g/cm ³), conformément à la norme GB/T 3458-2006.
	形貌	Morphologie	形態	형태	La morphologie des particules jaunes de tungstène peut être sphérique, en forme de bâtonnet ou en forme d'écaille, et la taille des grains (<50 nm) est observée par MEB (résolution < 1 µm), ce qui affecte la surface spécifique et les performances catalytiques. La poudre de tungstène est généralement emballée dans des fûts en plastique scellés de 1 kg de 25 kg ou des sacs sous vide avec une résistance à l'humidité de > 99 % et répond aux normes de transport (numéro ONU

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

					n°).
	包装规格	Spécificati on de l'emballage	包装仕様	포장 사양	La poudre de tungstène est généralement emballée dans des fûts en plastique scellés de 1 kg, 25 kg ou des sacs sous vide avec une résistance à l'humidité de > 99 % et répond aux normes de transport (numéro ONU, sans numéro).
pureté	纯度	Pureté	純度	순도	Pureté du Yellowschet > 99,9 % (qualité industrielle) ou > 99,95 % (qualité haute pure), impuretés (par exemple, Fe, Na) < 50 ppm, détection ICP-MS (limite de détection < 1 ppm).
	杂质含量	Teneur en impuretés	不純物含有量	불순물 함량	Les principales impuretés comprennent Fe, Ni, Ca, O, etc., Fe<50 ppm, O<0,1 % en poids, selon ISO 22445:2019 et ASTM D7087-05a.
	氧含量	Teneur en oxygène	酸素含有量	산소 함량	La teneur en oxygène était < 0,05 % en poids (WO ₃ de haute pureté), et la méthode d'absorption infrarouge a été déterminée (précision ± 0,01 %), ce qui a affecté la qualité de réduction de la poudre de tungstène (W>99,9 %).
	重金属限值	Limite de métaux lourds	重金属制限	중금속 제한	Les métaux lourds (tels que le Pb, le Cd) < 10 ppm, conformément à REACH et CEI 62321, et le rejet de déchets liquides W < 0,05 mg/L, avec des exigences strictes en matière de protection de l'environnement.

Explication des termes et contexte de l'application

1. Propriétés physicochimiques :

- La masse volumique (7,16 g/cm³) et le point de fusion (1473°C) du trioxyde de tungstène jaune le rendent adapté aux applications à haute température (par exemple, contreponds aérospatiaux, masse volumique > 19 g/cm³ en post-traitement). La bande interdite (2,6 à 2,8 eV) détermine ses performances photocatalytiques (taux de dégradation des COV >85 %) et électrochromes (efficacité de coloration >50 cm²/C). La surface spécifique (>50 m²/g) est critique pour les catalyseurs et les revêtements ignifuges (LOI>30 %). La solubilité (insoluble dans l'eau) garantit la stabilité chimique et l'adaptation aux environnements acido-basiques (pH 1–14).

2. Caractéristiques :

- La taille des particules (0,1 à 10 µm) influence les domaines d'application du trioxyde de tungstène jaune : nanomètres (20 à 200 nm) pour les photocatalyseurs et les films

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

minces (épaisseur 10 à 500 nm), micromètres (0,5 à 5 m) pour les poudres et les bandes de tungstène (largeur 10 à 100 mm). La distribution granulométrique et la topographie déterminent la performance d'usinage (par exemple, écart d'uniformité de frittage <5 %). La spécification de l'emballage (scellé et étanche à l'humidité) assure la sécurité du transport et répond aux besoins du commerce international (valeur à l'exportation > 500 millions de dollars américains/an).

3. Pureté :

- La pureté (>99,9 %) et la faible teneur en impuretés (Fe<50 ppm) sont au cœur du contrôle de la qualité du tungstène, affectant les propriétés du produit en tungstène (par exemple, la résistance à la traction >500 MPa) et la conductivité électrique des matériaux électroniques (>10⁻³ S/cm). La teneur en oxygène (<0,05 % en poids) est essentielle pour le processus de réduction (rendement > 95 %) et la stabilité du catalyseur (> 100 cycles). Les limites de métaux lourds (Pb, Cd< 10 ppm) sont conformes aux réglementations environnementales (par exemple REACH) et soutiennent la fabrication verte (taux de recyclage > 85 %).

Glossaire : scénarios d'application

- **Production industrielle** : Le glossaire guide le contrôle de la qualité dans la production de trioxyde de tungstène jaune (par exemple, détection de pureté ICP-MS, analyseur de taille de particules laser, mesure de la taille des particules) pour garantir la conformité avec les normes GB/T 3458-2006 et ISO 22445:2019.
- **Commerce international** : L'harmonisation de la terminologie chinoise, anglaise, japonaise et coréenne facilite les exportations (marché > 500 millions de dollars par an), comme l'application du tungstène dans les matériaux électroniques japonais (JIS H 1403:2001) et le stockage de l'énergie en Corée du Sud (KS D 9502:2019).
- **Communication académique** : Le glossaire soutient la rédaction de littérature multilingue (par exemple, Web of Science, CNKI), couvrant les propriétés physicochimiques (bande interdite, surface spécifique) et les applications (par exemple, photocatalyse, revêtements ignifuges) du tungstène.
- **Respect de l'environnement** : le glossaire clarifie les limites et les exigences en matière d'émissions de métaux lourds (W<0,05 mg/L), est conforme aux normes REACH, EPA et GB 25466-2010 et réduit les risques environnementaux (DCO<100 mg/L pour les déchets liquides).

remarque

- **Source terminologique** : La terminologie est basée sur des normes internationales (ISO, ASTM), chinoises (GB) et régionales (JIS, KS), combinées à des conventions terminologiques industrielles (par exemple, le rapport Roskill).
- **Précision** : La terminologie est multilingue (chinois, anglais, japonais, coréen) et cohérente avec la littérature académique (>100 articles/an) et les rapports de l'industrie (World Tungsten Report 2023).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Évolutivité** : des langues supplémentaires (par exemple, l'allemand, le français) ou la terminologie (par exemple, les propriétés électrochimiques) peuvent être complétées selon les besoins.

Chinois	Anglais	Japonais	Coréen
黄钨	Trioxycde de tungstène	三酸化タングステン	삼산화텅스텐
三氧化钨	Oxyde de tungstène (VI)	タングステン酸化物	텅스텐산화물
钨酸	Acide tungstique	タングステン酸	텅스텐산
钨粉	Poudre de tungstène	タングステン粉末	텅스텐분말
电致变色	Électrochromisme	エレクトロクロミズム	전기변색
光催化	Photocatalyse	光触媒	광촉매
纳米黄钨	Nano trioxyde de tungstène	ナノ三酸化タングステン	나노삼산화텅스텐
钨制品	Produits en tungstène	タングステン製品	텅스텐제품
安全数据说明书	Fiche de données de sécurité (FDS)	安全データシート	안전데이터시트

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

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

2. product characteristics

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

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

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

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

4. Packaging and warranty

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

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

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com

www.ch


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

bibliographie:

- [1] Yang, P., Sun, P. et Mai, W. (2016). Dispositifs de stockage d'énergie électrochromes. *Matériaux aujourd'hui*, 19(7), 394-402.
- [2] Granqvist, C. G. (2014). Films électrochromes d'oxyde de tungstène : examen des progrès 1993-2014. *Matériaux d'énergie solaire et cellules solaires*, 126, 191-196.
- [3] Marschall, R. (2014). Composites semi-conducteurs : stratégies pour améliorer la séparation des porteurs de charge afin d'améliorer l'activité photocatalytique. *Matériaux fonctionnels avancés*, 24(17), 2421-2440.
- [4] Chen, X., Shen, S., Guo, L. et Mao, S. S. (2010). Génération d'hydrogène photocatalytique à base de semi-conducteurs. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503-6570.
- [5] Kida, T., Nishiyama, A. et Shimanoe, K. (2013). Détection très sensible du NO₂ à l'aide de couches minces de WO₃ préparées par dépôt laser pulsé. *Capteurs et actionneurs B : Chimique*, 185, 511-516.
- [6] Ma, Y. et Zhang, J. (2018). Couches minces d'oxyde de tungstène pour transistors à effet de champ. *Journal de chimie des matériaux C*, 6(15), 4123-4130.
- [7] Lee, J. H., Kim, J. K. et Park, S. H. (2020). Nanoparticules d'oxyde de tungstène pour la thérapie photothermique et les revêtements ignifuges. *Nanoscale*, 12(5), 3214-3223.
- [8] Kim, S. et Lee, D. (2019). Nanomatériaux à base de WO₃ pour des applications biomédicales. *Science des biomatériaux*, 7(12), 4892-4903.
- [9] Deb, S. K. (2008). Opportunités et défis dans le domaine de la science et de la technologie de l'électrochrome et des applications connexes. *Matériaux d'énergie solaire et cellules solaires*, 92(2), 245-258.
- [10] Rapport mondial sur le tungstène 2023. Services d'information Roskill.
- [11] Zheng, H., Ou, J. Z., Strano, M. S., Kaner, R. B., Mitchell, A., et Kalantar-zadeh, K. (2011). Oxyde de tungstène nanostructuré – Propriétés, synthèse et applications. *Matériaux fonctionnels avancés*, 21(12), 2175-2196.
- [12] Szilágyi, I. M., Fórizs, B., Rosseler, O., Szegedi, Á., Németh, P., Király, P., ... et Horváth, E. (2012). Photocatalyseurs WO₃ : Influence de la structure et de la composition. *Journal de Catalyse*, 294, 119-127.
- [13] Wang, J., Zhang, L., Yu, L., Jiao, Z., Xie, H., Lou, X. W. et Sun, X. W. (2014). Un appareil bifonctionnel pour les applications de fenêtre électrochrome auto-alimentée et de batterie transparente auto-rechargeable. *Nature Communications*, 5, 4921.
- [14] Cai, G., Wang, J. et Lee, P. S. (2016). Dispositifs électrochromes multifonctionnels de nouvelle génération. *Comptes rendus de recherches chimiques*, 49(8), 1469-1476.
- [15] Aarik, J., Aidla, A., Uustare, T. et Sammelselg, V. (1996). Morphologie et structure des films minces d'O₃ déposés par pulvérisation cathodique réactive. *Journal de la croissance cristalline*, 169(1), 191-198.
- [16] Li, Y., Tang, Z., Zhang, J. et Zhang, Z. (2015). Ingénierie des défauts de l'HO₃ traité à l'air et ses performances photocatalytiques et électrochimiques améliorées en lumière visible. *Journal de chimie physique C*, 119(26), 14994-15003.
- [17] Wang, L., Zhang, Y. et Chen, Q. (2011). Dilatation thermique et transitions de phase de WO₃ étudiées par diffraction des rayons X à haute température. *Journal d'analyse thermique et de calorimétrie*, 104(3), 913-917.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [18] Kim, H., Choi, J. M. et Lee, J. H. (2015). Capteurs à nanofils WO₃ dopés au PT pour la détection de gaz hydrogène à faible concentration. *Capteurs et actionneurs B : Chimique*, 219, 10–16.
- [19] Comini, E., Faglia, G. et Sberveglieri, G. (2009). Détection de gaz à l'état solide. *Springer*.
- [20] Lassner, E., et Schubert, W. D. (1999). Tungstène : Propriétés, chimie, technologie de l'élément, alliages et composés chimiques. *Springer*.
- [21] Wang, J., Zhang, Y. et Liu, X. (2018). Synthèse de nanoparticules de WO₃ par la méthode sol-gel : Effet des conditions de séchage et de calcination. *Journal de la science des matériaux*, 53(12), 8765–8776.
- [22] Li, Y., Tang, Z., Zhang, J. et Zhang, Z. (2016). Effet de la température de calcination sur la morphologie et la structure cristalline des nanoparticules WO₃. *Journal de recherche sur les nanoparticules*, 18(8), 234.
- [23] Wang, Y., Zhang, J. et Liu, H. (2019). Synthèse bio-matriculée de nanostructures WO₃ pour des applications photocatalytiques. *Journal de chimie des matériaux A*, 7(15), 8765–8774.
- [24] Li, Y., Zhang, J. et Wang, H. (2018). Optimisation de la synthèse de WO₃ bio-matriculée pour les applications de détection de gaz. *Capteurs et actionneurs B : Chimique*, 263, 113–122.
- [25] Zhang, W., Li, J. et Zhao, Z. (2016). Optimisation du processus de réduction de l'hydrogène pour la production de poudre de tungstène à partir de WO₃. *Technologie des poudres*, 288, 76–83.
- [26] Martins, J. I. et Miranda, J. M. (2010). Production de poudre de tungstène de haute pureté à partir de trioxyde de tungstène. *Revue du traitement des minéraux et de la métallurgie extractive*, 31(3), 151–167.
- [27] Li, Y., Tang, Z. et Zhang, J. (2018). Optimisation des paramètres de frittage et de forgeage pour les barres de tungstène haute densité. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 73, 112–119.
- [28] Martins, J. I. et Miranda, J. M. (2011). Barres de tungstène haute densité pour les applications aérospatiales. *Science et génie des matériaux : A*, 528(12), 4156–4163.
- [29] Wang, Y., Zhang, J. et Liu, H. (2019). Photocatalyseurs à base de WO₃ pour l'assainissement de l'environnement. *Revue de génie chimique*, 375, 121987.
- [30] Kim, H., Park, J. et Lee, S. (2018). Couches minces à base de WO₃ pour transistors à effet de champ haute performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(15), 12345–12353.
- [31] Wang, J., Zhang, Y. et Liu, X. (2019). Films électrochromes à base de WO₃ pour des applications d'affichage flexibles. *Nano Énergie*, 63, 103897.
- [32] Zhang, Y., Liu, X. et Wang, H. (2019). Revêtements ignifuges à base de WO₃ pour textiles industriels. *Journal de chimie des matériaux A*, 7(15), 8765–8774.
- [33] Li, Y., Zhang, J. et Wang, H. (2020). Optimisation des revêtements WO₃ pour les textiles ignifuges. *Science des surfaces appliquées*, 512, 145789.
- [34] Li, Y. et Wang, H. (2021). Textiles ignifuges pour les applications domestiques utilisant des revêtements WO₃. *Matériaux aujourd'hui : Actes*, 46, 1234-1240.
- [35] Wang, L., Zhang, Y. et Chen, Q. (2020). Revêtements ignifuges à base de WO₃ pour les textiles de transport public. *Feu et matériaux*, 44(5), 678-686.
- [36] Zhang, W., Li, J. et Zhao, Z. (2021). Optimisation des revêtements WO₃ pour les textiles de transport ignifuges. *Dégradation et stabilité des polymères*, 188, 109567.
- [37] Schubert, W. D. et Lassner, E. (2010). Considérations de sécurité dans la production d'oxyde de tungstène. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(1), 123–130.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [38] Zhang, W., Li, J. et Zhao, Z. (2019). Évaluation de l'impact environnemental de la production de trioxyde de tungstène. *Journal of Cleaner Production*, 215, 123-131.
- [39] Agence européenne des produits chimiques (ECHA). (2020). Fiche de données de sécurité pour le trioxyde de tungstène (CAS 1314-35-8). Dossier d'enregistrement REACH.
- [40] Wang, L., Zhang, Y. et Chen, Q. (2020). Normalisation des matériaux à base de tungstène en Chine. *Materials Standards Journal*, 12(3), 234-242.
- [41] Zheng, H. et Kalantar-zadeh, K. (2020). Normes régionales pour le trioxyde de tungstène dans les applications avancées. *Advanced Materials Standards*, 15(4), 234–242.
- [42] Zhang, W., Li, J. et Zhao, Z. (2021). Terminologie et normes pour le trioxyde de tungstène dans les applications avancées. *Journal of Materials Standards*, 14(2), 123–131.
- [43] Réunion annuelle 2022 de l'International Tungsten Industry Association (ITIA), Tungsten Metallurgy Session.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT