

Les principes de la chimie verte pour une électronique plus durable : une nouvelle approche de la synthèse chimique de nanoparticules d'oxyde de tungstène WO₃ intégrées dans un capteur de gaz

J. Harmel^a, R. Tan^a, Ch. Capello^a, Ch. Rouabhi^a, F. Gessinn^a, J. Schaubert^a,
J-B. Lincelles^a et M. Respaud^{a,b,c}

^a AIME pôle CNFM de Toulouse, INSA de Toulouse, France

^b Département de Génie Physique, Université de Toulouse, INSA, 135 avenue de Ranguel, 31077 Toulouse, France

^c CEMES-CNRS, Université de Toulouse, Toulouse, France

Contact email : jharmel@insa-toulouse.fr , micro.el@aime-toulouse.fr

Cet article présente une nouvelle approche pour la synthèse de nanofils d'oxyde métallique pour la réalisation de *Capteur de gaz à base de nanoparticules*. Le nouveau procédé de synthèse chimique est plus fiable et plus facilement réalisable par les étudiants. De plus, le procédé est en accord avec des grands principes de la chimie verte réduisant au minimum le recours et la production des produits dangereux et potentiellement toxiques pour l'homme et l'environnement.

I. Introduction

Le but de cette formation à l'AIME est de proposer à des étudiants (de niveau Master/Ingénieur, ou plus : doctorants, formation continue...) une étude expérimentale complète sur les capteurs de gaz à base de nanoparticules (NPs) d'oxydes de métaux obtenus par voie chimique. Ces dispositifs permettent, en outre, d'illustrer les intérêts de l'utilisation de NPs dans le domaine technologique des capteurs nécessitant une forte surface spécifique.

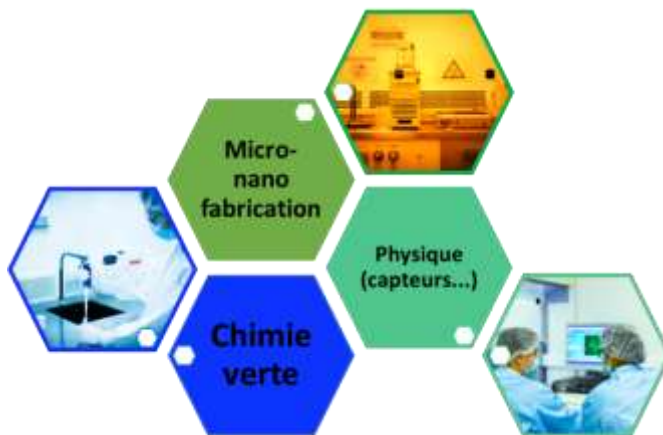


Fig.1. Schéma de la structuration interdisciplinaire de la formation Capteurs de Gaz proposée à l'AIME.

L'approche de cette formation est donc par nature multidisciplinaire entre la micro-nano fabrication pour l'élaboration des puces (microélectrodes), la chimie verte pour la synthèse

des nano-objets par voie chimique et la physique des dispositifs avec les mesures sous gaz des capteurs. (0.)

Les capteurs de gaz deviennent progressivement indispensables dans un grand nombre de domaines. Ils sont largement utilisés dans le domaine environnemental (suivi de la pollution, qualité de l'air), industriel (surveillance des risques) mais aussi dans l'industrie alimentaire, automobile ou agricole (Fig.2.). De nombreux secteurs utilisent des capteurs de gaz pour contrôler la qualité de l'air évacué ou la présence de gaz toxiques ou explosifs (monoxyde de carbone, ammoniac, phosphine...).

Ces dernières années, la thématique des capteurs de gaz a fait l'objet d'une attention particulière en recherche et développement, notamment en raison de la prise de conscience de l'impact négatif et dangereux des gaz ayant sur l'environnement et la santé. Parmi les différentes technologies de capteurs de gaz, les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs représentent d'excellents candidats en raison de leur versatilité pour de multiples applications, de leur réponse et sélectivité, ainsi que leur coût réduit (1).



Fig.2. Différentes applications des capteurs de gaz.

La formation vise à la synthèse de nano-bâtonnets d'oxyde de tungstène et à leur utilisation en couche sensible du capteur de gaz. La production et l'intégration de nanoparticules et nanomatériaux représentent aujourd'hui un enjeu majeur en termes d'innovation technologique avec un impact croissant dans de nombreux secteurs tels que l'aérospatial et le développement d'énergies alternatives renouvelables. Leur utilisation de plus en plus répandue, pose la question de la prévention des risques liés à la manipulation de nanomatériaux en industrie ou dans les laboratoires.

Tout au long de la formation, l'accent est donc mis sur l'acquisition de bonnes pratiques de manipulation permettant de réduire l'exposition des opérateurs et d'éviter la dispersion incontrôlée de ces nanoparticules dans l'environnement tout au long du leur cycle de vie.

II. Formation Capteurs de Gaz

a) Protocole de synthèse

La formation Capteurs de gaz concerne environ 7 stages par an à l'AIME soit environ une centaine d'étudiants. Le procédé utilisé jusqu'alors pour la synthèse des nano-bâtonnets d'oxyde de tungstène, était très sensible en termes de conditions expérimentales, ce qui conduisait à un fort taux d'échec dans l'obtention de nano-fils. De plus, la synthèse utilisée dans le protocole initial (2) comprenait de nombreuses étapes notamment de

centrifugation ce qui nécessitait une longue durée de manipulation de la part des étudiants (3).

Un nouveau protocole de synthèse adapté de la littérature a été mis au point (4-6). Ce protocole de synthèse de nano-fils de WO₃ utilise du chlorure de sodium NaCl comme stabilisant. La synthèse des NPs de WO₃ est effectuée en milieu aqueux, par une méthode de condensation classique. Cette méthode d'élaboration a été choisie parce qu'elle présente peu de risques pour les étudiants par rapport à d'autres type de synthèse (croissance en conditions hydrothermales à 180°C).

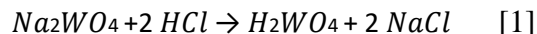
L'utilisation du chlorure de sodium, NaCl, « sel de cuisine » non irritant et non toxique présente moins de risques pour les étudiants et permet d'illustrer la possibilité de réaliser des synthèses chimiques avec des produits du quotidien. Cet ajustement de la synthèse est en accord avec un des grands principes de la chimie verte : la conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et l'utilisation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement. En effet, cette synthèse permet de réduire au maximum l'utilisation et la production de produits toxiques (7).

Un autre avantage de ce nouveau protocole de synthèse est sa reproductibilité et sa robustesse, permettant les erreurs de pesée et de manipulation (manipulation des pipettes, transfert des réactifs...) des étudiants lors de la formation. La limitation du nombre d'étapes de synthèse diminue aussi le risque d'erreur de la part des étudiants.

Le protocole de synthèse permet enfin d'obtenir des nano-bâtonnets de WO₃ en une seule étape, synthèse « One-pot », ce qui permet de limiter les déchets chimiques en accord avec le premier principe de la chimie verte : la prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus (7).

Les nano-fils de WO₃ ont été synthétisés par synthèse hydrothermale avec le protocole suivant : brièvement, le précurseur de tungstène Na₂WO₄·2H₂O (0,825 g, 0,0025 mol) a été dissous dans 19,0 mL de H₂O déionisée. 1,17 g de NaCl ont été ajoutés. L'acide chlorhydrique HCl (3M) a été ajouté goutte à goutte jusqu'à atteindre un pH de 2. La solution a été transférée dans la bombe hydrothermale et placée à 180°C pendant 5 heures.

La réaction de décomposition du précurseur de tungstène est donnée ci-dessous. (Equations 1 et 2)



Equations 1 et 2 : Réactions de décomposition du précurseur de tungstène.

Après refroidissement à température ambiante de la bombe hydrothermale, le contenu est transféré dans un tube de centrifugation puis centrifugé deux fois à 10.000 rpm. Le surnageant est éliminé en déchet contenant des nanoparticules. De la même manière, la verrerie utilisée est nettoyée en prenant en compte la contamination aux nanoparticules. En lien avec la gestion des déchets chimiques, cela permet d'amener une discussion sur la notion de déchets contenant des nanoparticules et leur gestion.

Une goutte de la suspension obtenue est observée au MEB (Fig.3.b.) et montre la présence de nano-bâtonnets d'oxyde de tungstène d'une taille moyenne de 5 µm et d'une largeur de 100 nm.

Une étude de la stabilité dans le temps des NPs obtenus a permis de confirmer leur stabilité sur une durée de plus de trois mois. Cela permet d'envisager un format plus court de TP axé sur la micro-fabrication et les tests sous gaz (2 jours) où les étudiants utiliseraient des NPs synthétisés lors de sessions précédentes par d'autres étudiants.

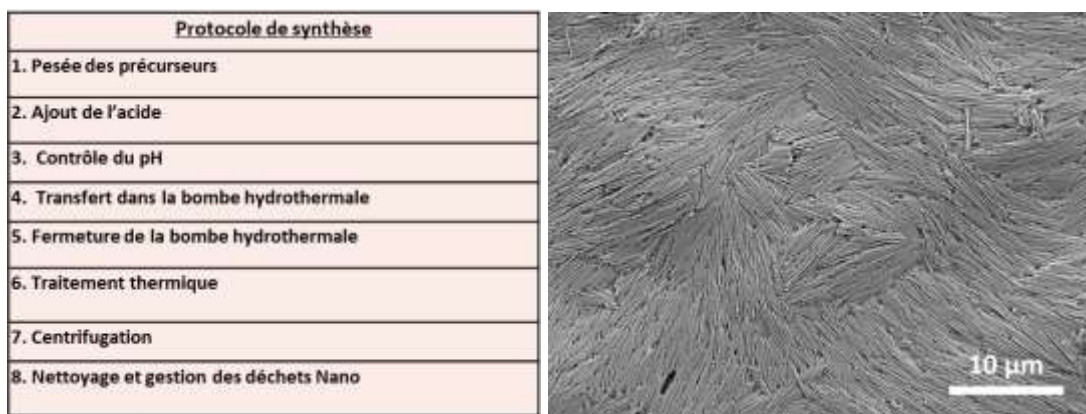


Fig.3. a) Etapes du protocole de synthèse réalisées par les étudiants et b) Image MEB d'une goutte de la suspension obtenue.

b) Accord avec les principes de la chimie verte

En considérant les 12 principes de la chimie verte tels que définis par P. Anastas (7) (présentés sur la Fig.4.), cette nouvelle synthèse respecte un certain nombre de principes :

- ✓ **Principe n° 1 : Prévention des déchets** : La synthèse proposée est une synthèse dit « *One-pot* », une seule étape de synthèse ce qui limite les déchets produit. En effet il n'y a pas d'étape de purification intermédiaire et donc moins de déchets.
- ✓ **Principe n° 3 : Méthodes de synthèse moins dangereuses** : L'utilisation du chlorure de sodium NaCl, sel de « cuisine » non irritant non toxique, permet l'utilisation d'un réactif non dangereux pour les étudiants.
- ✓ **Principe n° 5 : Solvants moins polluants** : Le solvant utilisé est l'eau H₂O, cette synthèse n'utilise pas de solvant polluant.
- ✓ **Principe n° 6 : Rendement énergétique** : Le traitement thermique se fait à basse température (180°C, 5h).
- ✓ **Principe n° 7 : Utilisation de ressources renouvelables** : Le chlorure de sodium NaCl, peut-être issu du sel de mer, ce qui en fait une ressource renouvelable
- ✓ **Principe n° 8 : Réduction du nombre de dérivés** : L'obtention d'un rendement élevé en nano-fils, permet la limitation du nombre de dérivés qu'il est nécessaire de séparer et donc moins de déchets chimiques.
- ✓ **Principe n° 11 : Prévention de la pollution** : La prévention de la pollution se fait aussi par la récupération des déchets nano pour leur retraitement.
- ✓ **Principe n° 12 : Chimie plus fiable** : La synthèse utilisé est reproductible et robuste ce qui va dans le sens d'une chimie plus fiable.

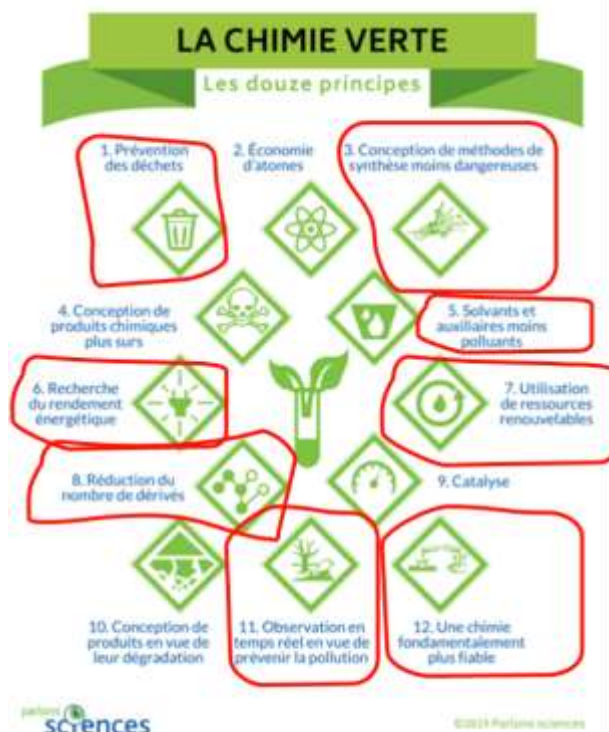


Fig.4. Schéma des différents principes de la chimie verte tels que définis par Anastas (7), adapté de (8).

III. Piégeage des nano-fils et tests sous gaz

L'obtention des capteurs de gaz se finalise lors de la dernière étape consistant à déposer la couche sensible, dans notre cas, les nanofils de WO_3 . Similairement au procédé précédent (3), les étudiants réalisent le piégeage des nanofils entre les électrodes de mesures par diélectrophorèse (dépôt sous champ électrique alternatif). La figure 5 présente les nano-fils avant leur intégration au sein du capteur, et leur piégeage par diélectrophorèse entre les peignes interdigités. On peut voir que les bâtonnets se sont alignés sous l'effet du champ électrique créé par l'application d'une tension alternative entre les électrodes ($V_{PP} = 20 \text{ V}$, $f = 100 \text{ kHz}$) (3). A noter, les paramètres de la diélectrophorèse sont identiques à ceux appliqués pour les systèmes avec l'ancien protocole de synthèse.

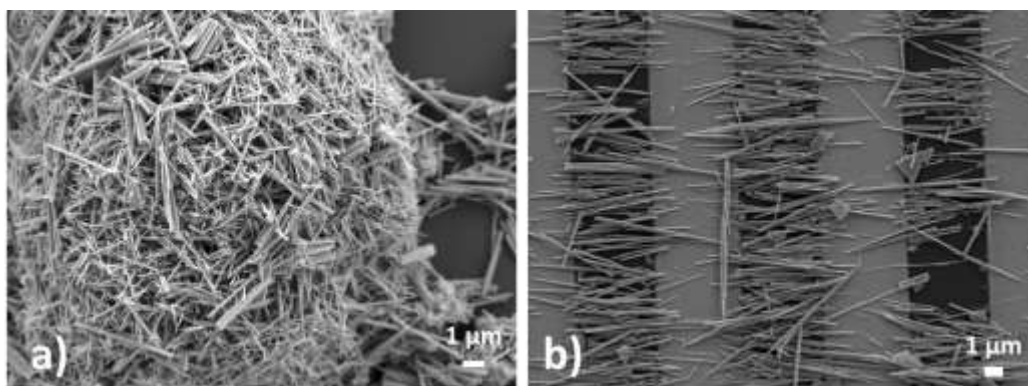


Fig.5. Images de microscopie à balayage électronique a) des nano-objets de WO_3 obtenus après la synthèse et b) de leur piégeage entre les peignes interdigités pour leur application en capteur de gaz.

Les étapes de fabrication terminées, les étudiants testent, caractérisent et valident finalement leurs capteurs dans une enceinte dédiée. Pour cela, des mesures électriques sous

gaz (1000 ppm de NH₃ et EtOH) par rapport au gaz de référence (Air sec N₂/O₂) sont réalisées à une température de 250°C. Cette température est obtenue par effet Joule via le passage de courant à travers la résistance de polysilicium enfouie sous les électrodes (~100 mA).

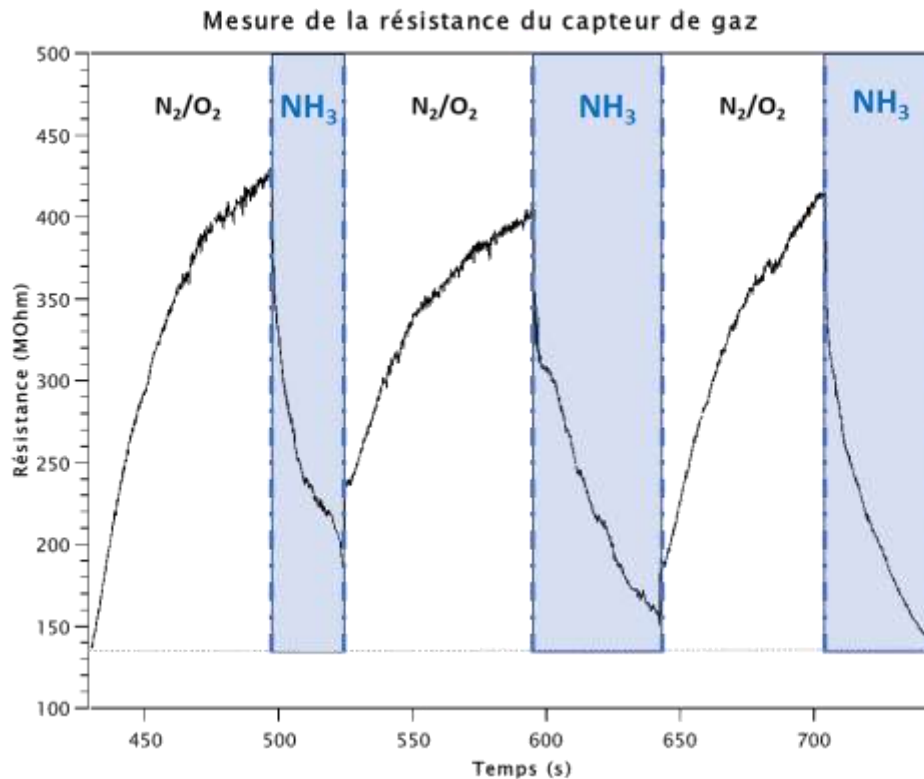


Fig.6. Mesures de résistance sous balayage de gaz d'air sec, d'ammoniac dans une enceinte étanche. Les capteurs sont maintenus durant toute la manipulation à 250°C, via le passage d'un courant à travers la résistance de polysilicium (~100 mA).

Un exemple de mesures réalisées sous atmosphère de 1000 ppm de NH₃ sur 3 cycles NH₃/N₂O₂ est présenté sur la figure 6. La variation de la résistance mesurée à 250°C est de l'ordre d'un facteur trois, avec une sensibilité ~ 65% définie par l'équation [3] :

$$S = \frac{|R_{\text{sous gaz}} - R_{\text{Référence}}|}{R_{\text{Référence}}} \times 100 \quad [3]$$

IV. Conclusion

En conclusion, outre les aspects logistiques et en lien avec la sécurité et le gain en termes de simplicité, « robustesse » et de reproductibilité, cette nouvelle approche de la synthèse permet d'aborder des concepts pédagogiques importants :

- la question de l'interdisciplinarité entre chimie, physique, électronique,
- les capteurs et la métrologie,
- les concepts de la chimie de la verte pour l'électronique durable en cherchant à minimiser l'impact environnemental des procédés de fabrication.

Cette démarche s'inscrit parfaitement dans les objectifs de développer la micro-électronique verte à l'AIME.

Remerciements

Les auteurs remercient l'EURNanoX n°ANR-17-EURE-0009 ainsi que France 2030 et le projet ANR-23-CMAS-0024 INFORISM (9) pour son soutien financier. Ce travail a été réalisé avec le soutien du réseau GIP CNFM (10).

Références

1. A. Staerz, S. Somacescu, M. Epifani, T. Kida, U. Weimar, & N. Barsan, WO₃-Based Gas Sensors: Identifying Inherent Qualities and Understanding the Sensing Mechanism. *ACS Sensors*, **5**(6), 1624–1633. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00113> (2020).
2. X. W. Lou & H. C. Zeng, An inorganic route for controlled synthesis of W₁₈O₄₉ nanorods and nanofibers in solution. *Inorganic Chemistry*, **42**(20), 6169–6171 (2003).
3. C. Rouahbi, F. Guerin, R. Tan, C. Cappello, S. Lachaize, J. Grisolia, J.-L. Noullet, J. Carrey, P. Bourdeu-Daguerre, F. Gessinn & M. Respaud, Capteur de gaz à base de nanoparticules : synthèse de nano-objets par voie chimique, intégration et caractérisation de capteurs élaborés en salle blanche. *J3eA*, **16**, 1022 (2017).
4. J. Wang., E. Khoo, P. S. Lee, & J. Ma, Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO₃ nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**(37), 14306–14312. (2008).
5. J. Wang, E. Khoo, P.S. Lee & J. Ma, Controlled synthesis of WO₃ nanorods and their electrochromic properties in H₂SO₄ electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(22), 9655–9658. (2009).
6. X.L. Li, J.F. Liu, & Y.D. Li, Large-scale synthesis of tungsten oxide nanowires with high aspect ratio. *Inorganic Chemistry*, **42**(3), 921–924. (2003).
7. P. Anastas & N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, **39**(1), 301–312 (2010).
8. Site web Parlons sciences <https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-expliquees/introduction-a-la-chimie-verte> (visité le 15/03/2024).
9. INFORISM, INGénierie de FORmations Innovantes et Stratégiques en Microélectronique, projet ANR-23-CMAS-0024-INFORISM au titre du programme France 2030.
10. GIP-CNFM : Groupement d'Intérêt Public-Coordination Nationale pour la formation en Microélectronique et en nanotechnologies. Website : <http://www.cnfm.fr>