



HAL
open science

Micro capteur à base de graphène pour la détection électrochimique de micropolluants

Aïda Bensebaa, Yves Pain, Abed Albaset Taleb, Vincent Astié, Jean-Manuel Decams, Christine Vautrin-Ul, Christophe Coillot, Sylvie Contreras

► **To cite this version:**

Aïda Bensebaa, Yves Pain, Abed Albaset Taleb, Vincent Astié, Jean-Manuel Decams, et al.. Micro capteur à base de graphène pour la détection électrochimique de micropolluants. Les Journées Nano, Micro et Optoélectronique (JNMO), 2024, Oct 2024, Sète (FR), France. hal-04738395

HAL Id: hal-04738395

<https://hal.science/hal-04738395v1>

Submitted on 15 Oct 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MICRO-CAPTEURS À BASE DE GRAPHÈNE POUR LA DÉTECTION ÉLECTROCHIMIQUE DE MICROPOLLUANTS

Aïda Bensebaa¹, Yves Pain², Abed Albaset Taleb², Vincent Astié³, Jean-Manuel Decams³, Christine Vautrin-UI², Sylvie Contreras¹, Christophe Coillot¹

¹ L2C, UMR5221 - Université de Montpellier, CNRS, Montpellier, France

² ICMN, UMR7374 - Université d'Orléans, CNRS, Orléans, France

³ Annealsys, 139 rue des Walkyries, 34000 Montpellier, France

E-mail : aida.bensebaa@umontpellier.fr

Contexte et Objectifs

La **détection in situ** des micropolluants nécessite des outils sensibles et sélectifs :

- méthode de la **voltamétrie cyclique (VC)** : cellule à trois électrodes pour la détection,
- électrodes de travail en **graphène** (large domaine d'électroactivité ...),
- fonctionnalisation : **polymère à empreinte moléculaire (MIP)** conçu spécifiquement pour la molécule cible (Isoproturon¹).

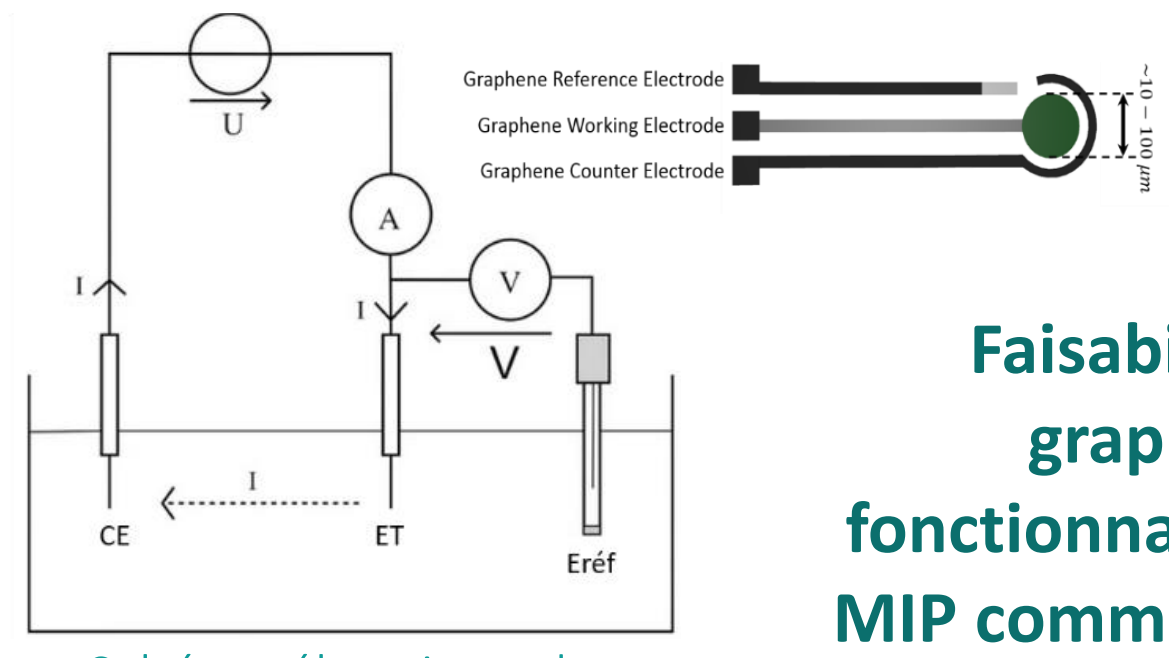
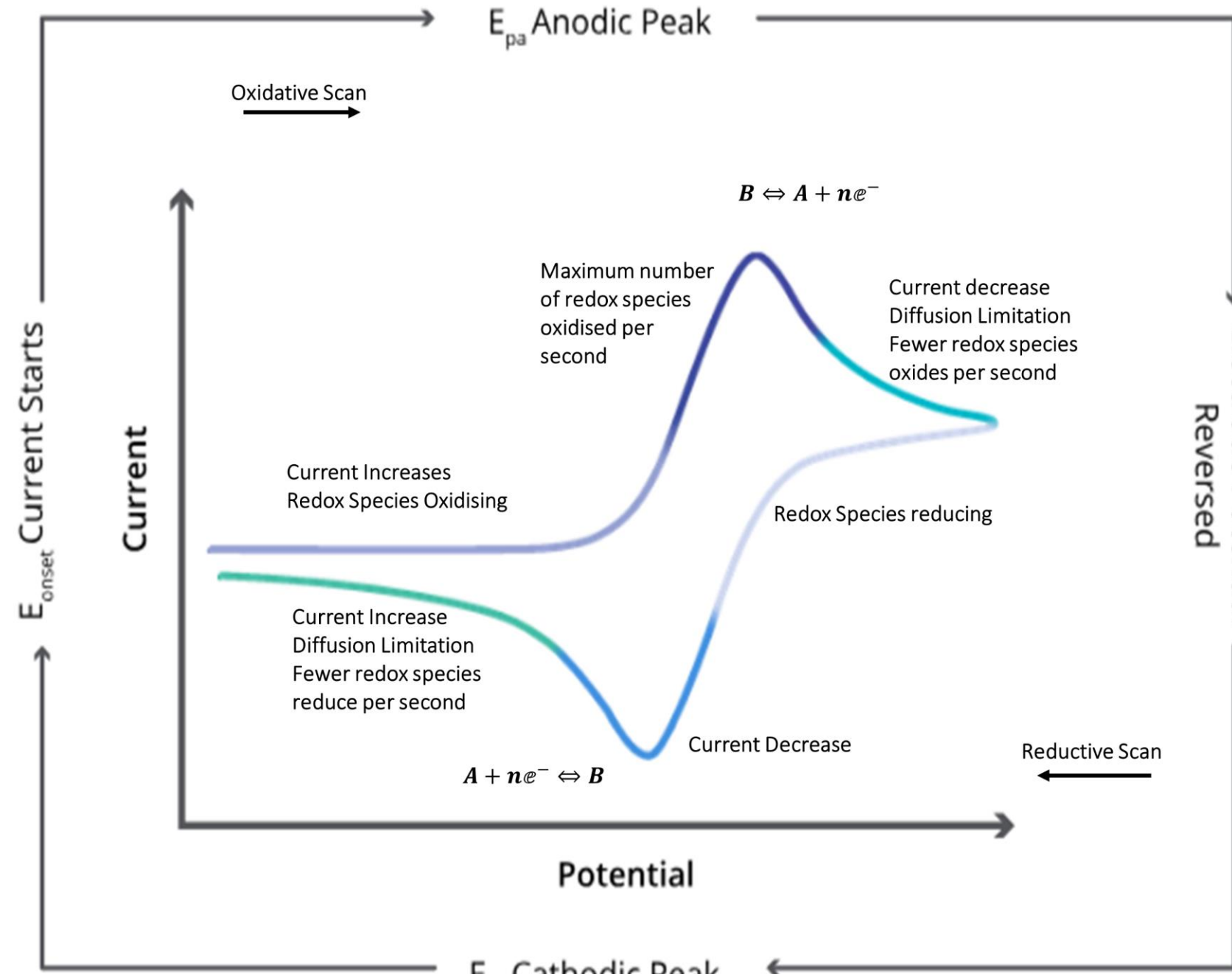


Schéma électrique du fonctionnement d'une cellule électrochimique².

Faisabilité du graphène fonctionnalisé par un MIP comme électrode de travail ?

Loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$



Voltampérogrammes cyclique typique d'une réaction d'oxydoréduction réversible³

Voie de Synthèse

CVD

Décomposition de précurseurs de carbone en phase gazeuse et dépôt sur un substrat de cuivre.

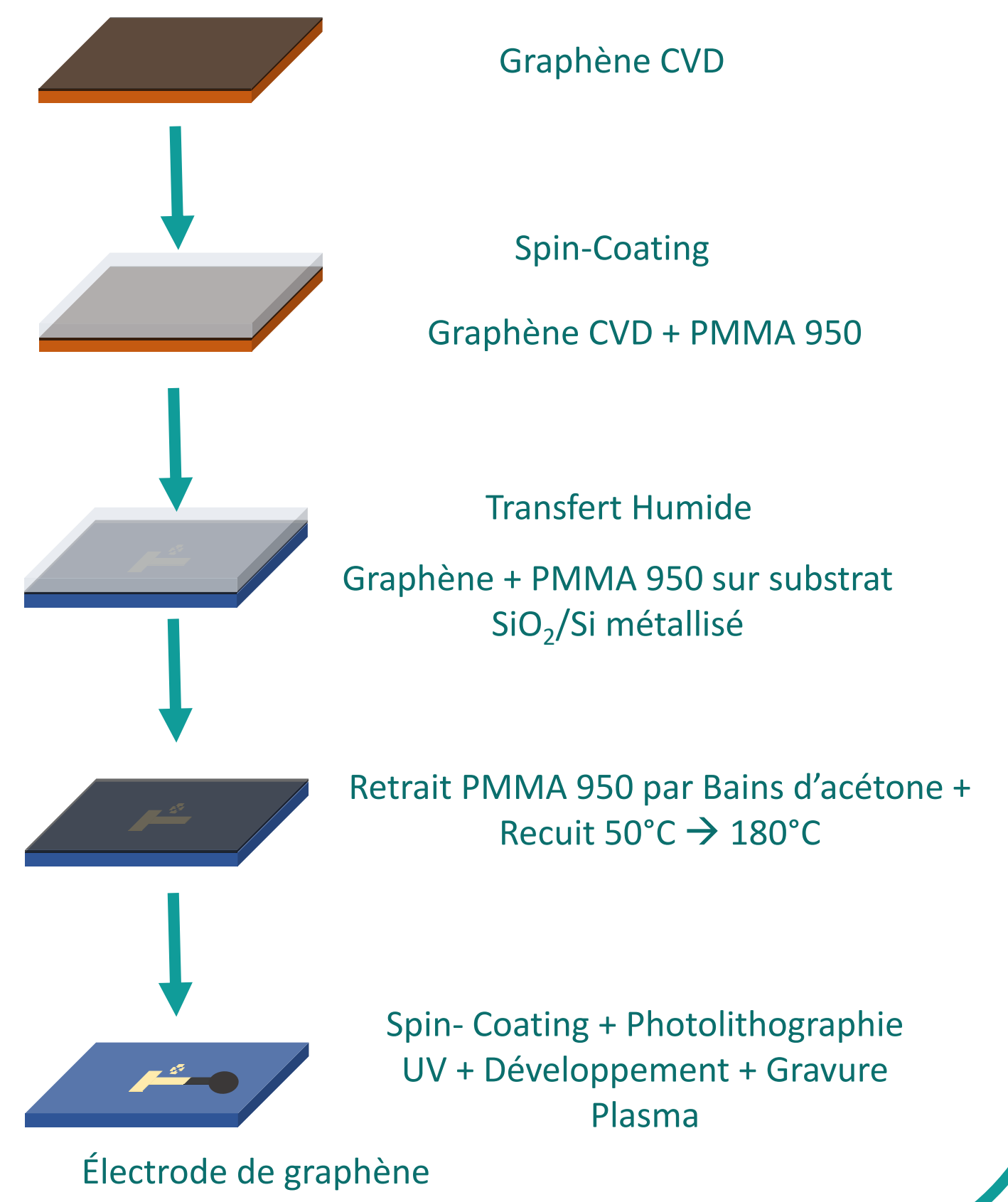
Avantages

Possibilité de produire de grandes surfaces de graphène, contrôlabilité ...

Inconvénients

Nécessité ; d'étapes de transferts à un autre substrat du fait de la conductivité du Cu, d'exfoliations ...

Fabrication des électrodes

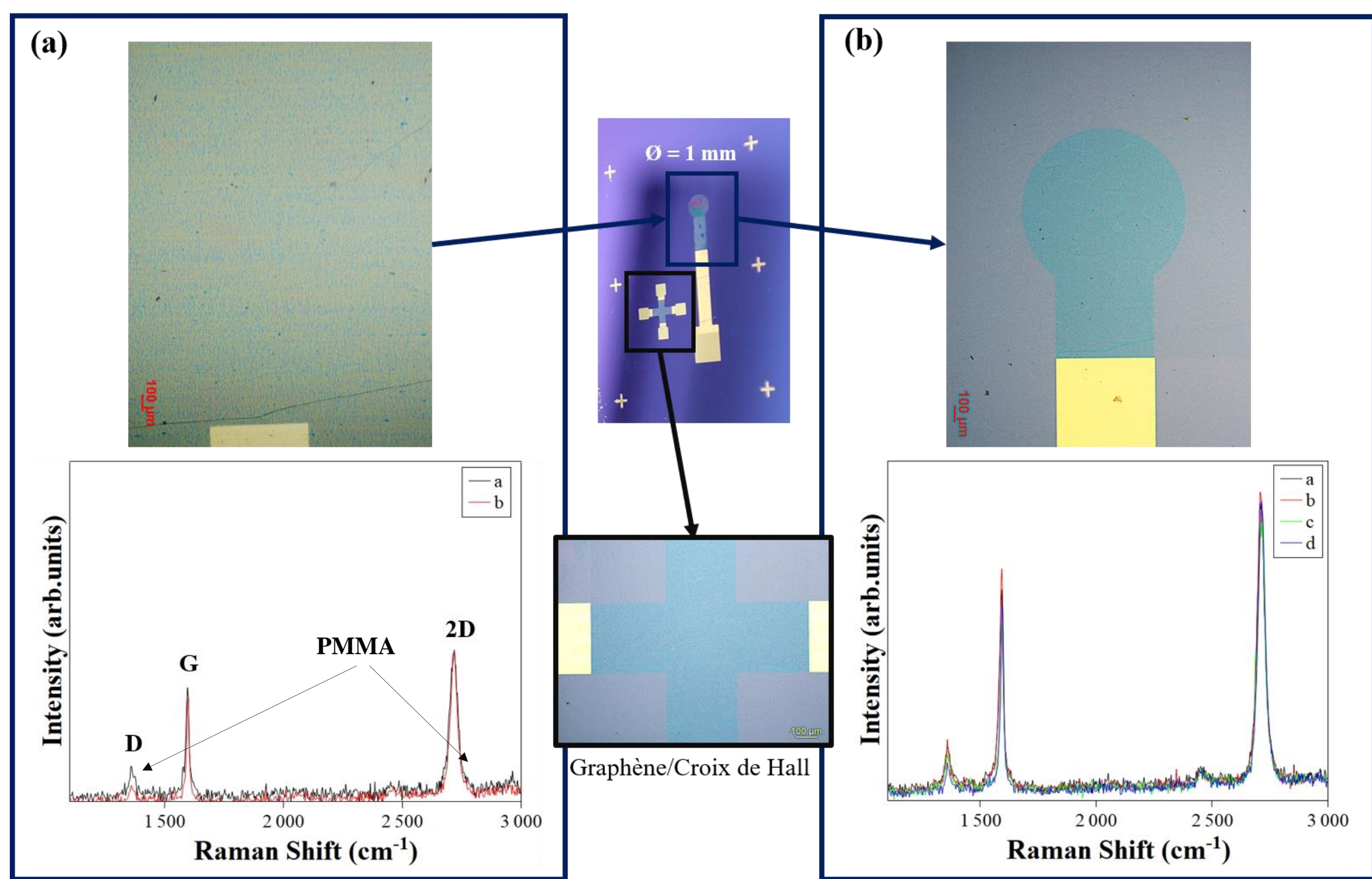


Caractérisations

Suivi régulier à chaque étape de fabrication, contrôle :

- qualité surface électrode de graphène,
- performances électriques à la fin des processus de fabrication.

- Spectroscopie Raman (laser 473 nm).
- Microscopie Optique.
- Testeur sous pointe (croix de Hall).



Électrode de graphène CVD après transfert humide, avec PMMA (a) et après photolithographie (b)

→ Etat de surface « propre ».

Pics caractéristiques du graphène plus intenses après processus :

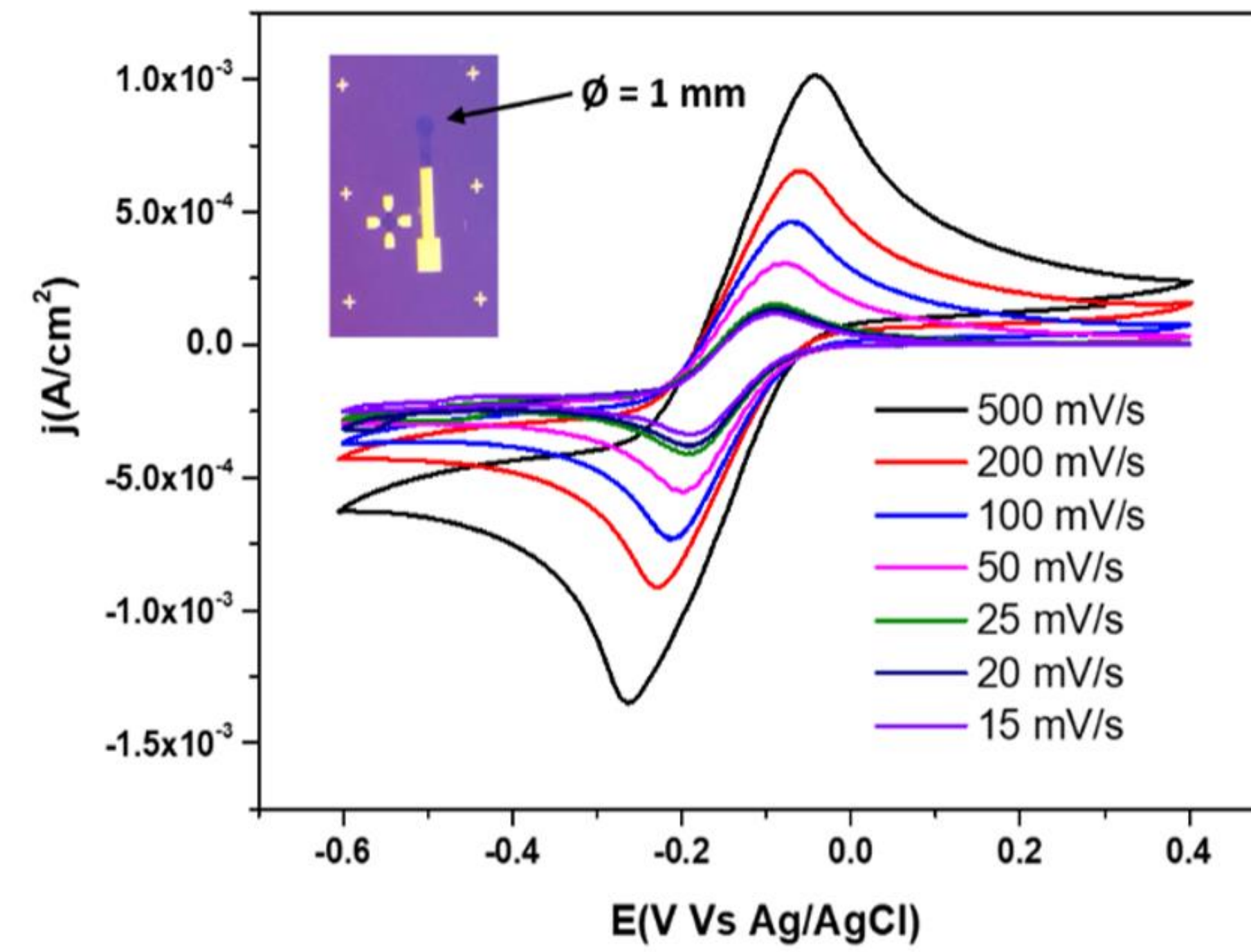
- G ~1580 cm⁻¹
- 2D ~2700 cm⁻¹
- D ~1350 cm⁻¹

→ Validation transfert humide et photolithographie.

→ Moins de défauts et de contaminants.

Résultats

Les caractérisations valident la qualité des électrodes, ouvrant la voie à l'analyse des performances électrochimiques.



Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage, dans une solution aqueuse de chlorure d'hexaaminé ruthénium (III)⁴.

$\Delta E_p \rightarrow$ Constant.
 $\rightarrow \sim 100$ mV.

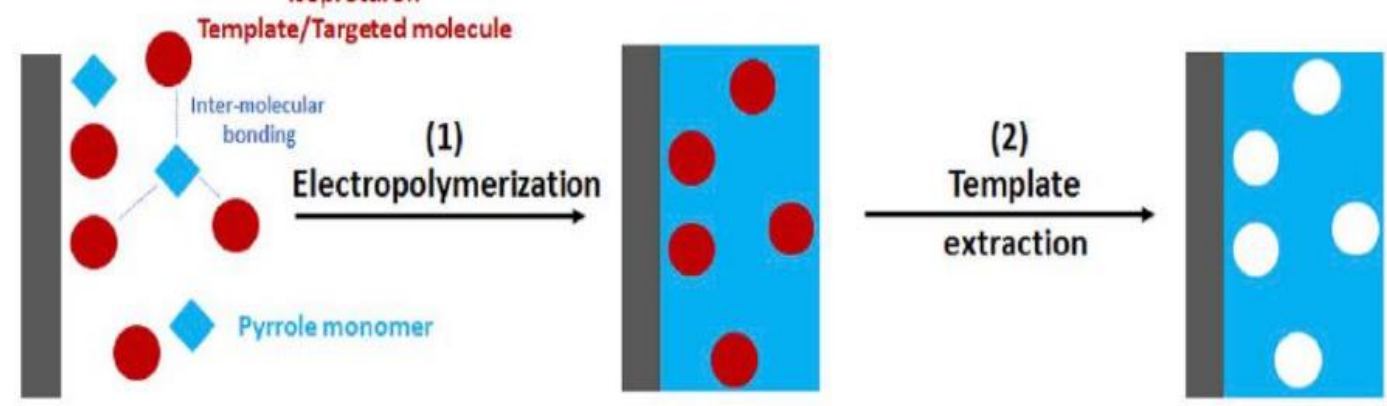
- Réponse réversible.
- Bonne cinétique de transfert de charge.
- Reproductibilité.

Les voltampérogrammes cycliques montrent un comportement électrochimique stable, confirmant la pertinence des électrodes pour des études plus approfondies de fonctionnalisation par MIP.

Fonctionnalisation des électrodes par MIP

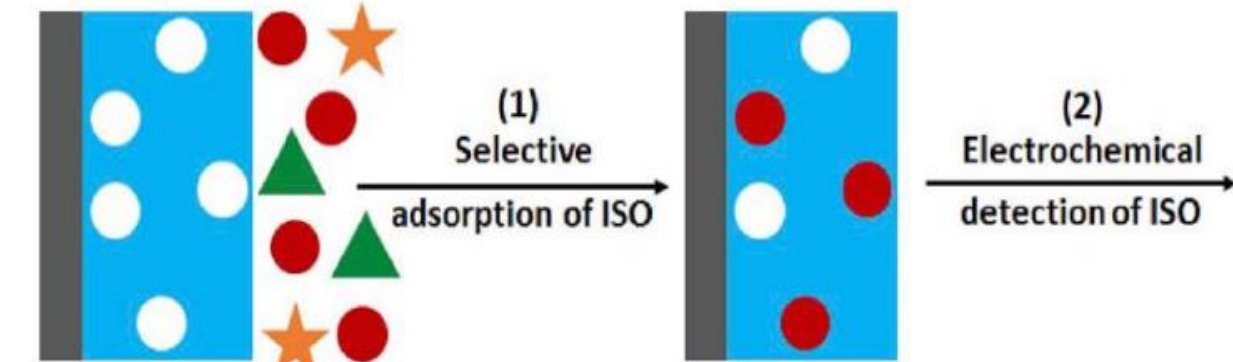
VC → Étude en temps réel de l'efficacité de la fonctionnalisation du MIP (suivant interactions électrochimiques entre le MIP et molécule cible).

Synthèse du MIP



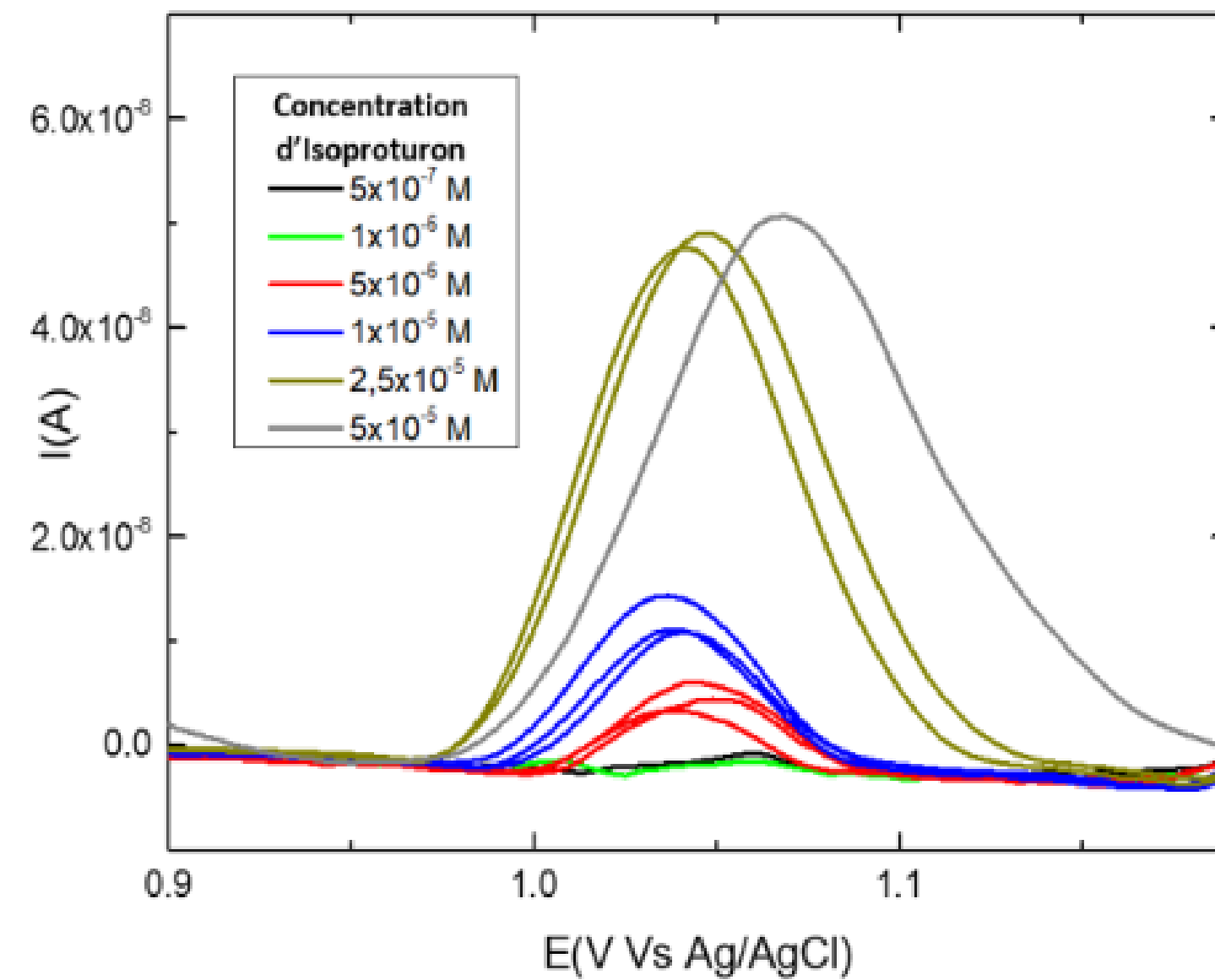
- 1 - Electropolymerisation du pyrrole → capture des molécules isoproturon⁵.
- 2 - Extraction de l'isoproturon.

Procédure électro-analytique



- 1 - Incubation en présence d'isoproturon.
- 2 - Détection du polluant.

Détection pour différentes concentrations d'Isoproturon obtenus par voltamétrie d'impulsion à onde carrée (SWV) :



Pic d'oxydation à 1,0 V < E < 1,1 V⁶
Aux faibles concentrations → quasi-absence de pics → Cohérence des détections.

→ Application de potentiels anodiques à l'électrode :
- provoque l'oxydation de l'isoproturon.

→ Impulsions carrées :
- amplifient le signal de courant.
- extraient la signature de la molécule cible.

Conclusions et perspectives

Nos capteurs à base de graphène, synthétisés par CVD sur cuivre, révèlent un potentiel significatif pour la détection de micropolluants en milieu aqueux, notamment l'isoproturon. La qualité des films de graphène a été validée par des caractérisations approfondies. Les perspectives de notre recherche englobent l'optimisation des procédés pour améliorer la sensibilité et la sélectivité, l'exploration de la détection d'autres contaminants comme l'anthracène, ainsi que l'évaluation d'applications dans la surveillance proactive des eaux, contribuant ainsi à la protection de l'environnement.

Remerciements

Ce travail a été soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR MIGRASENS - ANR-20-CE04-0011). Les étapes technologiques ont été réalisées à la Centrale de Technologie en Micro et Nanoélectronique (CTM).

Références :

- [1] Directive 2013/64/UE, 2013 (JO L 353 du 28.12.2013, p. 8)
- [2] <https://perso.ens-lyon.fr/mathieu.berdous/Ressources/LC/Ressources/electrochimie.pdf>
- [3] <https://www.ossila.com/pages/what-is-a-redox-reaction>

[4] Pain, Y. (2024). Fonctionnalisation de graphène CVD et graphène épitéxié sur SiC par des polymères à empreintes moléculaires : étude de la détection électrochimique de micropolluants en milieu aqueux. Thèse de doctorat.

[5] Sadriu et al. (2020). Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water, Talanta.

[6] Y. Pain, A. A. Taleb, A. Bensebaa, J. Nicolle, C. Coillot, M. Vayer, J.-M. Decams, V. Astié, S. Contreras, C. Vautrin-UI, Soumis à Carbon