

**Titre de la thèse : Conception de microcapteurs à base de nanocarbones décorés par des nanoparticules métalliques pour la détection sélective de polluants soufrés (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S)**

Directeur de thèse : **Christelle Varenne** Co-encadrant : **Amadou Ndiaye**

Axe : PHOTON (Équipe : Système Capteurs Chimiques (SCC))

Courriel et téléphone : [christelle.varenne@uca.fr](mailto:christelle.varenne@uca.fr) 0473407246

**Résumé**

Depuis quelques années, le contrôle et la surveillance de la qualité de l'air revêt un caractère particulier pour les pouvoirs publics aux vues du nombre de décès causés par la pollution [1]. Dans ce contexte, le développement de capteur de gaz innovant, basse consommation, robuste, fiable et miniature reste une priorité pour la recherche. Identifié comme gaz toxiques, le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) et le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), en cas de fortes inhalations, peuvent occasionner des dégâts (une perte de connaissance ~500 ppm et mortelle très rapidement si > 1000 ppm pour H<sub>2</sub>S) [2]. De ce fait, les valeurs d'exposition recommandées (VME : Valeur moyenne d'exposition et VLE : Valeur limite d'exposition) pour ces gaz sont très faibles (VME : 5 ppm/8h et VLE: 10 ppm/15min pour H<sub>2</sub>S ; VME : 2 ppm/8h et VLE: 5 ppm/15min pour SO<sub>2</sub>) ce qui impose un suivi pour la sécurité et la santé en milieu domestique et industriel [3]. Dans la recherche de solutions innovantes, il a été démontré que les capteurs de gaz à base de matériaux nanocarbone de types graphène ou nanotubes de carbone (NTC) présentent des performances capteurs prometteuses mais ils souffrent d'un problème de stabilité à long terme et d'un manque de sélectivité.

Le sujet proposé se focalise sur l'élaboration de matériaux sensibles destinés à la détection sélective de H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>, polluants présents en quantité non négligeable en air intérieure et extérieure. Les matériaux choisis possèdent une grande surface spécifique (théoriquement jusqu'à 2600 m<sup>2</sup>/g pour le graphène [4]) et des propriétés électriques qui en font de bons candidats dans le domaine des capteurs de gaz [5]. Récemment, la littérature a mis en évidence que la fonctionnalisation chimique ou décoration métallique [6], améliorerait le temps de réponse et le seuil de détection des capteurs à base nanocarbone.

Pour la conception de ces capteurs, l'équipe SCC se base sur son expertise dans le domaine [7-8] et propose une nouvelle approche basée sur la fonctionnalisation non covalente du graphène et des NTC par des métaux comme l'or (Au), le cuivre (Cu) ou le platine (Pt). Les métaux sont choisis en fonction de leur affinité avec le H<sub>2</sub>S ou le SO<sub>2</sub>, et les matrices carbonées seront spécifiquement décorés par voie physique (évaporation thermique) ou chimique (réduction d'ions métalliques par chimie douce). Le choix d'un métal ayant une affinité particulière avec le gaz en question ainsi que les variables d'ajustement que sont le taux de décoration, la chimie de surface, la méthodologie de décoration nous permettent de bien cibler la sélectivité.

Les matériaux hybrides élaborés par décoration métallique et les structures capteur seront aussi caractérisés par MEB, MET, spectroscopie Raman, ATG, par caractérisation électrique. Un banc de test spécifique dédié aux tests sous gaz pour l'étude et l'évaluation des performances capteurs devra être conçu. Il sera aussi envisagé de valider les performances en conditions réelles grâce à la multinationale (ENVEA [9]). La société SILSEF, partenaire du projet ANR CAPTAIN, pourra micro-structurer les couches métalliques pour améliorer leurs propriétés de détection (hydrophobicité, sélectivité)

**Références :**

- [1] : A. Prüss-Ustün, J. Wolf, C. Corvalán, R. Bos, M. Neira, Preventing disease through healthy environments, World Health Organization 2016.
- [2] : <https://travail-emploi.gouv.fr/sante-au-travail/prevention-des-risques-pour-la-sante-au-travail/autres-dangers-et-risques/article/hydrogene-sulfure>
- [3] : Sulfure d'hydrogène, Fiche toxicologique n° 32, INRS ([http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_32](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_32))
- [4] : F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, et al., Science, 347(2015) 1246501.
- [5] : I.V. Zaporotkova, N.P. Borozhina, Y.N. Parkhomenko, L.V. Kozhitov, Modern Electronic Materials, 2(2016) 95-105.
- [6] : M. Meyyappan, Small, (2016) 2118-29.
- [7] : (a) A.L. Ndiaye, J. Brunet, C. Varenne, A. Pauly, The Journal of Physical Chemistry C 2018, 122, 21632-21643. (b) A.L. Ndiaye, C. Varenne, P. Bonnet, E. Petit, L. Spinelle, J. Brunet., Sensors and Actuators B: Chemical 2012, 162, 95-101. (c) J. Brunet, M. Dubois, A. Pauly, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, Sensors and Actuators B: Chemical 2012, 173, 659-667.
- [8] : Membre du réseau européen sur les nanomatériaux et les microcapteurs destinés au contrôle de la qualité de l'air (Action COST TD 1105 - EuNetAir).
- [9] : ANR PRCE « CAPTAIN » (2018-2022), LabHC (Saint Etienne), IP (Clermont Ferrand), SILSEF (Grenoble), ENVEA (Paris).