



Ecole Doctorale
Energie Matériaux Sciences de la Terre et de l'Univers

Formulaire de Demande de
bourse ou allocation 2013

Nom Directeur de thèse : VAUTRIN-UL Christine (recrutement Orléans 09/2011)

Nom du co-Directeur : BERTAGNA Valérie

Nom du co-encadrant : CAGNON Benoit (recrutement en 09/2004)

Unité : CNRS/INRA/ INSERM/EA n° + nom de l'unité

CNRS, Université d'Orléans, FRE 3520, CRMD Centre de Recherche sur la Matière Divisée

Equipe : Matériaux carbonés, énergie, environnement

Email du Directeur de thèse : christine.vautrin-ul@cnrs-orleans.fr

Titre de la thèse :

« Fonctionnalisation de carbones nanostructurés par greffage de sels de diazonium pour la détection de polluants émergents »

Contexte de la thèse :

La surveillance de la qualité des eaux est un enjeu majeur pour l'environnement et la santé et doit prendre en compte à la fois une exigence réglementaire de plus en plus forte pour les polluants les mieux identifiés mais aussi la grande diversité de polluants émergents provenant des sources anthropiques: médicaments, pesticides, métaux lourds, nanoparticules... C'est pourquoi les besoins en techniques d'analyses fiables, sensibles, sélectives et peu coûteuses est particulièrement d'actualité. Les méthodes d'analyses les plus sensibles actuellement sont réalisées en laboratoire avec un appareillage lourd et coûteux (spectrométrie de masse, spectrométrie d'absorption, etc.) et les temps impliqués entre les prélèvements et la mesure sont supérieurs à une journée. Les techniques d'analyses électrochimiques permettent de détecter des espèces présentes dans des échantillons à des concentrations très faibles (de l'ordre du ppt) ; elles sont faciles à mettre en oeuvre et ne nécessitent qu'un appareillage simple et portable et sont donc particulièrement adaptées à des contrôles sur site. Toutefois les capteurs électrochimiques développés actuellement concernent un nombre limité de polluants chimiques et ont le plus souvent une sélectivité réduite, les plus sensibles étant par ailleurs très souvent des électrodes à film de mercure qui sont difficilement intégrables dans une démarche de développement durable. A l'heure actuelle, les capteurs basés sur une détection électrochimique commercialisés manquent de sélectivité, de robustesse, ou de sensibilité.

Sujet :

Le projet de thèse proposé a pour but l'élaboration de capteurs électrochimiques pour la détection de polluants émergents basés sur des carbones nanostructurés fonctionnalisés. Les matériaux ainsi préparés, tireront profit de la conductivité électrique élevée et de la surface développée extrêmement

importante des carbones nanostructurés pour réaliser des capteurs ultra-sensibles, la sélectivité sera apportée à la fois par les groupements fonctionnels greffés et par la nanostructuration du carbone. Ce projet bénéficiera du soutien scientifique apporté par le laboratoire CRMD, reconnu pour ces compétences dans l'élaboration, la fonctionnalisation et la caractérisation de carbones nanostructurés et de l'expérience à la fois en électrochimie et dans le développement d'outils analytiques pour la détection d'éléments trace des directeurs de thèse. Le projet s'articulera autour de deux axes principaux qui sont l'élaboration du matériau carboné porteurs de sites complexants sélectifs des polluants ciblés et le développement de la méthode analytique.

(i) L'élaboration du matériau consistera à mettre au point la fonctionnalisation de carbones nanostructurés par des groupements complexant. L'approche envisagée pour la modification des carbones est le greffage par réduction chimique ou électrochimique de sels de diazonium. Un travail important de caractérisation des carbones fonctionnalisés devra être systématiquement mené afin de déterminer les porosités des carbones modifiés, leur taux de recouvrement par les groupements fonctionnels et la répartition des sites actifs au sein du matériau. Les caractérisations seront effectuées par analyse élémentaire, XPS, TPD, Infrarouge, adsorption physique de gaz CO₂ et N₂, titrage acidobasique, éventuellement TOF-SIMS.

(ii) Le développement de la méthode analytique, commencera avec l'étude de la sélectivité des carbones nanostructurés fonctionnalisés. La cinétique d'adsorption des polluants émergents ciblés sera appréhendée à l'aide des techniques électrochimiques notamment la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance complexe. Cette partie du travail de thèse doit permettre de combiner une approche fondamentale *via* les propriétés d'adsorption des matériaux d'électrodes et la compréhension de l'influence de la porosité du carbone substrat sur la sélectivité, avec une approche plus appliquée visant à optimiser les performances analytiques des capteurs.