

## CAPTEUR DE POLLUANTS À BASE DE GRAPHÈNE POUR L'ENVIRONNEMENT

### GRAPHENE BASED POLLUTANTS SENSORS FOR ENVIRONMENT

Etablissement **Université de Montpellier**

École doctorale **I2S - Information, Structures, Systèmes**

Spécialité **Physique**

Unité de recherche **L2C - Laboratoire Charles Coulomb**

Encadrement de la thèse **Christophe COILLOT**

Co-Directeur **Ahmad MEHDI**

Financement **du 01-10-2020 au 30-09-2023**

Concours pour un contrat doctoral

Début de la thèse le **1 octobre 2020**

Date limite de candidature **30 mai 2020**

### Mots clés

Graphène, Matériau fonctionnel, Capteur de gaz, Environnement, Détection électronique, Agro-écologie

### Profil et compétences recherchées - Profile and skills required

Le doctorant devra posséder une formation polyvalente lui permettant d'aborder les différentes facettes du projet de thèse : physique, bases en chimie, électronique & instrumentation.

Fort intérêt pour l'expérimentation, la conception et les problématiques environnementales est souhaité.

PhD candidate should own polyvalent skills: physic, chemistry, electronic and instrumentation.

Strong interest in experimentation, design and environmental problematics is needed.

### Description de la problématique de recherche - Project description

La qualité de l'eau, de l'air et les émissions de gaz à effet de serre sont des préoccupations sociétales majeures. Le graphène, matériau phare de la physique, a été très tôt identifié comme plateforme pour la détection chimique du fait d'une extrême sensibilité à différents gaz (Schedin(2007)). Cette propriété, liée à la contamination chimique du graphène (Dan(2008)), ouvre la voie à des capteurs ultra sensibles à condition de les fonctionnaliser.

Ainsi, la thèse concerne la faisabilité de capteurs à base de graphène dédiés à la détection des principaux gaz à effet de serre rencontrés en agriculture tels que le méthane et le protoxyde d'azote. Il s'agira, in fine, de disposer d'un instrument de terrain pour caractériser les émissions de parcelles agricoles afin de soutenir les recherches en agroécologie, notamment sur les parcelles agroforestières du projet RAMSES (<https://www.dp-asap.org/projets/projets-en-cours/ramses-ii>).

Le travail de thèse, polyvalent, s'articulera autour de trois composantes: la fonctionnalisation, les méthodes de détection et la contribution à la conception d'un environnement de test et de caractérisation.

La première piste envisagée pour la conception du matériau multifonctionnel sera l'immobilisation du graphène dans une matrice de silice poreuse. Les pores seront eux mêmes porteurs de ligands capables d'immobiliser des nanoparticules métalliques présentant une affinité avec les gaz d'intérêt. La couche de graphène fonctionnalisée ainsi obtenue servira de brique élémentaire à l'élaboration de GraFET (transistor à effet de champ à base de graphène (Novoselov(2007))).

L'étude des méthodes de détection, s'appuiera sur un travail de modélisation de la résolution du capteur. Le capteur, qui sera le GraFET fonctionnalisé, sera mis en oeuvre dans différents contextes de mesure (conductométrie, asservissement, mesure de Hall ou encore voltammétrie cyclique (Nathanael(2020))) dans le but de comparer les performances réelles, en terme de résolution, d'une part entre les méthodes expérimentales et d'autres part avec les modèles. La comparaison portera sur la résolution ultime du capteur et sa sélectivité. Ce point nécessitera en parallèle la mise au point d'un banc de test sous gaz.

Air quality, water quality and greenhouse gases emissions are majors societal concerns.

Graphene has early been recognized as a potential material platform for gas detection due to its extreme sensitivity (Schedin(2007)). This property, induced by a chemical contamination of graphene (Dan(2008)), opens the way to highly sensitive sensors provided they are functionalized.

Thus, the thesis will concern the feasibility of graphene based sensors dedicated to main greenhouse gases met in agriculture, namely methane and nitrous oxide. The final objective being to design an instrument able to monitor these gases in agricultural parcel to sustain agroecology researches (especially in the context of the RAMSES project: <https://www.dp-asap.org/projets/projets-en-cours/ramses-ii>).

The PhD work, polyvalent, will be led in three directions: graphene functionalization, electronic detection and contribution to the bench test

First direction will concern the material design consisting in a graphene layer immobilized into a porous silica matrix which will welcome metallic nanoparticles of interest. The so functionalized graphene will be implemented in a GraFET (graphene Field Effect Transistor (Novoselov(2007))).

Secondly different electronic conditioning will be studied : conductometric, feedback strategies, Hall measurement or voltammetry (Nathanael(2020)). Their comparisons will take advantage of analytic sensor modelling in terms of achievable resolution.

The last point will concern the contribution to the design of the gas bench test, implementation and use to characterize the sensors.

## Thématique / Domaine / Contexte

---

Physique & chimie pour l'environnement

Capteur

Les émissions de gaz à effet de serre (GES) liées aux activités anthropiques doivent être réduites de 40% à l'horizon 2030 pour rester en deçà des scénarii d'un réchauffement climatique hors de contrôle (Lenton(2020)). Les pratiques agricoles sont responsables (en France) de près de 20% des émissions de GES. L'objectif de réduction des GES sera hors d'atteinte si nous ne revoyons pas nos modes de productions agricoles. Parmi les pratiques porteuses de solutions, on peut mentionner l'agroécologie avec de nombreuses équipes montpelliéraines impliquées dans des parcelles expérimentales (Seghieri & Harmand(2018), Roupsard(2020)). Pour être généralisées, ces pratiques agricoles nécessitent une qualification complète de leur bilan carbone. Ce besoin est actuellement pourvu par une instrumentation lourde et onéreuse qui limite son usage. L'ambition du projet est d'explorer la solution graphène pour qu'advienne une instrumentation de terrain performante et accessible.

## Objectifs

---

Sur le plan du graphène, il s'agira d'amener ce matériau vers des applications sociétales de type capteur. L'objectif à plus longue portée étant, in fine, de disposer d'un instrument de terrain pour caractériser les émissions de parcelles agricoles afin de soutenir les recherches en agroécologie.

## Méthode

---

Elaboration de transistor à effet de champ à base de graphène CVD & caractérisation au laboratoire (spectroscopie Raman, magnéto-transport) et au service commun de l'UM pour la microscopie électronique.

Conception de motifs capteurs en salle blanche (croix de Hall, Corbino, etc.).

Contribution au conditionnement électronique du capteur (mesure conductométrique, asservissement & mesures de Hall).

Mise en oeuvre du confinement du graphène dans une matrice de silice & greffage par nanoparticules métalliques.

De façon alternative la fonctionnalisation par poudre de polymère à empreinte moléculaire pourra être envisagée.

Conception et pilotage d'un banc de caractérisation sous gaz (collaboration avec le CEA Saclay)

Comparaison des rapports signal à bruit des différents modes de détection et détermination de la résolution ultime.

## Résultats attendus - Expected results

---

Une contribution à la conception d'un banc de caractérisation sous gaz.

Démonstration de la faisabilité articulées autour de 2 étapes :

1/ fonctionnalisation du graphène visant à ne pas altérer ses propriétés intrinsèques

2/ détection sélective de polluants atmosphériques, de préférence les gaz à effet de serre pertinents pour l'agriculture : méthane et protoxyde d'azote.

Quantification des performances de mesure (résolution) en condition de laboratoire.

Mise au point d'un instrument portable pour des mesures in natura.

## Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

---

Co-encadrement avec P. Landois (L2C) et N. Brun (ICG). Réunions légères hebdomadaires et présentation annuelle d'avancement au sein de l'équipe.

## Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

---

Le projet est actuellement financé par un soutien du Labex NUMEV et de la SATT AxLR complété par un financement propre L2C. Ces financements ont permis d'équiper un banc de test et d'obtenir des résultats expérimentaux préliminaires : fabrication de GraFET, premiers essais de fonctionnalisation, mise au point de conditionnement électronique & comportement sous gaz. L'état actuel de financement du projet a permis d'équiper un banc de test et nous permettra de poursuivre sereinement les travaux. Des demandes de financement seront renouvelées pour avoir un financement d'appoint pour accompagner la thèse.

## Collaborations envisagées

---

CEA Saclay (banc de test sous gaz & inter-comparaison avec des nanotubes de carbone)

IRD & CIRAD (mesures en parcelle agro-écologique et inter-calibration instrumentale)

ANNEALSYS (synthèse de graphène par CVD): PME montpelliéraine qui s'inscrit dans une collaboration ancienne avec le L2C

## Références bibliographiques

---

Dan et al., Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors, Nanoletters, vol. 9, 2009

Lenton et al, Climate tipping points - too risky to bet against, Nature, Vol 575, 2019.

Nathanael et al. Nanomaterials for Sustainable Energy and Environmental Remediation, Materials Today, Ed. Elsevier, 2020.

Novoselov et al., Electronic properties of graphene, Phys. Stat. Sol. (b) 244, 2007.

Roupsard et al., How far does the tree affect the crop in agroforestry ? New spatial analysis methods in a Faidherbia parkland, Agriculture Ecosystems & Environment, 2020.

Schedin et al., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, Nature Materials, vol. 652, 2007.

Seghieri & Harmand, Agroforesterie et services écosystémiques en zone tropicale. Recherche de compromis entre les services d'approvisionnement et les autres services écosystémiques fournis par les systèmes agroforestiers tropicaux. éd. Quae, 2018.

## Complément sur le sujet

---

<https://coulomb.umontpellier.fr/-Capteurs-pour-l-environnement-> (<https://coulomb.umontpellier.fr/-Capteurs-pour-l-environnement->)

Dernière mise à jour le 22 avril 2020