

# An original carbon based composite electrode for the detection of a nitrophenol pollutant

-

## Fabrication d'une électrode composite carbonée originale pour la détection du para-nitrophénol en milieu aqueux.

**Katia FAJERWERG**

Laboratoire de Chimie de Coordination - Toulouse

Maxime Puyo, Myrtil Kahn, Alix Sournia Saquet, Jérôme Launay, David Mesguish, **Pierre Fau**

## Les composés nitro-aromatiques : un enjeu sociétal

Bioaccumulation et bioamplification des composés xénobiotiques  
dans les écosystèmes aquatiques et terrestres



Nitro-aromatiques : nitrobenzènes, mono-, di-nitrophénols  
Composés fortement cancérigènes



### p-Nitrophénol (4-NP)

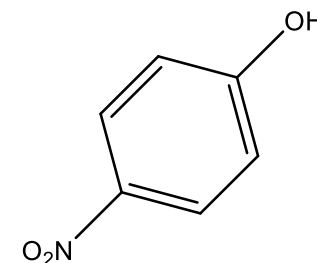
**Polluant modèle** (parathion), soluble dans l'eau ( $12,4 \text{ g.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ )

**Métabolite du paracétamol**

*E. Moctezuma et al., Journal of Hazardous Materials, 2012, 243, 130-138*

**Métabolite des pesticides (méthyl parathion)**

*D. Misra et al., Soil Biology and Biochemistry, 1992, 24 (10), 1035-1042*



## Détection du 4-NP : quelles méthodes analytiques ?

### Méthodes “conventionnelles”

- HPLC
- Luminescence
- Fluorescence
- Electrophorèse capillaire
- Spectrométrie UV- Visible



### Inconvénients

Coûteuses  
Procédures lourdes  
Utilisation de nombreux réactifs  
Etc.

### Méthodes électrochimiques : méthodes alternatives

Faible consommation d'É, sensibles, temps courts d'analyse, mesures en temps réel, miniaturisation, *in situ*.

### Amélioration des performances analytiques

➤ Limite de détection et de quantification (LOD/LOQ)

➤ Sélectivité



Modification de surface d'électrodes

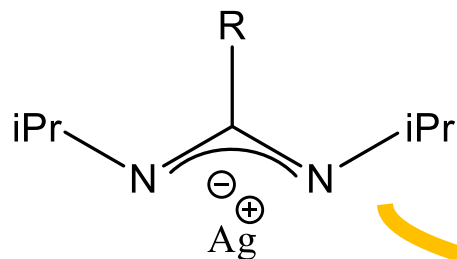
Q. Yang et al., *Chromatographia*, **2013**, 76, 1641-1647

L.Q. Luo et al., *Sensors and Actuators B*, **2008**, 135, 61-65

S. Gosh, *Tetrahedron Letters*, **2015**, 56, 6738-6741

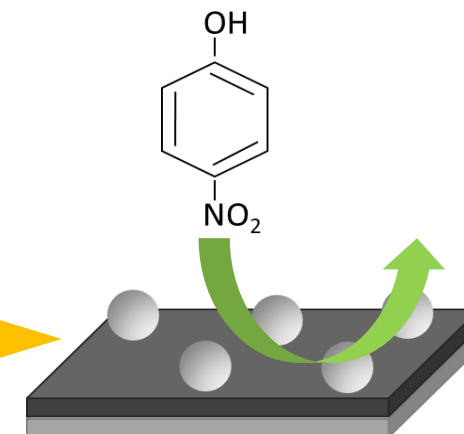
F. Merlin Melatagua Tchieno et al., *Reviews in Analytical Chemistry*, **2018**

## Fabrication pas à pas d'un dispositif analytique pour la détection électrochimique du 4-NP en milieu aqueux

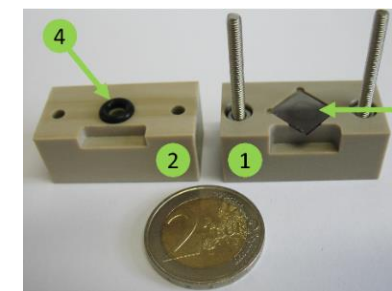


Précurseur métal organique  
d'argent

**Maîtrise des étapes et paramètres**



**De la molécule au dispositif**

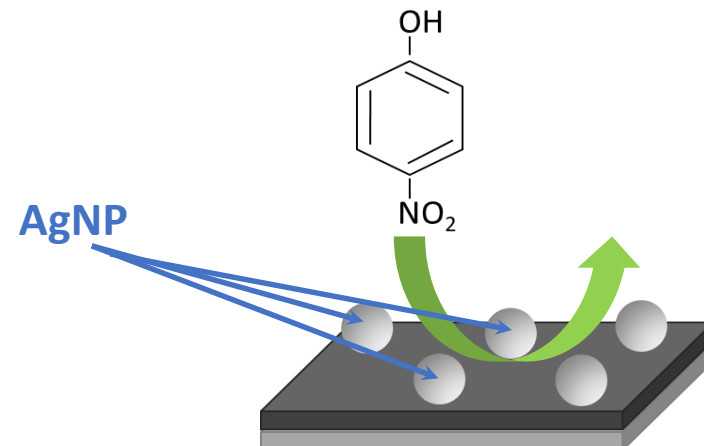


Cellule  
électrochimique

## Fabrication pas à pas d'un dispositif analytique pour la détection électrochimique du 4-NP en milieu aqueux

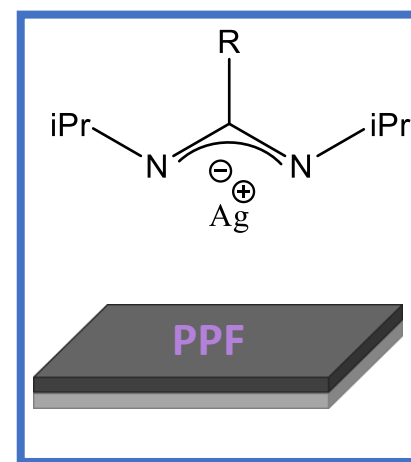
### Pourquoi ?

- Electrode carbonée (substrat carboné PPF)
- Nanoparticules d'Ag (AgNP)
- Précurseur métal-organique d'argent (I) pour les AgNP



### Briques de départ

- Complexe métal-organique d'argent
- Substrats carbonés (PPF)  
« *Pyrolyzed Polymer Film* »

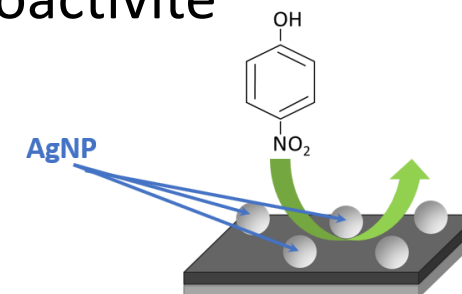


## Pourquoi une électrode carbonée (substrat carboné)

**Electrochimie :** Substrat inerte chimiquement – large domaine d'électroactivité

### PPF « *Pyrolyzed Polymer Film* » : film carboné

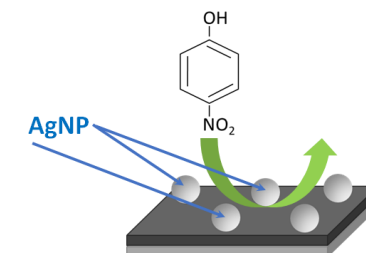
- Préparé par **pyrolyse** d'une résine photosensible
  - Surface **extrêmement régulière** (rugosité inférieure à 1 nm) et répétable (**sans polissage**).
  - Matériau carboné en **couche mince**
- Intermédiaire entre électrode massive de carbone vitreux et miniaturisé
- **Comportement électrochimique similaire au carbone vitreux**



## Pourquoi les nanoparticules (NP)?

Améliorer les performances des capteurs : surface élevée, propriétés catalytiques, chimie de surface ...

➡ Augmenter le transport de matière : (électro)-catalyse



## Pourquoi des nanoparticules d'Ag (AgNP) ?

- Propriétés optiques (plasmoniques) et **catalytiques**
  - Nanoparticules en suspension** : catalyse de la réduction du 4-NP par  $\text{NaBH}_4$
- Propriétés **électrocatalytiques** pour la détection du 4-NP
  - Rarement utilisées** : le plus souvent : **nanoparticules** de Au, Cu<sup>[4]</sup> ..

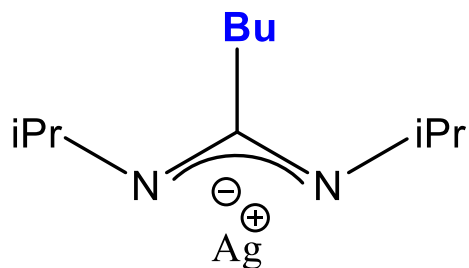
	Limite de détection (nmol.L <sup>-1</sup> )
AgNP-PANI/GCE <sup>[1]</sup>	52
AgNP/GCE <sup>[2]</sup>	15
AgNP/GO/GCE <sup>[3]</sup>	1,2

M. Erol et al., *JACS Communications*, **2009**, 131, 7480 ; P. Zhao et al., *Coordination Chemistry Reviews*, **2015**, 287, 114

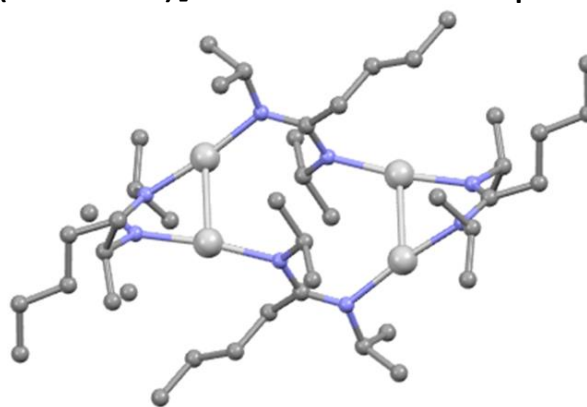
[1] C. Zhang et al., *Sens. actuators, B, Chem.*, **2017**, 252, 616 ; [2] C. Karuppiyah et al., *J. solid state electrochem.*, **2014**, 18 (7), 1847 ; [3] N.I. Ikhsan et al., *Electrochim. Acta*, **2016**, 192, 392 ; [4] K. Barman et al., *Electroanalysis*, **2017**, 29 (12), 2780



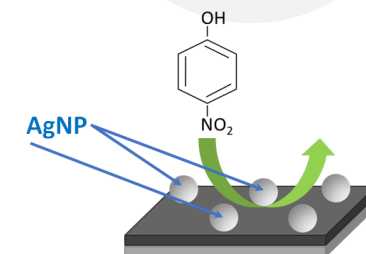
## Pourquoi un précurseur métal-organique pour les AgNP?



Structure des RX  
[Ag(**Bu**-amd)] : **tétramère** uniquement



Tétramère  
[Ag<sub>4</sub>(Me-amd)<sub>4</sub>]

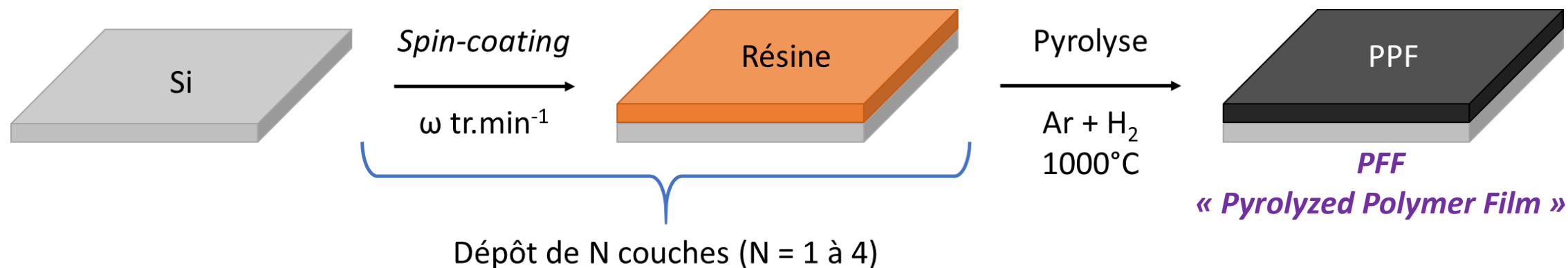


## Ag NP : taille et forme contrôlées à partir de précurseurs amidinates

- Sous-produits issus de la décomposition du précurseur : connus - pas d'impuretés



## PPF déposé en salle blanche sur un substrat de silicium désoxydé



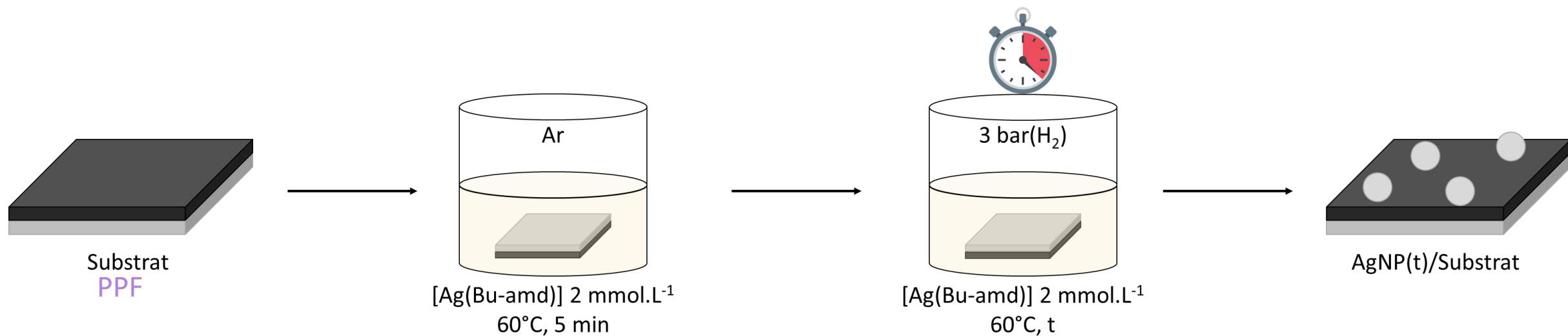
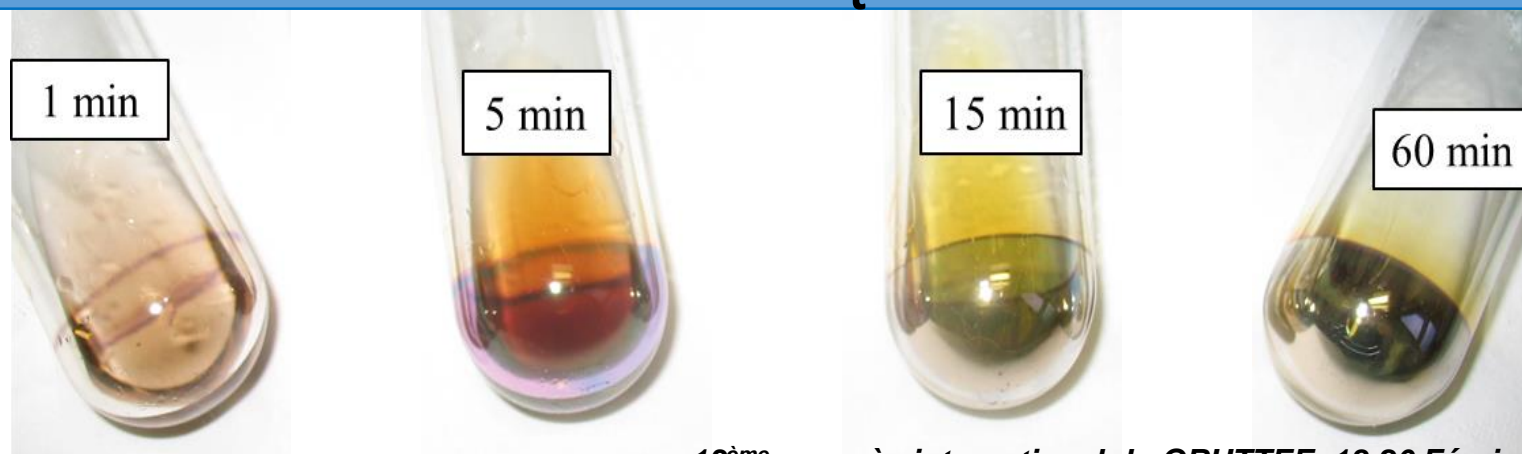
PPF : matériau **carboné amorphe** reproductible (DRX, Raman)

### Modulation de l'épaisseur H

- Nombre de couches N
  - Vitesse de rotation  $\omega$
- } H : de **0,22 ( $\pm$  0,01)  $\mu\text{m}$  à 1,76 ( $\pm$  0,02)  $\mu\text{m}$  : épaisseur modulable**

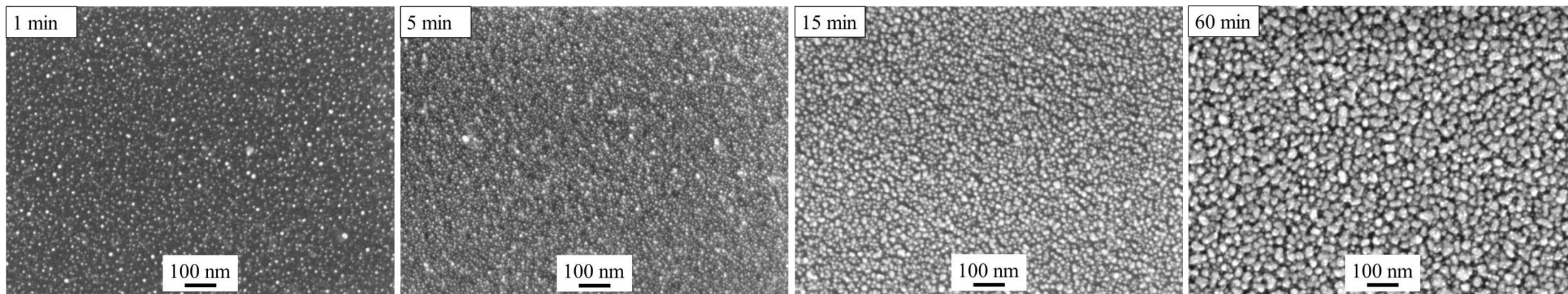
**Traitement plasma** : modification chimique de surface avec **hydrophobicité modulable**

## Décomposition du précurseur métal organique d'Ag en voie liquide

Protocole de dépôt des AgNP **t = 1, 5, 15 ou 60 min**

## Dépôts AgNP sur substrat PPF : électrode carbonée composite

(MEB Haute résolution)



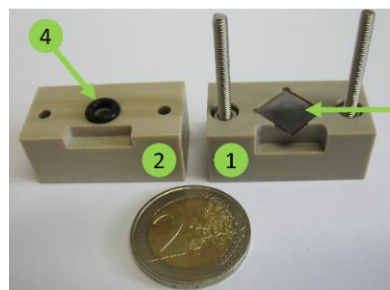
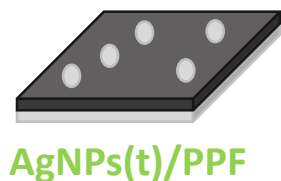
Nanoparticules de 6-7 nm

Nanoparticules de 6-7 nm  
Agrégats de 14x10 nm

Nanoparticules de 6-7 nm  
Agrégats de 19x14 nm  
et de 35x20 nm

## Influence de t sur la morphologie des AgNP et le recouvrement de PPF

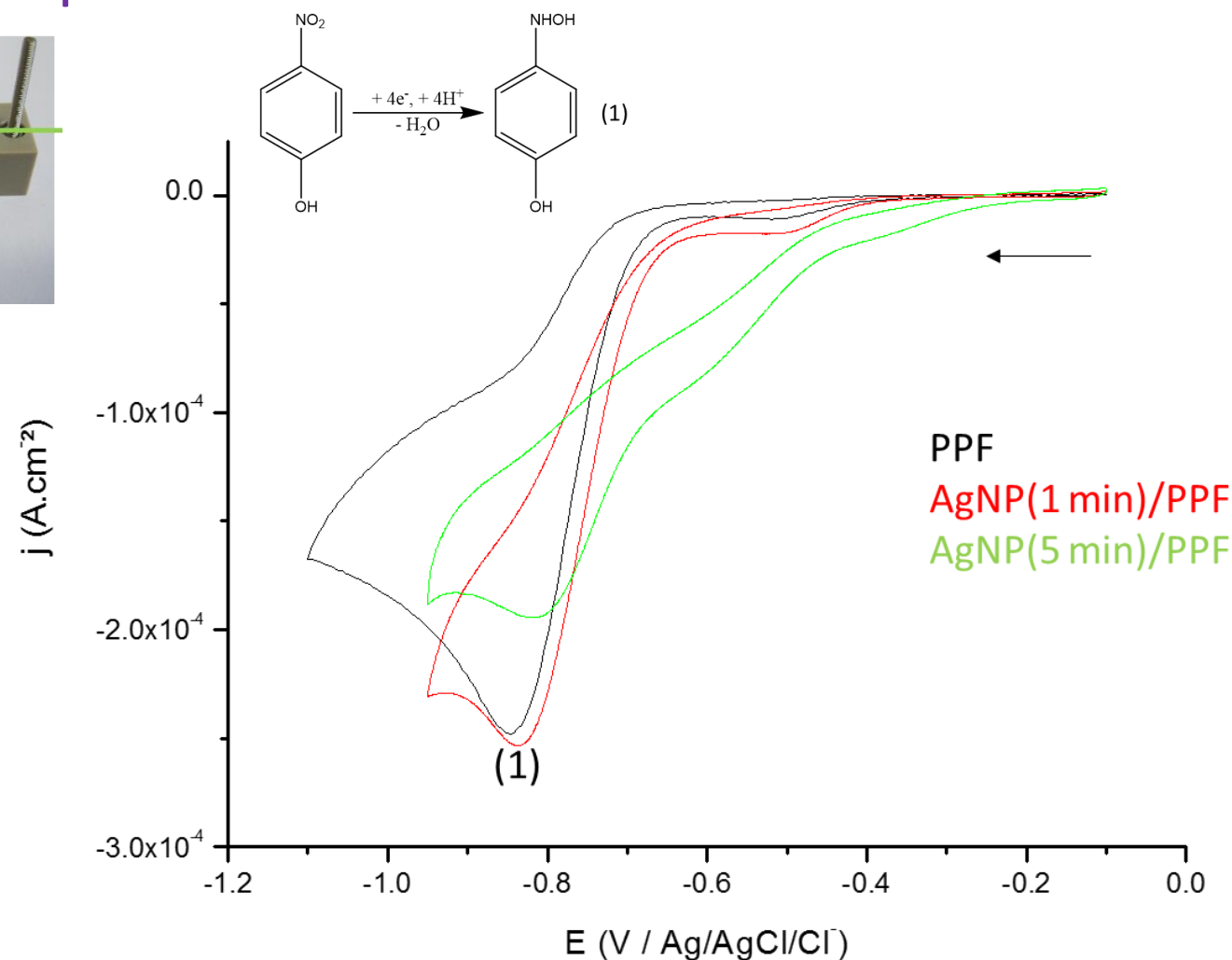
## Electro-réduction irréversible du p-nitrophénol ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )



- Intensité importante

**Temps courts ( $t = 1, 5 \text{ min}$ )**

- Diminution de  $j_{p(1)}$   
 $j_{p(t=0 \text{ min})} > j_{p(t=1 \text{ min})} > j_{p(t=5 \text{ min})}$
- Pas d'effet sur  $E_{p(1)}$

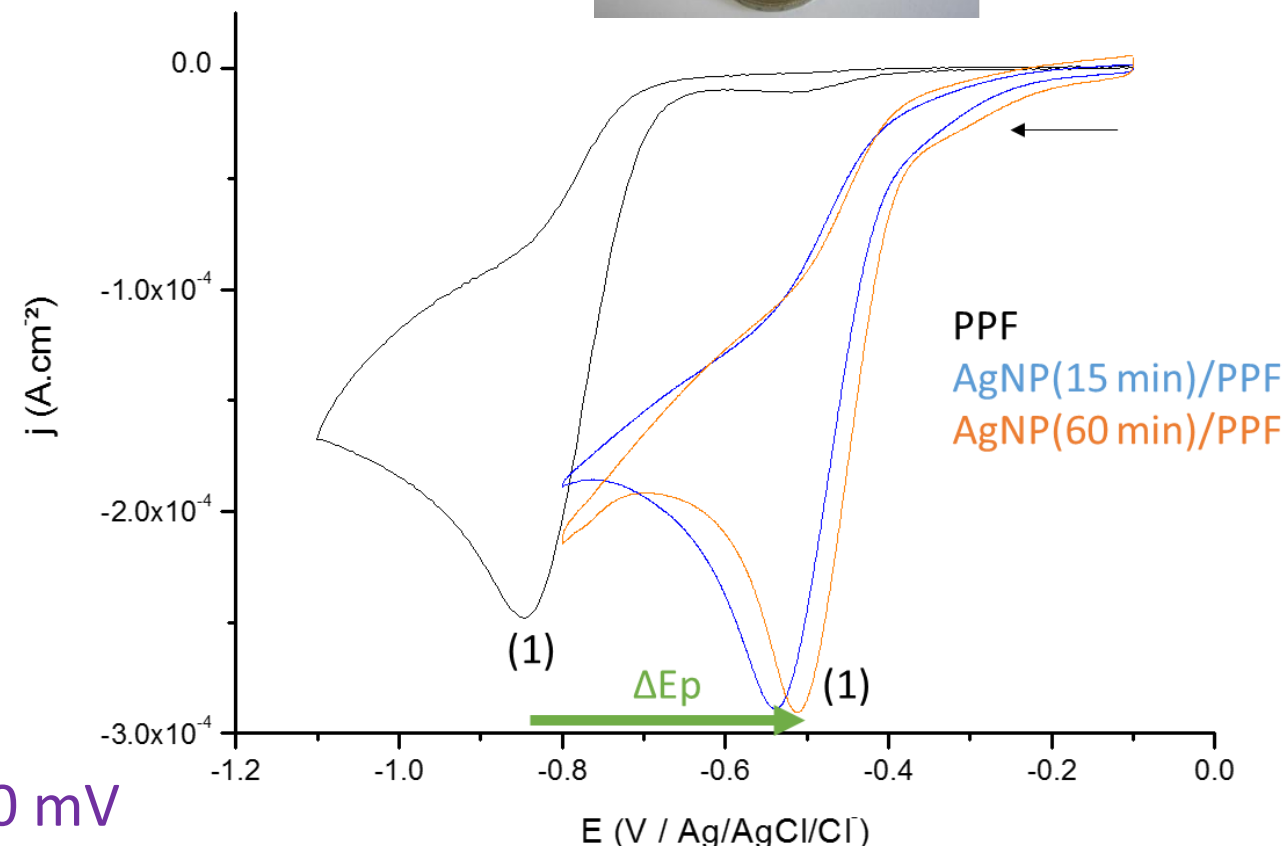
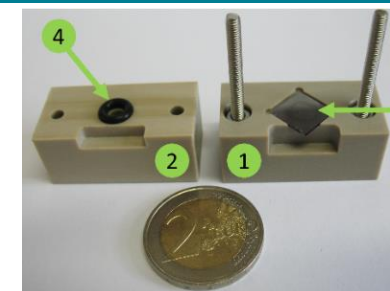
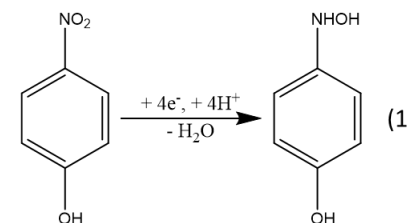




### Temps longs ( $t = 15, 60 \text{ min}$ )

- $j_{p(1)}$  de l'ordre de  $j_{p(1)}(t = 0 \text{ min})$
- **Décalage du pic (1) :  $\Delta E_p = 310 \text{ mV}$**

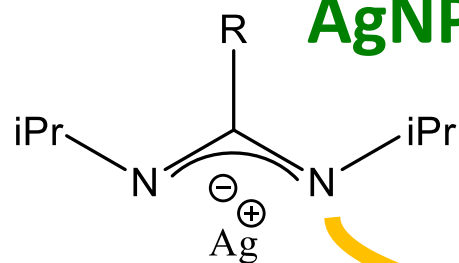
	$E_{p(1)}$ (V vs. Ag/AgCl/Cl <sup>-</sup> )	$\Delta E_p$ (mV)	$j_{p(1)}$ (A.cm <sup>-2</sup> )
PPF	-0,82	0	$-16,8 \cdot 10^{-5}$
AgNP(15 min)/PPF	-0,51	310	$-18,8 \cdot 10^{-5}$
AgNP(60 min)/PPF	-0,51	310	$-17,2 \cdot 10^{-5}$



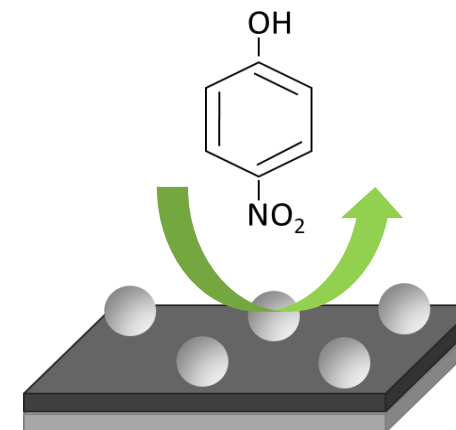
Effet électrocatalytique remarquable  $\Delta E_p = 310 \text{ mV}$

Corrélation : morphologie des nanoparticules et propriétés électrochimiques

## Fabrication pas à pas d'électrodes composites carbonées originales AgNPs(t)/PPF : détection du 4-NP en milieux aqueux



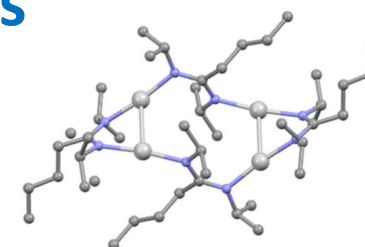
Maîtrise des étapes et paramètres



## La chimie organométallique : chimie pleine de ressources

- ♦ [Ag(Bu-amd)] précurseur d'argent : synthèse reproductible
- ♦ Décomposition en voie liquide / temps d'hydrogénolyse :

Méthode facile et reproductible pour moduler et contrôler les propriétés des AgNP/PPF



## Modulation de la morphologie des AgNP/PPF

Formation des **nanoparticules anisotropes contrôlées**

➡ **Modulation** des propriétés électrochimiques et spectroscopiques

## AgNP(60 min)/PPF : prometteuses

**Pistes d'amélioration** des performances analytiques : Limites de détection et de quantification

- *Utilisation de la voltammétrie à vague carrée*
- *Augmentation de la surface active*



Développement de **capteurs couplés électrochimiques - spectroscopiques**



Bourse MESR

Laboratoire de Chimie de Coordination

Ecole doctorale Sciences de la Matière



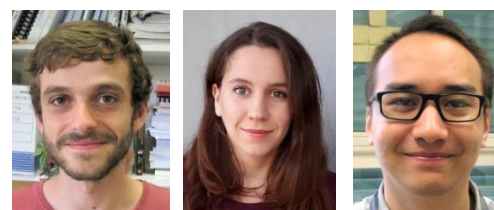
MINISTÈRE  
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,  
DE LA RECHERCHE  
ET DE L'INNOVATION



Laboratoire  
de Physique & Chimie  
des Nano-Objets



INSTITUT DES  
SCIENCES  
ANALYTIQUES





**Merci de  
votre attention**

