

Nouvelles stratégies de synthèse de nanoparticules d' EuVO_4 pour la détection d'explosifs

C. AMBARD - D. AUTISSIER - N. DUÉE - F. PEREIRA - K. VALLÉ / CEA – DAM

D. PORTEHAULT - C. SANCHEZ / Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris, Unité mixte de recherche 7574 Collège de France – CNRS – Université Pierre-et-Marie-Curie

B. VIANA / Institut de recherche de chimie Paris (ICRP), Unité mixte de recherche 8247 CNRS – Chimie ParisTech

Dans la lutte contre le terrorisme, la détection d'explosifs est une problématique d'une actualité brûlante et un enjeu important en matière de recherche et développement pour les prochaines années. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est à la fois un précurseur des peroxydes organiques et un produit de dégradation des explosifs peroxydes comme le TATP (triperoxyde de tricycloacétone); il est primordial d'être en mesure de le détecter. Des oxydes de vanadates dopés par des terres rares ont été développés comme matériau sensible pour des capteurs chimiques de gaz. La maîtrise des paramètres de synthèse a permis d'obtenir des matériaux performants et robustes pour la détection de H_2O_2 .

Fort de son expertise dans le domaine des matériaux énergétiques, le CEA – Le Ripault est engagé depuis plusieurs années dans le développement de systèmes portables, simples d'utilisation et de faible coût adaptés à la détection de vapeurs d'explosifs, de leurs précurseurs et dérivés. Ces systèmes exploitent particulièrement la technologie des capteurs chimiques de gaz. Ces travaux s'inscrivent plus spécifiquement dans le cadre du développement d'un capteur chimique optique. Ce dernier est un système constitué, d'une

part, d'un matériau sensible dont les propriétés optiques sont modifiées par l'espèce à détecter et, d'autre part, d'un transducteur permettant la conversion de cette information physico-chimique en signal électrique. Le matériau sensible, clef de voûte du système de détection, confère au capteur la majorité de ses performances. Ce dernier se doit, entre autres, d'être sensible, sélectif et robuste.

Les matériaux à base de nanoparticules, grâce à leur surface spécifique élevée, contribuent à la sensibilité. La fluorescence favorise quant à elle la

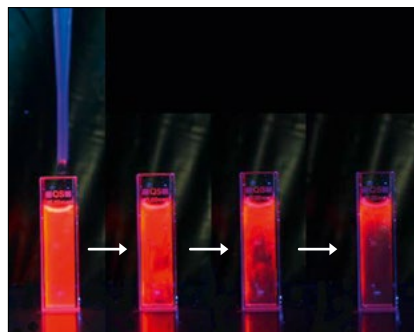
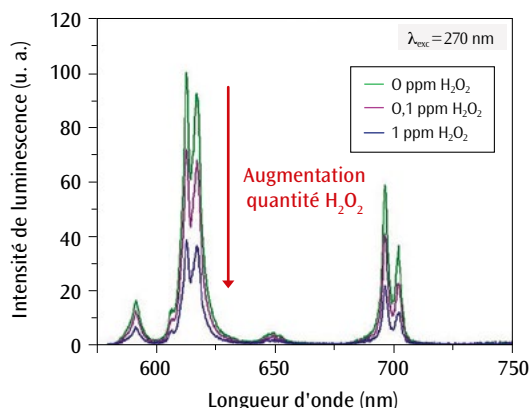


Figure 1.

Fluorescence d'une suspension colloïdale d' EuVO_4 après ajout d'eau oxygénée H_2O_2 . À gauche, spectre de fluorescence en fonction de la concentration de H_2O_2 . À droite, suivi visuel de l'extinction de fluorescence (*quenching*). La présence de H_2O_2 , à la fois précurseur des peroxydes organiques et produit de dégradation des explosifs peroxydes, diminue sensiblement la luminescence du matériau sensible EuVO_4 .

sélectivité. Par ailleurs, l'utilisation d'un matériau inorganique limite le vieillissement dont souffrent les fluorophores organiques et garantit la robustesse. Ces critères réunis pour la détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène convergent vers le matériau sensible fluorescent EuVO_4 .

Ce matériau a été synthétisé par voie sol-gel [1]. Le procédé sol-gel est un procédé chimique de préparation d'oxydes métalliques de composition stœchiométrique à partir de précurseurs organométalliques en solution. Ce procédé permet de s'affranchir d'utiliser les hautes températures puisque les réactions chimiques se font à des températures proches de l'ambiante (de 20 °C à 150 °C).

La **figure 1** montre que les intensités des raies de fluorescence de la solution d' EuVO_4 à 593 et 617 nm diminuent considérablement avec l'augmentation de la quantité de H_2O_2 en solution. Cette extinction de fluorescence (*quenching*) marque donc la présence d'eau oxygénée dans la solution [2].

Cependant, les performances du matériau sensible sont intimement liées à sa composition, sa morphologie, sa cristallinité, sa surface spécifique, etc., qui varient avec la méthode de synthèse. La voie de synthèse décrite dans la littérature [1] utilisant un agent chélatant (citrate) conduit ainsi à un matériau dont la sensibilité et la reproductibilité peuvent être améliorées. En outre, ce matériau est particulièrement soumis au photoblanchiment, c'est-à-dire à la perte de fluorescence d'une molécule par une réaction photochimique. Ce photoblanchiment est problématique pour notre application puisque les capteurs peuvent être amenés à être exposés à l'air ambiant pendant plusieurs heures (sous UV) avant d'être exposés à du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, leur capacité à détecter ne doit pas être réduite trop rapidement. Il est par conséquent primordial de limiter le photoblanchiment d' EuVO_4 .

De nouvelles stratégies de synthèse ont donc été explorées [3]: l'élimination de l'agent chélatant, un pH maintenu constant tout au long de la synthèse et le mûrissement de la solution par micro-ondes (**figure 2**). Chacune de ces nouvelles conditions opératoires a contribué à l'amélioration des performances de détection du matériau sensible. Ainsi, le contrôle du pH a considérablement augmenté la reproductibilité des synthèses. Le mûrissement micro-ondes a quant à lui accru significativement le rendement quantique de luminescence, qui représente l'efficacité de l'ensemble du processus

d'émission. Par ailleurs, le photoblanchiment a été quasiment éliminé (**figure 2**) [4].

Un matériau fluorescent très prometteur a été élaboré, il dépasse l'état de l'art des matériaux optiques inorganiques pour la détection en phase liquide de H_2O_2 . Sa robustesse et sa sensibilité en font un matériau de choix pour la détection d'explosifs et son intégration dans des prototypes de détecteurs utilisables sur le terrain. Il a fait l'objet d'un brevet [2,4].

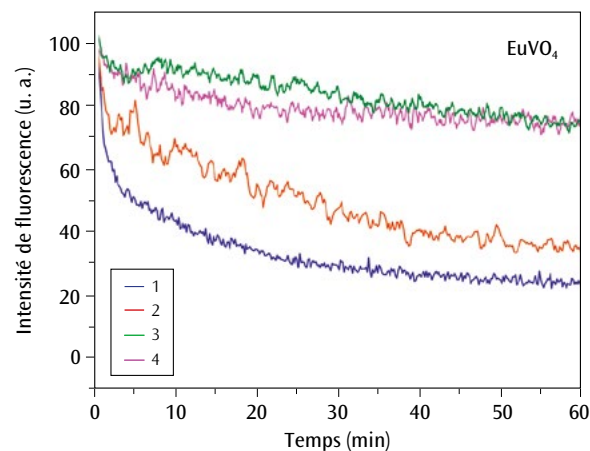


Figure 2.

Le photoblanchiment des particules EuVO_4 en solution est nuisible pour la détection. Il varie selon la méthode de synthèse par voie sol-gel 1) avec chélatant [1], 2) sans chélatant, 3) sans chélatant + maintien du pH constant, 4) sans chélatant + maintien du pH constant + mûrissement par micro-ondes. Le protocole de synthèse innovant 4 a permis de réduire considérablement le photoblanchiment.

Références

- [1] A. HUIGNARD *et al.*, "Synthesis and characterizations of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ colloids", *Chem. Mater.*, **14**, p. 2264-2269 (2002).
- [2] F. PEREIRA *et al.*, «Utilisation de nanoparticules d'oxydes de métaux de transition comme matériaux sensibles dans les capteurs chimiques pour la détection ou le dosage de vapeurs de molécules cibles», Brevet FR 2 980 847 A1 (2011).
- [3] N. DUÉE *et al.*, "New synthesis strategies for luminescent $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ and EuVO_4 nanoparticles with H_2O_2 selective sensing properties", *Chem. Mater.*, **27**, p. 5198-5205 (2015).
- [4] C. AMBARD *et al.*, «Procédé de préparation d'une solution colloïdale de nanoparticules d'un oxyde de vanadium», Brevet CEA, dépôt prioritaire N°14 61067 (2014).