



## Du défaut à la fonction : capteurs 2D sélectifs par fonctionnalisation

### Des défauts réactifs pour une haute sensibilité et une sélectivité programmée par reconnaissance supramoléculaire

Anna ZHURAVLOVA

**Résumé** Cet article montre comment transformer les défauts intrinsèques du MoS<sub>2</sub> bidimensionnel en atouts fonctionnels pour la détection chimique. Les lacunes de soufre sont exploitées comme sites d'ancrage pour greffer un récepteur terpyridine sélectif, tandis qu'un réseau interconnecté de nanofeuillets amplifie la transduction électrique. Le capteur impédimétrique obtenu permet une détection sélective des ions Co<sup>2+</sup> en milieu aqueux jusqu'à 1 pM, sur une large gamme de concentrations, ouvrant la voie à des réseaux 2D réactifs et modulaires.

**Mots-clés** Disulfure de molybdène, matériaux 2D, ingénierie des défauts, fonctionnalisation covalente, reconnaissance supramoléculaire, capteur impédimétrique, détection d'ions métalliques.

**Abstract** From defects to function: selective sensors with functionalized 2D materials

This article shows how intrinsic defects in 2D MoS<sub>2</sub> can be turned into functional features for chemical sensing. Sulfur vacancies are used as anchoring sites for a selective terpyridine receptor, while an interconnected nanosheet network amplifies electrical transduction. The resulting impedimetric sensor enables highly selective Co<sup>2+</sup> detection in water down to 1 pM over a broad concentration range, opening the way to modular and reactive 2D sensing networks.

**Keywords** Molybdenum disulfide, 2D materials, defect engineering, covalent functionalization, supramolecular recognition, impedimetric sensing, metal ion sensing.

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.512.08>

Les encres de matériaux bidimensionnels (2D) permettent de fabriquer des films minces pour la détection chimique, mais leurs performances restent limitées par une sélectivité souvent faible (les surfaces répondant à de nombreux analytes) et par une conduction dominée par la résistance inter-feuillets, qui peut masquer la réponse de la surface active et réduire la transduction. Nous proposons d'inverser ces contraintes en exploitant les lacunes de soufre de MoS<sub>2</sub> bidimensionnel comme sites d'ancrage pour greffer un récepteur ionique sélectif et construire un réseau interconnecté de nanofeuillets reliés bord à bord, convertissant la reconnaissance supramoléculaire en signal électrique. La sensibilité est amplifiée par la contribution des jonctions inter-feuillets, tandis que la lecture par impédance fournit une signature robuste et linéaire. Cette approche conduit à une détection sélective des ions Co<sup>2+</sup> en milieu aqueux jusqu'à 1 pM sur une large gamme de concentrations (de 1 pM à 1 μM), et ouvre la voie à des réseaux 2D (multi)réactifs.

### Matériaux 2D pour la détection chimique

#### Capteurs chimiques

La détection chimique en conditions réelles impose un compromis difficile : atteindre une haute sensibilité tout en conservant une sélectivité suffisante face aux espèces interférentes présentes dans des matrices complexes. Au-delà de la performance analytique, un capteur doit aussi offrir une réponse robuste et reproductible, compatible avec des mesures rapides et, idéalement, des dispositifs miniaturisés. Dans ce contexte, associer une reconnaissance (supra)moléculaire bien définie à une transduction électrique simple reste une approche particulièrement efficace pour convertir une interaction ciblée en signal exploitable [1].

#### Matériaux bidimensionnels traités en solution

Les matériaux bidimensionnels offrent une plateforme particulièrement attractive pour la détection chimique grâce à leur grande surface accessible, à des réponses électroniques sensibles à l'environnement et à leur compatibilité avec des dispositifs miniaturisés [2]. Leur mise en œuvre en solution permet de formuler des encres et de fabriquer, à grande échelle, des films minces par dépôt ou impression sur des substrats variés [3]. Parmi ces matériaux 2D, les dichalcogénures de métaux de transition (TMD 2D) se distinguent par la diversité de leurs propriétés électriques et optiques modulables. Ils constituent des candidats de choix pour des capteurs imprimables ainsi que pour des applications en énergie et en (opto)électronique [4].

Cependant, les films imprimés à base de TMD 2D rencontrent deux défis majeurs limitant leurs performances électriques. Le premier concerne la haute densité de défauts structuraux, notamment les lacunes en soufre dans le disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>), induite par les méthodes d'exfoliation. Ces défauts altèrent les propriétés électroniques du matériau et perturbent le transport des charges dans le nanofeuillet. Le second défi concerne la mauvaise connexion électrique entre les nanofeuillets du film imprimé. La résistance inter-feuillets, bien supérieure à la résistance intra-feuillet, limite fortement le transport des charges dans le film [5].

### Les imperfections au service de la performance

#### Le concept

Plutôt que de chercher à effacer ces imperfections intrinsèques, nous proposons de les intégrer à la conception du matériau et d'en faire des leviers fonctionnels. L'idée directrice est simple : utiliser les défauts pour programmer

la reconnaissance, et exploiter les jonctions inter-feuillets comme zones d'amplification de la transduction. Par exemple, les lacunes de soufre de MoS<sub>2</sub> constituent en effet des sites réactifs qui servent de points d'ancrage pour une fonctionnalisation covalente avec des molécules thiolées [6]. Quand un film non fonctionnalisé répond de façon largement non spécifique, la greffe d'un récepteur permet au contraire de définir la sélectivité, en imposant une reconnaissance gouvernée par la structure du ligand.

Dans un film percolant, constitué de nombreux nanofeuillets, le transport est fréquemment dominé par les jonctions entre feuillets. Une modification, même locale, de la barrière de charge à ces jonctions peut alors produire une variation mesurable de la résistance globale [7]. En ciblant précisément ces interfaces par la chimie, par des ponts moléculaires fonctionnels (motifs capables de relier les feuillets), la reconnaissance agit là où le réseau est le plus sensible, ce qui renforce la réponse et améliore la reproductibilité.

Concrètement, cette approche a été mise en œuvre de la façon suivante : MoS<sub>2</sub> a d'abord été exfolié en phase liquide afin d'obtenir une encre de nanofeuillets riche en lacunes de soufre [5], puis ces lacunes ont été utilisées comme points d'ancrage pour greffer de façon covalente un récepteur thiolé portant le motif terpyridine. L'interconnexion a été renforcée en utilisant un cation structurant qui coordonne deux motifs terpyridiniques et crée un pont de coordination entre nanofeuillets. Ce film fonctionnalisé a été assemblé entre deux électrodes, de manière à former un réseau percolant. Comme le transport est dominé par les jonctions, la coordination modifie fortement la résistance du film. Enfin, la réponse électrique du dispositif a été suivie par spectroscopie d'impédance, afin d'associer l'événement de coordination du Co<sup>2+</sup> à une signature électrique calibrable. Le choix du motif terpyridine est motivé par sa chimie de coordination : ligand tridentate, il impose une interaction directionnelle et compétitive en solution, susceptible de discriminer des cations spécifiques [8]. Le Co<sup>2+</sup> a été retenu comme analyte modèle en raison de sa coordination favorable avec la terpyridine, mais aussi de l'intérêt de sa détection à l'état de traces en milieu aqueux [9]. Dans un réseau interconnecté, cette reconnaissance structurée a un effet particulièrement marqué lorsqu'elle perturbe les interfaces inter-feuillets. Le capteur ne réagit donc pas à toutes les espèces adsorbées : il traduit préférentiellement un événement de coordination en variation électrique.

### Contrôler l'assemblage, pas seulement la chimie : la fabrication microfluidique « pas à pas »

Un capteur performant n'est pas uniquement une question de bon ligand. Dans les réseaux 2D traités en solution, la réponse électrique dépend tout autant de la microarchitecture du film, en particulier de la couverture réelle entre les électrodes, de l'homogénéité, et de l'accessibilité des sites réactifs. Les dépôts « classiques » (par goutte, centrifugation, pulvérisation, etc.) conduisent facilement à des films épais, des agrégats et une couverture inégale, ce qui brouille l'interprétation, atténue la réponse et réduit la reproductibilité. C'est précisément pour sortir de ce régime « morphologie subie » que nous avons recours à une stratégie microfluidique séquentielle, conçue comme un procédé d'assemblage contrôlé, reposant sur un dépôt séquentiel de l'encre de MoS<sub>2</sub> et une réticulation chimique des nanofeuillets *in situ* [10,11]. Cette méthode permet d'obtenir des films minces, ordonnés et majoritairement monofeuillets.

### Détection picomolaire de Co<sup>2+</sup> et sélectivité en conditions pertinentes

Le film ainsi obtenu est intégré dans un dispositif de détection de type chimiorésistor, c'est-à-dire un capteur dont le signal est la variation de résistance électrique du matériau lorsqu'il interagit avec l'analyte. Dans cette architecture, l'interaction analyte-récepteur se traduit principalement par une modification des barrières de transport électrique entre les nanofeuillets, ce qui induit une variation de la résistance (figure 1a). Une lecture en courant continu peut déjà révéler une variation de conductance, mais la spectroscopie d'impédance, fondée sur l'application d'un faible signal électrique alternatif et l'analyse de la réponse du matériau en fonction de la fréquence, apporte une sensibilité accrue et une signature plus riche des processus interfaciaux (figure 1b).

Le film de MoS<sub>2</sub> fonctionnalisé par terpyridine présente une réponse fortement dépendante de la concentration en Co<sup>2+</sup> en milieu aqueux [10]. Le chimiorésistor à base du film mince fonctionnalisé a permis de détecter sélectivement les ions Co<sup>2+</sup> dans l'eau avec une sensibilité exceptionnelle de 0,31 log<sub>10</sub>[(Co<sup>2+</sup>)]<sup>-1</sup>, surpassant les performances du matériau vierge (peu sensible) et des autres capteurs à lecture électrique. Ce capteur impédimétrique a démontré une limite de détection ultra-faible de 1 pM, une réponse linéaire en fonction du logarithme de la concentration sur une large gamme

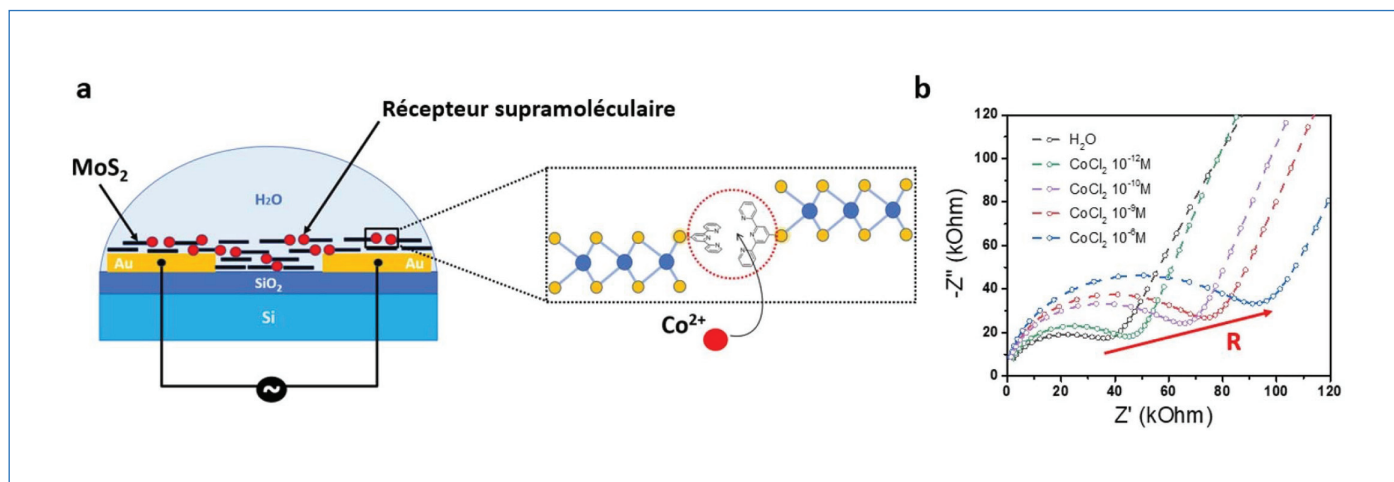


Figure 1 - a) Architecture du capteur impédimétrique ; b) Réponse du capteur montrant une augmentation de la résistance (R) en fonction de la concentration en ions Co<sup>2+</sup>. Adapté de la réf. [10], sous licence CC BY-4.0.

de concentrations (1 pM à 1 μM) et une sélectivité élevée envers les ions  $\text{Co}^{2+}$  par rapport aux cations interférents dans l'eau du robinet.

Enfin, la réversibilité de la coordination rend possible la régénération du capteur, un point important pour des dispositifs réutilisables, même si la maîtrise des dérives au fil des cycles demeure un axe naturel d'optimisation.

### Vers des réseaux 2D réactifs

Enfin, cette stratégie d'assemblage séquentiel du film fonctionnel ne se limite pas aux ions de métaux lourds ni à un seul analyte. Le concept est généralisable, car il repose sur une approche modulaire : le réseau de nanofeuillets 2D constitue la plateforme de transduction, tandis que la sélectivité est déterminée par la nature du récepteur greffé. En remplaçant ce motif par un ligand adapté, il devient possible de cibler un large éventail d'analytes, allant des petits ions aux molécules (bio)organiques. Cette approche constitue ainsi une plateforme solide pour le développement de capteurs portables de nouvelle génération, à la fois évolutifs, peu coûteux et compatibles avec des procédés de fabrication à grande échelle. Plus généralement, ce travail illustre comment la chimie de fonctionnalisation peut transformer un réseau de nanofeuillets 2D traité en solution en un matériau de détection à hautes performances.

Anna Zhuravlova remercie le Dr. Antonio Gaetano Ricciardulli et le Prof. Paolo Samorì pour leur encadrement scientifique, leurs conseils et leurs discussions tout au long de cette étude, ainsi que les Dr. Dawid Pakulski, Adam Gorczyński, Adam Kelly, le Pr. Jonathan N. Coleman et le Dr. Artur Ciesielski pour leurs contributions à cette étude. Elle remercie également le Pr. Thomas Hermans pour la mise à disposition de la chambre microfluidique utilisée dans ce travail.

- [1] R. Furlan de Oliveira, V. Montes-García, A. Ciesielski, P. Samorì, Harnessing selectivity in chemical sensing via supramolecular interactions: from functionalization of nanomaterials to device applications, *Mater. Horiz.*, **2021**, *8*, p. 2685-708, <https://doi.org/10.1039/D1MH01117K>
- [2] C. Anichini *et al.*, Chemical sensing with 2D materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, p. 4860-908, <https://doi.org/10.1039/C8CS00417J>
- [3] J.N. Coleman *et al.*, Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials, *Science*, **2011**, *331*, p. 568-71, <https://doi.org/10.1126/science.1194975>
- [4] Y. Jeong, P. Samorì, Functionalized 2D transition metal dichalcogenide inks via liquid-phase exfoliation for practical applications, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2024**, *45*, p. 110-24, <https://doi.org/10.1002/bkcs.12807>
- [5] S. Ippolito *et al.*, Covalently interconnected transition metal dichalcogenide networks via defect engineering for high-performance electronic devices, *Nat. Nanotechnol.*, **2021**, *16*, p. 592-8, <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00857-9>
- [6] S. Bertolazzi *et al.*, Engineering chemically active defects in monolayer  $\text{MoS}_2$  transistors via ion-beam irradiation and their healing via vapor deposition of alkanethiols, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1606760, <https://doi.org/10.1002/adma.201606760>
- [7] S. Ippolito *et al.*, Unveiling charge-transport mechanisms in electronic devices based on defect-engineered  $\text{MoS}_2$  covalent networks, *Adv. Mater.*, **2023**, *35*, 2211157, <https://doi.org/10.1002/adma.202211157>
- [8] U. S. Schubert, H. Hofmeier, George R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, **2006**.
- [9] S. Okamoto, L.D. Eltis, The biological occurrence and trafficking of cobalt, *Metallomics*, **2011**, *3*, p. 963-70, <https://doi.org/10.1039/c1mt00056j>
- [10] A. Zhuravlova *et al.*, High selectivity and sensitivity in chemiresistive sensing of  $\text{Co(II)}$  ions with liquid-phase exfoliated functionalized  $\text{MoS}_2$ : a supramolecular approach, *Small*, **2023**, *19*, 2208100, <https://doi.org/10.1002/sml.202208100>
- [11] A.G. Ricciardulli *et al.*, Defect-engineering of liquid-phase exfoliated 2D semiconductors: stepwise covalent growth of electronic lateral hetero-networks, *Mater. Horiz.*, **2024**, *11*, p. 5614-21, <https://doi.org/10.1039/D4MH00882K>

Anna ZHURAVLOVA\* est postdoctorante à l'Université de Strasbourg. Elle est lauréate du Prix Jeunes Talents France L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science 2025.

\* azhuravlova@unistra.fr

**45**  
**Sc**  
**21**

**Culture  
sciencesChimie**

  
**ENS**

  
MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE DE  
L'ENSEIGNEMENT  
SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE



**Site de ressources en Chimie pour les enseignants**

Thèmes en lien avec les  
**PROGRAMMES  
D'ENSEIGNEMENT**

Contenu validé par des  
**CHERCHEURS**

Articles, Vidéos, Diaporamas

**AGENDA, ACTUALITÉS**

événements, conférences, parutions  
scientifiques...

**http://culturesciences.chimie.ens.fr**

