



**DOSSIER DE CANDIDATURE  
POUR THESE EN COTUTELLE  
POUR LA RENTREE 2022  
FINANCEMENT : BOURSE**

Dossier complété et revêtu des signatures à transmettre impérativement pour le :

**25 mars 2022 12h00 au plus tard,**

A la Direction de la Recherche et Valorisation

[secretariat.recherche@univ-littoral.fr](mailto:secretariat.recherche@univ-littoral.fr)

**Titre de la thèse :** *Capteurs chimiques à base de verres chalcogénures destinés à la détection des ions cuivre et nickel dans le milieu aqueux*

**Laboratoire d'accueil ULCO :**

Laboratoire de physico-chimie de l'atmosphère (LPCA) / MREI 2  
189A Avenue Maurice Schumann  
59140 Dunkerque

**Directeur de thèse ULCO :** Maria BOKOVA, MCF HDR (*directeur de thèse*)  
Mohammad Kassem, MCF (*co-directeur de thèse*)

**Si nouveau partenariat (absent ci-dessous) merci de nous indiquer l'université d'origine, le directeur de thèse, le laboratoire, ainsi que les conditions de financement du doctorant dans le pays d'origine**

**LIBAN – Université Libanaise (2 financements)**

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

*Pr. Joumana TOUFAILY*

*Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMA), Université Libanaise / Ecole Doctorale en Sciences et Technologie / Beyrouth (LIBAN)*

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- Le milieu aquatique**
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives,
- (4) Les énergies propres et renouvelables
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme



**LIBAN – CNRS Libanais (4 financements)**

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- (2) Le milieu aquatique
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives
- (4) Les énergies propres et renouvelables
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme

**ALGERIE - Université Badji Mokhtar d'Annaba (UBMA) (2 financements)**

- Thématique :

- (1) La gestion et le traitement des déchets,
- (2) L'aménagement littoral et portuaire,
- (3) Le milieu aquatique,
- (4) La surveillance et la gestion durable des Infrastructures.

**MAROC - Université Hassan II / HESTIM (UH2C) (4 financements)**

- Thématique :

- (1) Economie Gestion
- (2) Sciences et Technologies

**MAROC – Université Mohammed V (4 financements)**

- Thématique :

- (1) Environnement, Milieux Littoraux Marins
- (2) Sciences et technologie
- (3) Santé
- (4) Sciences Humaines et Sociales

**BELGIQUE - UCLOUVAIN – Université Catholique de Louvain (2 financements)**

- Thématique :

- (1) Economie Gestion

**CANADA – UQAR : Université du Québec à Rimouski ( 1 financement)**

- Thématique :

- (1) Sciences de la Mer



**\*LABORATOIRE D'ACCUEIL**

Nom du laboratoire d'accueil : **Laboratoire de physico-chimie de l'atmosphère (LPCA)**

Nombre de HDR dans le laboratoire : **12**

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2020) : **16**

Cotutelles en cours au sein du laboratoire : **3**

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2015-2020 : **3 ans**

**ENCADREMENT**

Nom, Prénom du directeur de laboratoire : **Pr. Gaël Mouret**

Nom, Prénom du directeur de thèse : **Maria BOKOVA, MCF HDR**

Nombre de doctorats en préparation sous la direction du directeur de thèse : **1 thèse en cotutelle**

**Avis détaillé du directeur de thèse :**

Le projet envisagé s'inscrit pleinement dans le secteur santé-environnement, notamment le contrôle de métaux lourds écotoxiques. Le sujet porte sur le développement de capteurs chimiques pour la détection des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  et nickel  $\text{Ni}^{2+}$  dans le milieu aqueux. Le travail implique la synthèse de nouveaux verres de chalcogénures ainsi que l'étude de leurs propriétés macroscopiques, structurales et de transport ionique. Ce sujet appartient aux thématiques principales de notre équipe qui dispose d'une expérience dans le domaine de la synthèse et la caractérisation des verres. J'émet un avis très favorable sur ce projet de thèse.

Signature du directeur de thèse

Fait à Dunkerque, le 17/03/2022

Maria BOKOVA

**Avis détaillé du directeur de laboratoire :**

Il s'agit ici d'exploiter un ensemble de compétences développé durant plus d'une décennie dans la synthèse et la caractérisation de verres chalcogénures pour la mise au point de capteurs de métaux lourds en milieu aqueux. Dans ce sujet les ions cuivre et de nickel sont particulièrement visés. Les moyens de synthèses existent et sont disponibles pour engager sereinement ce travail de thèse. Je note également que différentes étapes de modélisation sont envisagées. Elles pourront également recevoir l'aide d'un Ingénieur de Recherche (en modélisation et calcul scientifique) en cours de recrutement. J'encourage l'équipe à explorer les possibilités d'exploiter ce type de technologie en milieux marins.

J'émet un avis très favorable au financement de ce sujet de thèse.

Signature du directeur de laboratoire



## **PROJET DE THESE**

Intitulé du projet de thèse :

Domaine scientifique : *Chimie de Matériaux / Domaine environnemental*

Résumé (1/2 page maxi.) :

La surveillance de polluants métalliques est indispensable pour contrôler dans le temps les évolutions des expositions de la population. Le projet de thèse proposé par le Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère (LPCA) porte sur le développement de nouveaux capteurs chimiques constitués de membranes en verres chalcogénures spécifiques aux ions de cuivre et de nickel. Ces capteurs répondent à plusieurs exigences telles que le coût diminué, la mesure en temps réel et en continu. Dans un premier temps, des verres dopés en cuivre et nickel seront synthétisés et leurs propriétés physico-chimiques en vue d'application en tant que membrane sensible de capteurs chimiques potentiométriques seront étudiées. Un important travail de caractérisation (propriétés macroscopiques, structure, conductivité) des matériaux vitreux devra être mené. Ensuite, les capteurs chimiques vont être fabriqués et évalués afin de définir la sensibilité, la limite de détection, les coefficients de sélectivité en présence d'ions interférents, la reproductibilité et l'influence de pH. La modélisation structurale va être effectuée pour établir les corrélations entre la structure et les propriétés macroscopiques dans les verres afin de comprendre le mécanisme de fonctionnement des membranes. Enfin l'assemblage du système de mesures multi-métaux pourra être réalisé et testé in-situ.



Projet de thèse (5 pages maxi.)

## **1. *Le sujet de recherche choisi et son contexte scientifique***

Les problématiques liées à l'exposition aux métaux nocifs (cadmium, chrome, cuivre, nickel, mercure...) de la population ne cessent de prendre de l'importance comme en témoignent des résultats de l'étude de santé sur l'environnement, la biosurveillance, l'activité physique et la nutrition, surnommée ESTEBAN, publiés par Santé publique France le 1er juillet 2021. Menée entre avril 2014 et mars 2016, l'étude souligne que « L'exposition de la population à ces métaux concerne l'ensemble des participants adultes et enfants ». L'augmentation du niveau d'imprégnation à ces substances peut être à l'origine de l'apparition des maladies chroniques, de déficience immunitaire ou encore de cancers. Pour cette raison, la surveillance des métaux lourds en milieu aqueux naturel et industriel est indispensable pour la santé publique.

Les recherches menées dans le cadre de cette thèse viseront l'élaboration des électrodes sélectives aux ions de cuivre et de nickel. Le cuivre est présent dans beaucoup d'aliments, dans l'eau et dans l'air. Les composés solubles du cuivre, qui présentent la plus grande menace pour la santé humaine, se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture. Le nickel présent dans l'environnement à des concentrations plus faibles. La principale source de pollution par le nickel est l'industrie sidérurgique. En petites quantités se sont des éléments essentiels pour la santé, mais des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. Une exposition prolongée à de très grandes concentrations de cuivre peut provoquer des effets sur le foie et les reins. L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut causer l'embolie pulmonaire, asthme et bronchite chronique, problèmes cardiaques,... Les teneurs maximales préconisées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) dans les eaux de consommation ont été fixées à 2 mg.L<sup>-1</sup> pour le cuivre et 0,07 mg.L<sup>-1</sup> pour le nickel.

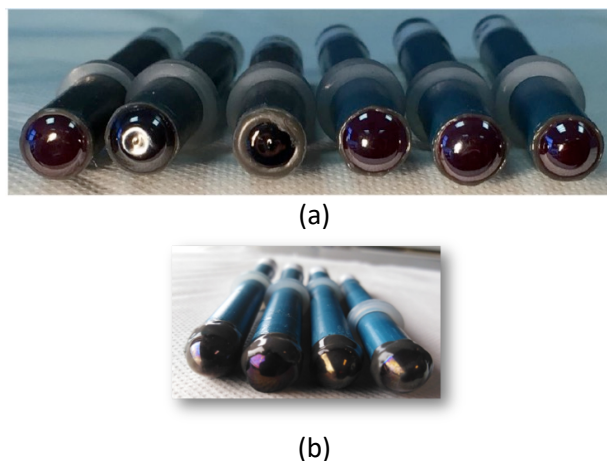
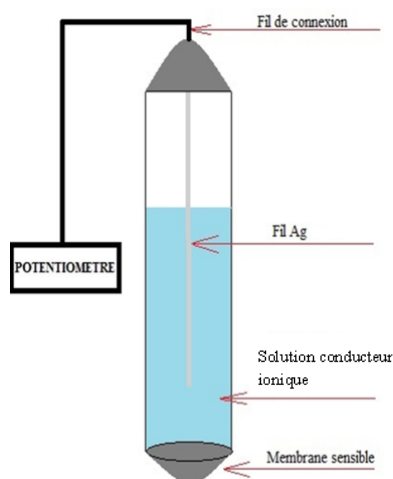
Des normes de qualité des eaux relatives aux métaux lourds de plus en plus exigeantes sont imposées, qui demande le développement de nouvelles techniques d'analyses très sensibles à bas coût, rapides et faciles à mettre en œuvre. Parmi les techniques actuelles de mesures des métaux disponibles sur le marché, aucune ne permet une mesure in-situ et en continu des teneurs de différents métaux lourds dans les eaux. Seuls les capteurs chimiques peuvent apporter ce genre de renseignements. Les électrodes sélectives aux ions constituées de membranes en verres de chalcogénures possèdent une sensibilité, sélectivité et stabilité chimique bien meilleure [1]. De plus, l'aptitude presque illimitée des verres à pouvoir être dopés et modifiés nous permet de développer de nouveaux capteurs avec des caractéristiques très différentes.

## **2. *L'état du sujet dans le laboratoire et l'équipe d'accueil***

Le doctorant fera partie du groupe 'verres' du LPCA spécialisé dans le domaine de l'élaboration des matériaux amorphes à base d'éléments chalcogènes. Le groupe s'appuie sur les moyens expérimentaux de la synthèse des verres via deux méthodes différentes: «melt-quenching» et «ball-milling». L'étude de transport dans les matériaux vitreux est faite en combinant la spectroscopie d'impédance complexe pour estimer la conductivité totale et la diffusion par traceurs radioactifs

pour étudier les phénomènes de transport ionique. De plus, la caractérisation structurale des matériaux est effectuée par les méthodes DRX à haute énergie (HE-DRX) et diffusion de neutrons (ND) grâce au temps de faisceau accordé régulièrement sur les grands instruments et par les mesures des spectres Raman au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) à l'Université de Lille. Le groupe dispose enfin d'une expérience en développement des capteurs chimiques spécifiques aux ions métalliques (Figure 1). Depuis 2007, six thèses ont été soutenues sur le développement des capteurs de cadmium [2-4], mercure (Figure 2(a)) [5], thallium [6,7], sodium [8,9] et plomb (Figure 2(b)) [10].

C'est dans ce contexte que le LPCA propose un projet de thèse portant sur l'étude des nouveaux systèmes contenant le cuivre et le nickel. Le doctorant recruté s'appuiera sur les recherches récentes et les compétences du laboratoire dans les domaines de la science de matériaux et la métrologie de l'environnement.



### 3. Le programme et l'échéancier de travail

Le développement de nouveaux capteurs passe par une méthodologie rigoureuse commençant par l'étape de synthèse de nouveaux verres et d'analyse des propriétés macroscopiques comprenant les mesures de densité et mesures thermocalorimétriques par DSC (Differential Scanning Calorimetry). Puis le transport ionique dans ces matériaux va être étudié en utilisant des techniques des mesures telles que l'impédance complexe, la diffusion par traceurs radioactifs et l'échange des traceurs entre la solution et les verres. Par la suite, la caractérisation structurale des matériaux va être effectuée par les méthodes HE-DRX, la diffusion de neutrons (ND) et la spectroscopie Raman ainsi que divers outils de modélisation *ab initio* ou empirique comme Density Functional Theory - Molecular Dynamics (DFT-MD), Reverse Monte Carlo (RMC), Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) en utilisant les ressources de la plate-forme de calcul de l'ULCO Calculco et de l'Institut du développement et des ressources en informatique scientifique (IDRIS).



Ensuite, les capteurs individuels pourront être fabriqués et évalués afin de définir la sensibilité, la limite de détection, les coefficients de sélectivité en présence d'ions interférents, la reproductibilité et l'influence de pH. Enfin l'assemblage du système de mesures multi-métaux pourra être réalisé et testé in-situ.

<b>Durée de thèse - 36 mois</b>	
<b>0-3 mois</b>	Etude bibliographique sur les verres de chalcogénures et sur les capteurs chimiques ; la formation aux techniques de synthèse
<b>0-24 mois</b>	Synthèse des matériaux, détermination du domaine vitreux et caractérisation macroscopique : DRX, densité, DCS, conductivité
<b>6-24 mois</b>	Caractérisations structurales des verres et modélisation: Raman, ND, HE-XRD
<b>18-33 mois</b>	Fabrication et caractérisations des nouveaux capteurs chimiques pour le cuivre et le nickel et mise au point d'un système de mesure multi-métaux
<b>30-36 mois</b>	Rédaction de la thèse et préparation de la soutenance

#### **4. Les retombées scientifiques et économiques attendues**

Les verres de chalcogénures dopés aux métaux lourds présentent un grand intérêt sur le plan applicatif et fondamental. Ce travail permettra d'éclaircir les propriétés structurales et le mécanisme de transport ionique dans les matériaux amorphes. D'un point de vue plus appliqué, il s'agit de développer des verres spécifiques pour la mise au point de capteurs chimiques de métaux lourds. Ce sujet présente un intérêt industriel car les capteurs chimiques fabriqués peuvent être utilisés sur le site industriel pour contrôler les rejets des métaux lourds. Les capteurs chimiques avancés et les systèmes de mesures en continu permettent d'effectuer le monitoring des émissions des métaux lourds en temps réel contribuant ainsi au développement durable. De plus, les développements des capteurs chimiques pour le dosage des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont susceptibles de conduire à un dépôt de brevet.

Les résultats de cette recherche vont être valorisés par au moins une publication dans une revue scientifique internationale à comité de lecture et une communication orale ou poster dans une conférence internationale.

#### **5. Les collaborations prévues et une liste de 10 publications maximum portant directement sur le sujet**

##### **Collaborations prévues :**

Au niveau local, ce projet est dans la continuité de collaborations fructueuses entre deux thématiques du LPCA : Physico-Chimie Moléculaire et Instrumentation (PCMI) et Accompagnement des Transitions Environnementales (ACTES).

Au niveau régional, la caractérisation des verres par la spectroscopie Raman sera effectuée en collaboration avec le LASIR à l'Université de Lille.

Parmi collaborations internationales on peut citer :

- Le Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMACHAMSI), Beyrouth (LIBAN)
- ISIS Facility au Royaume-Uni pour la diffusion de neutrons ;
- Diamond Light Source au Royaume-Uni pour la diffraction de rayons X à haute énergie.



**Liste de publications portant directement sur le sujet :**

- [1] E. Bychkov, Yu. Tveryanovich, Yu. Vlasov, Ion conductivity and sensors, in: Applications of chalcogenide glasses, Semiconductors and Semimetals Series, Vol. 80, eds. R. Fairman and B. Ushkov (Elsevier, New York – London, 2004), 103-168.
- [2] M. Kassem, D. Le Coq, M. Bokova, E. Bychkov. Chemical and structural origin of conductivity changes in CdSe-AgI-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> glasses // *Solid State Ionics*, 2010, Vol. 181, pp. 466-472. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.029>.
- [3] M. Milochova, M. Kassem, E. Bychkov. Chalcogenide glass chemical sensor for cadmium detection in industrial environment // *ECS Transactions*, 2012, Vol. 50(12), pp. 357-362.
- [4] M. Kassem, I. Alekseev, M. Bokova, D. Le Coq, E. Bychkov. Ionic-to-Electronic Conductivity Crossover in CdTe-AgI-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Glasses: An <sup>110m</sup>Ag Tracer Diffusion Study // *Journal of Physical Chemistry B*, 2018, Vol. 122, pp. 4179–4186. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpccb.8b00739>.
- [5] R. Zaiter, M. Kassem, M. Bokova, A. Cuisset, E. Bychkov. Mercury Thiogermanate Glasses HgS-GeS<sub>2</sub>: Vibrational, Macroscopic and Electric properties // *Journal of Physical Chemistry B*, 2020, Vol. 124(32), pp. 7075–7085. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c03673>.
- [6] M. Bokova, A. Paraskiva, M. Kassem, I. Alekseev, E. Bychkov. Tl<sub>2</sub>S-GeS-GeS<sub>2</sub> system: glass formation, macroscopic properties, and charge transport // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, Vol. 777, pp. 902-914. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.375>.
- [7] M. Bokova, A. Paraskiva, M. Kassem, E. Bychkov. Mixed Cation Ag<sub>2</sub>S-Tl<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub> Glasses: Macroscopic properties and Raman scattering studies // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020, Vol. 32, pp. 264004. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab7c91>.
- [8] A. Paraskiva, M. Bokova, E. Bychkov. Na<sup>+</sup> ion conducting glasses in the NaCl-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> system: A critical percolation regime // *Solid State Ionics*, 2017, Vol. 299, pp. 2-7. <https://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.003>.
- [9] I. Alekseev, D. Fontanari, A. Sokolov, M. Bokova, M. Kassem, E. Bychkov. Ionic Conductivity and Tracer Diffusion in Glassy Chalcogenides. In *World Scientific Reference of Amorphous Materials*; Taylor, P. C., Editor-in-chief; Vol. 1; World Scientific: Singapore, 2020; pp 203–249. <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/11697>.
- [10] B. Alrifai, M. Kassem, M. Bokova, M. Fourmentin, C. Poupin C, J. Toufaily, E. Bychkov. Lead thioarsenate system PbS-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Glass formation, macroscopic, and electric properties // *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(4), pp. 2605–2615. <https://doi.org/10.1111/jace.18282>.