



**DOSSIER DE CANDIDATURE  
POUR THESE EN COTUTELLE  
POUR LA RENTREE 2023  
FINANCEMENT : BOURSE**

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

**20 mars 2023 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** : Synthesis and characterisation for copper containing chalcogenide glasses for environmental monitoring application

**Laboratoire d'accueil ULCO :**

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

**Directeur de thèse ULCO :**

*Dr. Mohammad KASSEM (directeur de thèse)  
Dr. Maria BOKOVA (co-directeur de thèse)*

**Directeur de thèse Partenaire :** Pr. Joumana TOUFAILY

**e-mail :** [joumana.toufaily@ul.edu.lb](mailto:joumana.toufaily@ul.edu.lb)

**Merci de fournir une attestation de financement du partenaire (celle-ci peut-être conditionnée au cofinancement ULCO)**

**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*

*Directeur du « Laboratory of Applied Studies for Sustainable Development and Renewable Energy » (LEADDER)/ 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

**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

**MAROC – Université Mohammed VI**

- Thématique :

- (1) Mathématiques Appliquées, Sciences de Données
- (2) Sciences de l'Ingénieur (informatique, traitement du signal et de l'industrie 4.0)
- (3) Ingénierie des systèmes complexes

**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 : 13

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2022) : 14

Cotutelles en cours au sein du laboratoire : 3

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2018-2022 : 38 mois

#### **\*ENCADREMENT**

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

Nom, Prénom du directeur de thèse : **Dr. Mohammad KASSEM**

Nombre de doctorats en préparation sous la direction du directeur de thèse : **2 thèses en cotutelle**

#### **Avis détaillé du directeur de thèse :**

*Cette thèse s'inscrit dans le secteur santé-environnement (contrôle de métaux lourds écotoxiques). Le sujet porte sur (1) la synthèse et la caractérisation macroscopique des verres de chalcogénures contenant des ions cuivre, (2) les études structurales et de transport ionique dans ces verres chalcogénures sensibles aux cations métalliques et (3) tester leur capacité à être utilisés comme matériaux pour la surveillance de l'environnement (capteurs chimiques) et si possible comme matériaux thermoélectriques. Ce sujet appartient aux thématiques principales de notre équipe et celles de notre laboratoire. Ces dernières portent essentiellement sur le domaine de la surveillance de l'environnement, qui est devenue un champ à part entière des écotecnologies et constitue généralement le premier pilier des politiques de gestion de l'environnement pour les risques chroniques (qualité de l'eau, de l'air, etc.) et les risques accidentels. J'émet un avis très favorable sur ce projet de thèse.*

Signature du directeur de thèse

Fait à Dunkerque, le 8/03/2023  
Mohammad KASSEM

#### **Avis détaillé du directeur de laboratoire :**

Ce sujet de thèse tire profit des savoir-faire et compétences développés au LPCA depuis plus d'une décennie. Dans ce projet est proposé la production de nouveaux verres chalcogénures conducteurs pour les caractériser le plus finement possibles, en exploitant une grande diversité de moyens, pour ensuite réaliser et spécifier un capteur dédié à la détection des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution. C'est sans aucun doute un sujet très complet avec un impact potentiel environnementale et scientifique important. Le ou la candidate aura l'occasion d'acquérir une expertise dans de nombreux domaines, favorable à une excellente insertion professionnelle. C'est également une opportunité de disposer de nouvelles techniques pour la surveillance et la détection du cuivre, responsable de nombreuses pathologies et en trop forte concentration dans les ressources en eau du Liban.



Je soutiens sans réserve cette demande de finance pour engager un travail en cotutelle avec le « Laboratory of Applied Studies for Sustainable Development and Renewable Energy ».

Signature du directeur de laboratoire

Fait à Dunkerque, le 8/03/2023  
Gaël Mouret, Directeur LPCA

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Gaël Mouret". The signature is fluid and cursive, with a large initial "G" and "M".



## PROJET DE THESE

**\*Intitulé du projet de thèse en français :** *Synthèse et caractérisation de verres de chalcogénure contenant du cuivre pour une application dans la surveillance de l'environnement*

**\*Intitulé du projet de thèse en anglais:** *Synthesis and characterisation of copper containing chalcogenide glasses for environmental monitoring application*

**\*Domaine scientifique :** Chimie de Matériaux

**\*Résumé en français (1/2 page maxi.) :**

*Dans le cadre de cette thèse, des nouveaux verres chalcogénures conducteurs à base de soufre ou sélénium et dopés en cuivre seront synthétisés et leur propriétés physico-chimiques en vue d'application en tant que membrane sensible de capteurs chimiques potentiométriques seront étudiés. Dans un premier temps, le domaine vitreux des nouveaux verres sera défini à l'aide de mesures de Diffraction de Rayons X (DRX) de laboratoire et les propriétés macroscopiques, incluant les densités et les températures caractéristiques ( $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_m$ ) seront mesurées et analysées selon les compositions. Dans un deuxième temps, les propriétés de transport des matériaux seront examinées en utilisant une combinaison de différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie d'impédance complexe et les méthodes de diffusion du traceur radioactif. Aussi, la structure de membranes de chalcogénures sera étudiée en utilisant la spectroscopie Raman, le rayonnement synchrotron et les faisceaux de neutrons. Enfin, la dernière partie de cette thèse sera entièrement consacrée à la caractérisation de nouveaux capteurs chimiques pour la détection des ions  $Cu^{2+}$  en solution.*

**\*Résumé en anglais (1/2 page maxi.) :**

*New copper containing conductive chalcogenide glasses based on sulphur or selenium will be synthesized and their physicochemical properties will be studied for potential application as sensitive membranes in potentiometric chemical sensors. First, the vitreous domain of the new glasses will be defined using laboratory X-ray diffraction, and the macroscopic properties, including densities and characteristic temperatures ( $T_g$ ,  $T_x$ , and  $T_m$ ), will be measured and analysed. Second, the transport properties of the materials will be examined using a combination of different analysis techniques such as complex impedance spectroscopy and radioactive tracer diffusion methods. Additionally, the structure of the chalcogenide membranes will be studied using Raman, synchrotron radiation, and neutron beams. Finally, the last part of this thesis will be entirely devoted to the characterization of new chemical sensors for the detection of  $Cu^{2+}$  ions in solution.*

Projet de thèse (5 pages maxi.) :

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

In a modern society, where environmental monitoring constitutes the first pillar of environmental management policies for chronic risks and accidental risks to the environment, the control of the quality of water, air and soil has become essential. Therefore, and in this field of environmental monitoring, the control of heavy metal levels is very important because there is a direct impact on public health. Among the heavy metals, known to be the most dangerous from an environmental and health point of view, is copper as shown from Table 1. The later displays the norms concerning certain heavy metals in industrial atmospheric emissions in France and the European Union.

**Table 1.** Heavy-metal limits concentrations in industrial air emissions in France and the European Union.

Directives sources	Elements	Concentration limit
Directive n° 2010/75/UE du 24/11/10	Cd, Tl	Total: 0.05 mg.Nm <sup>-3</sup>
	Hg	0.05 mg.Nm <sup>-3</sup>
	Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V	Total: 0.5 mg.Nm <sup>-3</sup>
Directive 1999/30/CE	Pb	0.5 µg.Nm <sup>-3</sup>
Directive 2004/107/CE	As	6 ng.Nm <sup>-3</sup>
	Cd	5 ng.Nm <sup>-3</sup>
	Ni	20 ng.Nm <sup>-3</sup>

Copper metal is of considerable toxicity with destructive impact on most organ systems. Long-term exposure to copper leads to organ system toxicity such as damages of liver and kidneys. In addition, copper is implicated directly or indirectly in the pathogenesis of numerous neurological diseases, including Alzheimer's disease, Huntington's disease, Parkinson's disease, and Wilson's disease.

In this respect, in France, copper is mainly emitted by the transport sector and by steel plants, etc. In a country like Lebanon, and as a direct result of burning waste, the concentration of heavy metals such as lead, cadmium, manganese, titanium, chromium and arsenic has increased by 98-144% (2016). Moreover, a report by the Agricultural Research Institute shows the real disaster of water resources in Lebanon, as the water from the rivers flowing into the sea contains mercury, lead, copper, arsenic and nitrogen. For these reasons, it is imperative to constantly monitor the concentration of Copper in the aquatic environment and therefore, it is necessary to develop new and ever more efficient sensors.

It is in this context that the "Functional Materials" team of LPCA Laboratory, located in one of the most industrialized regions of Europe and its Lebanese partner of the LEADDER Laboratory have focused during the last years on the development of potentiometric chemical sensors based on chalcogenide glass membranes for the detection of heavy metal ions, mercury and lead. This work, which is a part of a strong environmental context linked to water quality, will continue for the copper.

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



The recruited PhD student will join the functional materials group at the LPCA Laboratory and profit from recent research and skills available in the fields of materials science and environmental monitoring. The group is specialised in the synthesis of glasses and glass-ceramic for environmental and energy applications. It has a historical experience in the domain of chemicals sensors destined to the detection of metal ions in aqueous mediums. This includes mercury [1,2,5-9], lead [3,4], cadmium [10]. It is in this context that the LPCA laboratory is proposing the current thesis project destined to the study of new copper based glassy chalcogenide system and their potential application as active membranes in potentiometric chemical sensors.

In comparison to commercially available devices that use crystallized electrodes, sensors made with chalcogenide glasses exhibit superior sensitivity, selectivity, and chemical stability. These sensors also demonstrate enhanced durability, resulting in a more stable potential and extended lifespan, particularly in aggressive environments. Considering that the performance of sensors is closely linked to the composition, structure, and properties of the glassy materials, such as ionic and/or electronic transport properties, our team has developed expertise in the synthesis and characterization of chalcogenide glasses, enabling them to establish the connections between these characteristics and properties. The full cycle of research, including the synthesis of new chalcogenide glasses (melt-quenching method in evacuated silica tubes and the mechanical milling technique using Planetary Micro Mill Pulverisette 7 premium line), analysis of macroscopic and transport properties, and structural characterization of materials using advanced experimental and theoretical methods, is carried out in-house to develop sensors with optimal sensitivity, detection limit, selectivity coefficients, reproducibility, and pH influence, while accounting for the presence of interfering ions.

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

The work to be carried out within the framework of this research project can be divided into two main parts: a first ***fundamental*** part devoted to the synthesis of new chalcogenide glasses and the characterization of their physico-chemical properties, and a second ***application*** part related to evaluating the potential of these new glasses to be used as a sensitive membrane in potentiometric chemical sensors.

#### ***Fundamental part:***

- Synthesis of chalcogenide glasses using the melt-quenching method in silica tube under vacuum
- Determination of vitreous domain using laboratory X-ray diffraction (XRD)
- Macroscopic properties measurements such as the density and the characteristic temperatures ( $T_g$ ,  $T_c$  and  $T_m$ ) analyzed using DSC.
- The study of the transport properties in disordered materials using a combination of different analytical techniques such as complex impedance spectroscopy, the Wagner method, and the radioactive tracer diffusion method.
- The Structural analysis of disordered materials using (1) high energy X-ray diffraction and neutron scattering techniques. They make it possible to clearly establish certain short- and medium-distance correlations in glasses and to formulate hypotheses on the conduction mechanisms that are likely to operate and (2) Raman studies of both chalcogenide glasses and their crystalline counterparts that are employed to obtain information on the local structure of materials.





- DFT modelling of Raman data using the local calculation means of ULCO University (Platform Calculco). To this end, the Gaussian 16 software associated with its GaussView graphical user interface is employed. DFT calculations allow the identification of characteristic vibrational signatures and the most stable specific bond configurations in glasses and crystals

**Application part:**

- Elaboration of sensor membranes based upon chalcogenide glasses containing copper Cu<sup>2+</sup> ions
- Sensor characterisation (detection limit, selectivity in presence of interfering ions, pH working domain, reproducibility, etc.)

<b>Durée de thèse = 36 mois</b>	
<b>0-3 mois</b>	Bibliographical work, training on synthesis techniques
<b>3-18 mois</b>	Materials synthesis
<b>6-24 mois</b>	macroscopic characterization: XRD, density, DSC, SEM, conductivity and radioactive tracer diffusion measurements
<b>12-24 mois</b>	Structural characterization: HEXRD, ND, Raman, etc. DFT modeling of Raman structural data
<b>15-30 mois</b>	Preparation and characterization of chemical sensors
<b>30-36 mois</b>	PhD writing

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

The utilization of heavy metal-doped chalcogenide glasses has significant importance in both theoretical and practical applications. On the fundamental front, this study is focused on revealing the structural properties and ion transport mechanisms of materials, which is a crucial area of research with implications in solid-state physics, energy storage and conversion, sensors, and other fields. From an applied standpoint, the focus is on developing glasses for the fabrication of chemical sensors capable of detecting heavy metals. This research has industrial relevance, as the manufactured chemical sensors can be employed on-site to monitor heavy metal emissions in real-time, contributing to sustainable development. Furthermore, the development of chemical sensors to detect Cu<sup>2+</sup> ions has the potential to lead to the filing of a patent. The research findings will be disseminated through at least one publication in an international peer-reviewed scientific journal, in addition to an oral presentation or poster at an international conference.

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

- **collaborations**

The described project will rely heavily on national and international collaborations for all characterization studies, including:

- ✓ Laboratory of Applied Studies for Sustainable Development and Renewable Energy (LEADDER), Lebanon
- ✓ LASIRE, Université de Lille 1, France





- ✓ ISIS Facility for neutron diffraction, UK
- ✓ Diamond facility for HE-XRD diffraction, UK
- ✓ Advanced Photon Source (APS), Chicago (USA)
- ✓ Spring-8 at Osaka (JAPON)

• **Publications portant directement sur le sujet**

1. R. Zaiter, **M. Kassem**, D. Fontanari, A. Sokolov, T. Usuki, M. Bokova, A.C. Hanon, C.J. Benmore, F. Cousin, I. Ozheredov, E. Bychkov. Unexpected role of metal halides in a chalcogenide glass network. *Materials and Design*, **2022**, pp. 110547 (doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110547> ; **IF** = 7.991)
2. R. Zaiter, **M. Kassem**, D. Fontanari, M. Bokova, F. Cousin, T. Usuki, E. Bychkov. Chemically-invariant percolation in silver thioarsenate glasses and two ion-transport regimes over 5 orders of magnitude in Ag content. *Journal of Non-crystalline Solids*, **2022**, Vol. 584, pp. 121513 (doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121513> ; **IF** = 3.531)
3. B. Alrifai, **M. Kassem**, J. Toufaily, M. Bokova, E. Bychkov. Pb<sup>2+</sup> potentiometric chemical sensors based on lead and silver doped thioarsenate glasses. *Journal of Solid State Sciences*, **2022**, Vol. 131, pp. 106955 (doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106955> ; **IF** = 3.752)
4. B. Alrifai, **M. Kassem**, M. Bokova, M. Fourmentin, C. Poupin, 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**, Vol. 105, pp. 2605-2615 (doi: <https://doi.org/10.1111/jace.18282> ; **IF** = 3.784)
5. **M. Kassem**, S. Khaoulani, E. Bychkov. Ionic transport in AgI-HgS-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses: Critical percolation and modifier-controlled domains. *Journal of the American Ceramic Society*, **2018**, Vol.101, pp. 2287-2296 (doi: [10.1111/jace.15414](https://doi.org/10.1111/jace.15414); **IF** = 3.502)
6. S. Khaoulani, **M. Kassem**, S. Fourmentin, E. Bychkov, The AgI-HgS-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glassy system: Macroscopic properties and Raman scattering studies. *Journal of Alloys and Compounds*, **2016**, Vol. 685, pp. 752-760 (doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.197>; **IF** = 4.175)
7. **M. Kassem**, A. Sokolov, A. Cuisset, T. Usuki, **S. Khaoulani**, P. Masselin, D. Le Coq, J. C. Neufeind, M. Feygenson, A. C. Hannon, C. J. Benmore, E. Bychkov. Mercury sulfide dimorphism in thioarsenate glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, **2016**, Vol. 120, pp. 5278-5290 (doi: [10.1021/acs.jpbc.6b03382](https://doi.org/10.1021/acs.jpbc.6b03382); **IF** = 2.923)
8. **M. Kassem**, S. Khaoulani, A. Cuisset, D. Le Coq, P. Masselin, E. Bychkov. Mercury thioarsenate glasses: a hybrid chain/pyramidal network. *Journal of RSC Advances*, **2014**, Vol. 4 (90), pp. 49236-49246 (doi: [10.1039/c4ra07811j](https://doi.org/10.1039/c4ra07811j); **IF** = 3.108)
9. **M. Kassem**, M. Bokova, A. Tverjanovich, D. Fontanari, D. Le Coq, A. Sokolov, P. Masselin, S. Kohara, T. Usuki, A.C. Hanon, C. J. Benmore, E. Bychkov. Bent HgI<sub>2</sub> Molecules in the Melt and Sulfide Glasses: Implications for Non-Linear Optics. *Chemistry of materials*, **2019**, Vol. 31, pp. 4103-4112 (doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00860>; **IF** = 9.567)
10. 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 (doi: [10.1149/05012.0357ecst](https://doi.org/10.1149/05012.0357ecst))