



**DOSSIER DE CANDIDATURE  
A UNE ALLOCATION DE  
RECHERCHE POUR LA RENTREE 2019**

**Titre de la thèse : Application des verres de chalcogénures dans le système de mesure multi métaux lourds pour analyses en continu**

**Laboratoire d'accueil ULCO** : Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA)

**Priorité du laboratoire, tous supports de financements confondus : 4**

**Directeur de thèse ULCO** : Pr. Eugène BYCHKOV (directeur de thèse)  
Dr. Maria BOKOVA (co-encadrent de thèse)

**×LIBAN – Université Libanaise**

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**
- (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**

**×LIBAN – CNRS Libanais**

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**
  - (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**

**\*LABORATOIRE D'ACCUEIL**

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

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2018) : **12**

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2014-2018 :  
**3 ans**

**ENCADREMENT**

Nom, Prénom du directeur de laboratoire : **Pr. Hervé DELBARRE**

Nom, Prénom du directeur de thèse (si différent du directeur de laboratoire) : **Pr. Eugène BYCHKOV**

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

Avis détaillé du directeur de thèse :

Notre équipe « Matériaux Fonctionnels » du LPCA a des compétences dans le domaine de l'élaboration des membranes en verres chalcogénures pour les capteurs chimiques sélectives aux ions des métaux lourds. Depuis 2007, cinq thèses ont été soutenues sur ce sujet et de nouvelles compositions vitreuses ont été développées pour des utilisations en tant que membranes pour la détection des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  et  $Tl^{+}$ . Les importantes collaborations industrielles développées ces dernières années par notre équipe l'ont été en partie grâce à cette activité qui a pu être valorisée au travers de publications scientifiques et brevets... Après avoir préparé chaque capteur individuellement et défini le plus performant selon les conditions, nous ambitionnons de mettre au point un système de mesure pour différents métaux lourds et le travail d'un doctorant sur ce sujet de thèse est primordial. Pour toutes ces raisons, je soutiens sans réserve ce projet de thèse.

Signature du directeur de thèse Fait à  
Dunkerque, le 20/03/2019



Avis détaillé du directeur de laboratoire :

Le groupe, dans la thématique « Matériaux Fonctionnels » du laboratoire a une longue expérience de la mise au point de capteurs à base de verres chalcogénures pour les applications environnementales. Elle développe pour cela des verres spécifiques pour la mise au point de capteurs chimiques de métaux lourds. Le sujet est donc d'un grand intérêt à la fois d'un point de vue fondamental dans le domaine des matériaux et d'un point de vue plus appliqué. Avis très favorable.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and strokes, is positioned to the left of the signature text.

Signature du directeur de laboratoire Fait à  
Dunkerque, le 20/03/2019

**PROJET DE THESE**

Intitulé du projet de thèse :

Application des verres de chalcogénures dans le système de mesure multi métaux lourds pour analyses en continu

Domaine scientifique :

**Environnement (dont Climat et Biodiversité)**

**Matériaux**

Résumé (1/2 page maxi.) :

Le projet de thèse proposé par le Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère (LPCA) porte sur le développement d'un système de mesures en continu de polluants métalliques en milieu aqueux à l'aide d'électrodes sélectives aux ions constituées de membranes en verres chalcogénures. Ces capteurs répondent à plusieurs exigences telles que le coût diminué, la mesure en temps réel et en continu ce qui rend les membranes à base de verres chalcogénures des matériaux prometteurs pour la détection chimique des ions de métaux. 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.

Dans le cadre de cette thèse, les nouveaux capteurs chimiques spécifiques aux ions de Cadmium et de Mercure vont être développés. Dans un premier temps, des verres chalcogénures dopés en cadmium et mercure 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 individuels pourront être fabriqués et évalués par comparaison avec les techniques standards de laboratoire. Enfin l'assemblage du système de mesures multi-métaux incluant les capteurs au Plomb et au Thallium, développés récemment au laboratoire, pourra être réalisé et testé sur site industriel.



Projet de thèse (5 pages maxi.) :

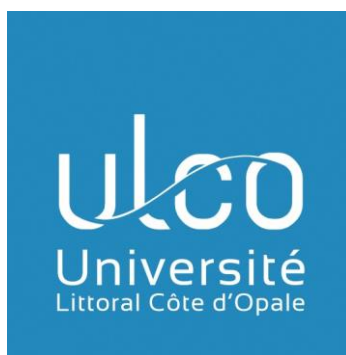
***Développer sur cinq pages :***

***n Le sujet de recherche choisi et son contexte scientifique***

La gravité des problèmes environnementaux ne cesse de croître comme en témoignent les mesures adoptées en faveur des écotecnologies qui couvrent plusieurs approches majeures comme la réduction des émissions polluantes à la source des procédés industriels, la préservation des ressources naturelles et la maîtrise des risques environnementaux. Les besoins de la surveillance de l'eau, des sols et de l'air ambiant, émis par les réglementations européennes et nationales poussent de plus en plus vers des analyses en temps réel sur place ou in situ.

Le contrôle en taux des métaux lourds tels que le cadmium, mercure, cuivre, étain, plomb, zinc est très important car il y a un impact direct sur la santé publique. En effet, il est clairement établi que présents dans l'air sous forme de fines poussières, ils se déposent le long des voies respiratoires. Les particules les plus grosses sont arrêtées au niveau des voies respiratoires supérieures, pour être ensuite dégluties et parvenir dans l'appareil digestif; les plus fines allant jusqu'aux alvéoles pulmonaires. Ces poussières se déposent également sur les sols, les eaux, les végétaux et peuvent gravement contaminer les chaînes alimentaires par bioaccumulation. Les effets engendrés par ces polluants sont variés et dépendent également de l'état chimique sous lesquels on les rencontre (métal, oxyde, sel, particule organométallique). Les sources anthropiques de métaux lourds les plus importantes sont les activités faisant appel à la combustion de fioul lourd ou de combustibles minéraux, les incinérateurs de déchets, les industries manufacturières de type fonderie, usines métallurgiques pour les métaux ferreux et non ferreux, l'érosion des caténaires dans le transport ferroviaire et l'érosion des plaquettes dans tout système de freinage.

Des normes de qualité de l'air ou des eaux de rejet 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. C'est dans ce contexte que le Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère (LPCA) propose un sujet de thèse portant sur le développement d'un système de mesures multi-métaux en continu dans l'eau d'une façon directe et dans l'air d'une façon indirecte à l'aide d'électrodes sélectives aux ions constituées de membranes en verres chalcogénures.



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

Les verres chalcogénures sont des matériaux prometteurs comme membranes sensibles aux métaux lourds et anions toxiques en milieu aqueux [1]. Par rapport aux dispositifs disponibles dans le commerce, utilisant des électrodes cristallisées, ils possèdent une sensibilité, sélectivité et stabilité chimique bien meilleure. Leur durabilité est également accrue générant un potentiel plus stable et une durée de vie plus élevée notamment en milieu agressif. La performance des capteurs est directement liée à la composition, la structure et les propriétés de transport ionique et/ou électroniques dans les matériaux vitreux. Les compétences de l'équipe

« Matériaux Fonctionnels » dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation des verres chalcogénures permettent de déterminer les relations entre ces caractéristiques et propriétés. L'élaboration de capteurs bénéficie d'un cycle complet de recherches réalisées en interne : de la synthèse de nouveaux verres chalcogénures jusqu'à la caractérisation des performances des capteurs produits (sensibilité, limite de détection, coefficients de sélectivité en présence d'ions interférents, reproductibilité et influence du pH) sans oublier les étapes intermédiaires d'analyse des propriétés macroscopiques et de transport et la caractérisation structurale des matériaux utilisant les méthodes expérimentales et théoriques les plus avancées.

Nos précédents travaux de recherche en collaboration avec l'industriel Arcelor Mittal Dunkerque (5 contrats de recherche consécutifs depuis 2002) nous ont amené au développement d'un prototype de laboratoire de détection du Plomb dans les particules atmosphériques et aux études approfondies de la spéciation de métaux lourds, de la structure et de la réactivité de particules atmosphériques en utilisant les grands instruments [2]. A noter que la mise au point de ce prototype de laboratoire avait été co-financé par l'ADEME et que ces recherches ont abouti au brevetage d'un nouveau capteur chimique pour la détection du Pb [3]. Plus récemment, les études menées dans le cadre de la thèse de Mohammad KASSEM (soutenu le 21/10/2010), Rémi BOIDIN (soutenu le 22/10/2013), Sohayb KHAOULANI (soutenu le 16/12/2015), Alla PARASKIVA (soutenu le 15/12/2017) et Rayan ZAITER (soutenu le 11/12/2018) ont permis de développer de nouvelles compositions vitreuses pour des utilisations en tant que membranes en verres chalcogénures pour la détection de Cadmium, de Mercure et de Thallium [4-10]. Les capteurs sélectifs aux ions  $Hg^{2+}$  ont été déjà testés pour mesurer la teneur en mercure des échantillons provenant de rejets industriels, de marais et de canal d'eau au centre-ville de Saint-Omer. La continuation de ce travail peut permettre d'améliorer les propriétés des capteurs et résoudre les problèmes méthodologiques, car leur utilisation actuelle est limitée à 20 ppb liée aux réactions d'hydrolyse d' $Hg^{2+}$  dans le milieu naturelle.

### ***n Le programme et l'échéancier de travail***

Le doctorant s'intégrera dans de la thématique « Matériaux Fonctionnels » du LPCA, et plus particulièrement dans l'activité « Verres Chalcogénures » composée d'un professeur, trois maîtres de conférences et deux doctorants. Il s'attachera



d'abord aux études fondamentales qui sont primordiales dans le sujet de thèse proposé. Il développera ensuite les deux types de capteurs pour le cadmium et le mercure selon la méthodologie décrite ci-dessous avant de développer le système multi-polluants. Le sujet ambitieux décrit s'appuiera fortement sur les compétences et savoir-faire disponibles au laboratoire.

Volet 1 : Synthèses et caractérisations macroscopiques de nouveaux verres pour des applications en tant que membranes d'électrode sélective aux ions Cd(II) et Hg(II)

Après un nécessaire travail de bibliographie, deux nouveaux systèmes ternaires pour chacun des deux métaux seront synthétisés et étudiés en utilisant la diffraction de rayons X (DRX) de laboratoire afin d'en déterminer les domaines vitreux. Les synthèses seront réalisées à partir des éléments ou composés de très haute pureté par les techniques de synthèse sous vide habituelles pour des verres de chalcogénures. Après les mesures de diffraction de rayons X de laboratoire effectuées pour vérifier la nature vitreuse des échantillons, les caractérisations macroscopiques mises en œuvre comprendront les mesures de densité et mesures thermocalorimétriques par DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Volet 2 : Caractérisations électriques et structurales des nouveaux verres chalcogénures

### 2.1. Propriétés de transport

Trois types de mesures seront entreprises pour caractériser les valeurs et types de conductivités des verres : (i) mesures des conductivités par impédance complexe pour des températures allant de l'ambiante à un peu plus de 200°C, (ii) mesures de la diffusion par traceur radioactif et (iii) mesures de la conductivité électronique par la méthode de polarisation Wagner.

### 2.2. Structure

Les matériaux pour nos capteurs sont des matériaux vitreux qui se caractérisent par une absence d'ordre à grande distance. Cette propriété structurale rend l'utilisation de techniques de diffractions de laboratoire pour la caractérisation structurale peu appropriée. Le seul recours possible consiste à utiliser des RX haute énergie et des faisceaux de neutrons sur les grands instruments (synchrotrons haute énergie de 3ème génération, sources neutroniques à spallations et réacteurs). D'autres types d'analyses structurales de laboratoire (Spectroscopie Mössbauer ou Raman, microscopies en transmission, ...) et texturales (microscopie à balayage) seront aussi utilisés pour obtenir des informations supplémentaires. Ces recherches fondamentales sont indispensables car la structure de matériaux détermine leurs propriétés telles que les caractéristiques du transport, les propriétés électroniques et optiques. La réponse améliorée des capteurs (sensibilité, sélectivité, stabilité) dépend essentiellement de ces propriétés. La modélisation structurale en utilisant les méthodes RMC et DFT-MD va être utilisée pendant cette étape d'étude.



### Volet 3 : Application des verres chalcogénures en tant que capteurs chimiques

#### 3.1 Fabrication et caractérisations des nouveaux capteurs chimiques pour le cadmium(II) et le mercure(II)

Les capteurs qui se présentent sous forme d'électrodes seront préparés par les méthodes conventionnelles. Leurs courbes d'étalonnage seront tracées à partir de mesures potentiométriques. La sensibilité, la sélectivité vis-à-vis de cations interférents, la limite de détection, le temps de réponse et la stabilité des capteurs dans différents milieux seront définis. La réponse des capteurs dans des conditions de pH différents sera également étudiée.

#### 3.2 Mise au point d'un système de mesure multi-métaux pour analyses en continu

Après avoir préparé chaque capteur individuellement et défini le plus performant selon les conditions, nous ambitionnons de mettre au point un système de mesure pour différents métaux lourds. La nature des métaux recherchés à l'aide d'un tel système pouvant être utilisé en continu, dépendra essentiellement de la zone de pH dans laquelle la mesure du cation métallique est possible. Pour déterminer clairement les métaux visés, le doctorant s'appuiera à la fois sur les recherches récentes de notre équipe ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Tl^{+}$ ), ses résultats et la littérature.

<b>Durée de thèse - 36 mois</b>	
<b>0-3 mois</b>	Recherche bibliographiques
<b>0-18 mois</b>	Synthèse et caractérisation macroscopique des verres chalcogénures
<b>6-24 mois</b>	Caractérisations électriques et structurales des verres chalcogénures
<b>18-33 mois</b>	Fabrication et caractérisations des nouveaux capteurs chimiques pour le cadmium(II) et le mercure(II) et mise au point d'un système de mesure multi-métaux pour analyses en continu
<b>33-36 mois</b>	Rédaction de la thèse

#### ***n Les retombées scientifiques et économiques attendues***

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. Les résultats de cette recherche peuvent favoriser la collaboration avec l'industrie et être valorisés au travers de publications scientifiques et brevets.

Les verres chalcogénures sont les matériaux prometteur pour applications diverses. Une bonne connaissance de la structure et leurs propriétés ainsi que la synthèse de nouveaux systèmes vitreux permet d'envisager une autre application (conducteurs ioniques pour les batteries 'sodium-ion', l'avenir de stockage de l'énergie électrochimique et les voitures électriques).



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

La partie fondamentale, notamment les caractérisations structurales sur les grands instruments, seront effectuées aux travers des diverses collaborations du LPCA parmi lesquelles on peut citer selon la nature du rayonnement :

- Diffraction de Rayons X haute énergie : European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble, Advanced Photon Source (APS) à Chicago (USA), Spring-8 à Osaka (Japon), ...
- Diffusion de Neutrons : Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay, ISIS à Oxford, ...

La caractérisation des verres par la spectroscopie Raman va être réalisée au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) à l'Université de Lille 1.

- [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. Milochova, E. Bychkov, Lead detection in industrial atmospheric particles, J. Phys. Soc. Japan, 2010, Vol. 79, Suppl. A, pp. 173-176.
- [3] M. Miloshova, E. Bychkov, Verre chalcogénure et capteur chimique le comprenant, Brevet français n° 06 08805 déposée le 6 octobre 2006, mention de la délivrance : BO de la propriété industrielle n° 09/02 du 09.01.09 (n° publication 2 906 804).
- [4] 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. doi:10.1016/j.ssi.2010.01.029
- [5] 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.
- [6] M. Bokova, I. Alekseev, D. Kalyagin, V. Tsegelnik, Y. Ermolenko, E. Bychkov <sup>204</sup>Tl tracer diffusion and conductivity in thallium thiogermanate glasses, Solid State Ionics, 2013, Vol. 253, pp. 101-109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.001>
- [7] R. Boidin, D. Le Coq, A. Cuisset, F. Hindle, J.-B. Brubach, K. Michel, E. Bychkov, Study of the pseudo-ternary HgI<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vitreous system, J. Solid State Chem., 2013, Vol. 199, 264-270. DOI: 10.1016/j.jssc.2013.01.006.
- [8] 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.197>
- [9] 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, J. Phys. Chem. B, 2018, Vol. 122, pp. 4179-4186. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00739
- [10] 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. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.375>