

CAPPIM : CARBON DOTS AS PHOTONINITIATORS FOR POLYMERIZATION IN INNOVATIVE MATERIALS

PHD SUPERVISORS: Pr. CHRISTIAN LEY, DR. ANNE-SOPHIE SCHULLER, DR. ARIANA VILLARROEL MARQUEZ

UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE - Laboratoire de photochimie et d'ingénierie macromoléculaire (LPIM)
- EA 4567 – 3B, RUE A. WERNER, 68093 MULHOUSE CEDEX.

TÉL : 03 89 33 50 14 / E-MAIL : CHRISTIAN.LEY@UHA.FR

Carbon-based nanomaterials, and more specifically carbon dots (CDs), are attracting increasing interest in the fields of materials science, chemistry, and photonics. These quasi-spherical nanostructures, characterized by their small size (less than 10 nm) and surface rich in functional groups, have a good chemical stability, a low toxicity and exhibit remarkable optical, photochemical, and electrochemical properties, making them highly attractive in various applications like bioimaging, [1, 2] sensing [3], photocatalysis [4]...

In this Ph.D. project, we propose to study the **photochemical and electrochemical properties of CDs** to develop **highly efficient photoinitiating system** for **polymer material**. This approach, still not widely explored, [5] could not only broaden the horizons of CDs applications but also contribute to significant advances in the manufacturing of high-performance polymer materials.

This project will be structured around the following axes:

1. **Design, synthesis, and modification of carbon dots:** synthesis of CDs with tailored optical and electrochemical properties (visible light absorption, high luminescence yields, long lifetimes, low and/or tunable redox potential, etc.);
2. **Optimization of photoinitiating systems:** i.e. nature and concentration of photoinitiator and coinitiator contents and evaluation of their performance towards photopolymerization (radical and/or cationic) kinetics and yields;
3. **Study of photochemical mechanisms:** Analysis of the physico-chemical and electronic phenomena at the molecular and nanostructure scale, of the reactivity of CDs such as radical generation, formation of photoinduced intermediates;
4. **Development of advanced polymer materials:** using CDs photoinitiator systems to the synthesis of functional polymers such as additive manufacturing in DLP systems [6], towards high end tomographic printing, electrospinning for example.

By combining an experimental and theoretical approach, this project aims to lay the groundwork for a better understanding of the value of carbon dots as multifunctional agents while paving the way for new applications in materials chemistry and additive manufacturing.

Profile: Ideal PhD candidates should hold a Master's degree (M2) in chemistry, physical-chemistry, materials science, or a related field. A background in photochemistry, electrochemical analysis and polymer science being advantageous. Candidates should be innovative, able to work independently and collaboratively.

The application process: candidates should send a detailed CV (contact details of referees is welcome), with a covering letter to christian.ley@uha.fr, anne-sophie.schuller@uha.fr, and ariana.villaruel-marquez@uha.fr. Please note that the recruitment process will include a public audition in front of the Doctoral School Council.

- [1] F. Lin, C. Jia, F.-G. Wu, Carbon Dots for Intracellular Sensing, *Small Structures*, 3 (2022) 2200033.
[2] W. Meng, X. Bai, B. Wang, Z. Liu, S. Lu, B. Yang, Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications, *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 2 (2019) 172-192.
[3] X. Sun, Y. Lei, Fluorescent carbon dots and their sensing applications, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 89 (2017) 163-180.
[4] X. Luo, Y. Zhai, P. Wang, B. Tian, S. Liu, J. Li, C. Yang, V. Strehmel, S. Li, K. Matyjaszewski, G. Yilmaz, B. Strehmel, Z. Chen, Light-Mediated Polymerization Catalyzed by Carbon Nanomaterials, *Angewandte Chemie International Edition*, 63 (2024) e202316431.
[5] W. Tomal, T. Świergosz, M. Pilch, W. Kasprzyk, J. Ortyl, New horizons for carbon dots: quantum nano-photoinitiating catalysts for cationic photopolymerization and three-dimensional (3D) printing under visible light, *Polym. Chem.*, 12 (2021) 3661-3676.
[6] D. Krok, W. Tomal, A.J. Knight, A.I. Tartakovskii, N.T.H. Farr, W. Kasprzyk, J. Ortyl, Highly efficient carbon dot-based photoinitiating systems for 3D-VAT printing, *Polym. Chem.*, 14 (2023) 4429-4444.

CAPPIM : CARBON DOTS AS PHOTONINITIATORS FOR POLYMERIZATION IN INNOVATIVE MATERIALS

DIRECTEURS : PR. CHRISTIAN LEY, DR. ANNE-SOPHIE SCHULLER, DR. ARIANA VILLARROEL MARQUEZ
UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE - Laboratoire de photochimie et d'ingénierie macromoléculaire (LPIM)
- EA 4567 – 3B, RUE A. WERNER, 68093 MULHOUSE CEDEX.

TÉL : 03 89 33 50 14 / E-MAIL : CHRISTIAN.LEY@UHA.FR

Les nanomatériaux à base de carbone, et plus spécifiquement les nanoparticules de carbone (CDs), suscitent un intérêt croissant dans les domaines de la science des matériaux, de la chimie et de la photochimie. Ces nanostructures, caractérisées par leur petite taille (moins de 10 nm) et leur surface riche en groupes fonctionnels, possèdent une bonne stabilité chimique, une faible toxicité et présentent des propriétés optiques, photochimiques et électrochimiques remarquables, les rendant très attractifs pour diverses applications telles que la bio-imagerie, [1, 2] la détection [3], la photocatalyse [4]...

Dans ce projet doctoral, nous proposons d'étudier les propriétés photochimiques et électrochimiques des CDs pour développer des systèmes photoamorceurs hautement efficaces pour les matériaux polymères. Cette approche, encore peu explorée, [5] pourrait non seulement élargir les horizons des applications des CDs, mais aussi contribuer à des avancées significatives dans la fabrication de matériaux polymères haute performance. Ce projet sera structuré autour des axes suivants :

1. Conception, synthèse et modification des points de carbone : synthèse de CDs avec des propriétés optiques et électrochimiques adaptées (absorption de la lumière UV-visible, rendements de luminescence élevés, longues durées de vie, potentiel redox faible et/ou ajustable, etc.) ;
2. Optimisation des systèmes photoamorceurs : c'est-à-dire la nature et la concentration des contenus en photoamorceur et co-amorceur et l'évaluation de leurs performances en termes de cinétique et de rendements de photopolymérisation (radicalaire et/ou cationique) ;
3. Étude des mécanismes photochimiques : analyse des phénomènes physico-chimiques et électroniques à l'échelle moléculaire et nanostructurale, de la réactivité des CDs tels que la génération de radicaux, la formation d'intermédiaires photoinduits ;
4. Développement de matériaux polymères avancés : utilisation des systèmes photoamorceurs à base de CDs pour la synthèse de polymères fonctionnels tels que la fabrication additive dans les systèmes DLP [6], l'impression 3D tomographique, l'électrofilage par exemple.

En combinant une approche expérimentale et théorique, ce projet vise à poser les bases d'une meilleure compréhension de la valeur des points de carbone en tant qu'agents multifonctionnels tout en ouvrant la voie à de nouvelles applications dans la chimie des matériaux et la fabrication additive.

Profil : Les candidats idéaux au doctorat doivent être titulaires d'un Master (M2) ou équivalent en chimie, physico-chimie, science des matériaux ou dans un domaine connexe. Une expérience en photochimie, en analyse électrochimique et en science des polymères serait un atout. Les candidats doivent être innovants, capables de travailler de manière indépendante et collaborative.

Processus de candidature : les candidats doivent envoyer un CV détaillé (les coordonnées de référents sont les bienvenues), accompagné d'une lettre de motivation, à christian.ley@uha.fr, anne-sophie.schuller@uha.fr, et ariana.villarroel-marquez@uha.fr. Veuillez noter que le processus de recrutement inclura une audition publique devant le Conseil de l'École Doctorale.

- [1] F. Lin, C. Jia, F.-G. Wu, Carbon Dots for Intracellular Sensing, *Small Structures*, 3 (2022) 2200033.
- [2] W. Meng, X. Bai, B. Wang, Z. Liu, S. Lu, B. Yang, Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications, *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 2 (2019) 172-192.
- [3] X. Sun, Y. Lei, Fluorescent carbon dots and their sensing applications, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 89 (2017) 163-180.
- [4] X. Luo, Y. Zhai, P. Wang, B. Tian, S. Liu, J. Li, C. Yang, V. Strehmel, S. Li, K. Matyjaszewski, G. Yilmaz, B. Strehmel, Z. Chen, Light-Mediated Polymerization Catalyzed by Carbon Nanomaterials, *Angewandte Chemie International Edition*, 63 (2024) e202316431.
- [5] W. Tomal, T. Świergosz, M. Pilch, W. Kasprzyk, J. Ortyl, New horizons for carbon dots: quantum nano-photoinitiating catalysts for cationic photopolymerization and three-dimensional (3D) printing under visible light, *Polym. Chem.*, 12 (2021) 3661-3676.
- [6] D. Krok, W. Tomal, A.J. Knight, A.I. Tartakovskii, N.T.H. Farr, W. Kasprzyk, J. Ortyl, Highly efficient carbon dot-based photoinitiating systems for 3D-VAT printing, *Polym. Chem.*, 14 (2023) 4429-4444.