

UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
FACULTE DES SCIENCE  
DEPARTEMENT DE CHIMI  
INORGANIQUE



UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
FACULTY OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF INORGANIC  
CHEMISTRY

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES  
*POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE,  
TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES*

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS  
*UNIT POSTGRADUATE SCHOOL OF CHEMISTRY AND APPLICATIONS*

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
*DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY*

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE  
*APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY*

**Etudes des propriétés photocatalytiques des  
nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées aux  
métaux de transition ( $\text{Co}^{2+}$  et au  $\text{Fe}^{3+}$ )**

Mémoire

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

**Spécialité :** Chimie Inorganique

**Option :** Chimie de Coordination  
Mémoire de master rédigée

Par :

**NYA NGASSA FLORETE AMANDA**

*Matricule : 14R2628*

*Licenciée en chimie (UYI)*



Soutenue publiquement le 11 juillet 2025 devant le jury de

**Président :** Ndifon Peter TEKE Professeur de l'université de Yaoundé 1

**Rapporteur :** Nyamen Linda Dyorisse maître de conférence de l'université de Yaoundé 1

**Examineur :** Acayanka Elie maître de conférence de l'université de Yaoundé 1

Sous la direction de : **NYAMEN Linda Dyorisse** *Maître de conférences (UYI)*

Année 2025

## **/DEDICACE**

Je dédie très affectueusement ce travail à :

M. NGASSA Jean de regrettée mémoire

&

Mme MBIAKOP Julienne Epouse NGASSA, ma maman

En reconnaissance de tous les sacrifices qu'ils n'ont cessé de consentir pour faire de moi une femme.

## REMERCIEMENTS

J'adresse ma profonde reconnaissance :

Au Dieu Tout Puissant pour m'avoir accompagné tout au long de mes études

Ce travail d'initiation à la recherche a été réalisé au sein de l'équipe de recherche de Chimie de Coordination du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée (LCIA), où j'ai trouvé un cadre propice à la recherche et de bonnes conditions de travail.

Au Chef de Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, le Pr. NDI Julius NSAMI pour l'intérêt accordé à la formation des étudiants, pour ses conseils et ses enseignements, en acceptant d'effectuer certaines applications photocatalytiques dans son laboratoire.

Au Pr NDIFON Peter TEKE, Chef de l'équipe de recherche de Chimie de Coordination du Département de Chimie Inorganique, de l'Université de Yaoundé I, pour l'accueil au sein de son équipe de recherche.

Au Pr. NYAMEN Linda Dyorisse, Maître de conférences de l'Université de Yaoundé I, pour m'avoir accueilli et orienté sur le sujet de recherche qu'elle a bien voulu me proposer. Son soutien, sa disponibilité, sa confiance et ses conseils comptent pour une très grande part dans l'aboutissement de ce travail.

Au Pr. Salam TITINCHI, de l'Université de Western Cape en Afrique du Sud pour l'intérêt accordé à ce travail, en acceptant d'effectuer certaines caractérisations dans son laboratoire.

Au Dr NCHIMI NONO Katia pour l'intérêt accordé à ce travail, en acceptant d'effectuer certaines caractérisations à l'université de Kiel en Allemagne.

Aux enseignants du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, pour leurs enseignements et leurs encadrements en particulier Pr NEBAH NDOSIRI Bridget, Pr PABOUDAM GBAMBIE Awawou.

A l'organisation des femmes scientifiques pour les pays en voie de développement (OWSD) pour le financement à travers le OWSD-EC.

A tous mes aînés académiques de l'équipe de recherche Chimie de Coordination Dr. KUN Walter, Dr. NGOUNOUE Francis, Dr. TIGWERE Gervais, M. FANDO Idriss, M. NJIKE René, M. NYANI Leonel, Mlle NKEMONE Stephanie, M. TCHOUANKAP Socrate, et en particulier Dr. YEPSEU Adrien, pour leurs assistances, leurs suggestions et conseils pratiques qui ont contribué à l'amélioration de ce travail.

A tous mes camarades promotionnaires et particulièrement à ceux de l'équipe de recherche de Chimie de Coordination : BOGNE Yves, NCHOUWAT Aoudou, FOTIO Aquilas, NGO Helene, KELO Madjibeye, KONTSA Ines, MATCHIM Laurianne pour leur assistance et leurs suggestions.

A tous les membres de la famille NGASSA et MBIAKOP particulièrement à M. NGNITCHOU Cyprien, Mme ATCHOUKEU Mireille, Mme YANKAM Christelle, M. WADJI William pour leurs affections et leurs soutiens.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

## LISTE DES ABREVIATIONS /FORMULES

**p-DRX** : diffraction de rayon X sur poudre

**MEB** : microscopie électronique à balayage

**MET** : microscopie électronique à transmission

**EDS** : Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie

**BM** : Bleu de méthylène

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**ATD** : Analyse thermique différentielle

**UV** : Ultraviolet

**PL** : Photoluminescence

**Ag<sub>2</sub>S** : argent sulfure

**KEX** : éthyl xanthate de potassium

**EX** : éthyl xanthate

**[Co(EX)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]** : Complexe de Cobalt(II)

**[Fe<sub>2</sub>(EX)<sub>2</sub>·2Cl<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O** : Complexe de Fer (III)

**2K·[Ag(EX)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>]** : Complexe de Ag(I)

**Alo** : Jus d'Alovera

**Clou** : jus de Clou de girofle

## TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS .....	III
LISTE DES ABREVIATIONS /FORMULES .....	IV
LISTE DES FIGURES .....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
RESUME.....	XII
ABSTRACT .....	XIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	3
I. Intérêt des nanomatériaux semi-conducteurs .....	3
I.1 Effet de la taille quantique .....	3
I.2 Rapport surface/volume .....	4
I.3 Propriétés des nanomatériaux .....	5
I.3.1 Propriétés optiques.....	5
I.3.2. Propriétés photoluminescentes.....	6
I.3.3 Propriétés électroniques .....	7
I.3.4 Propriétés catalytiques .....	8
I.4 Classification des nanomatériaux .....	9
I.4.1 Classification des nanomatériaux en fonction de leurs dimensions.....	9
I.4.2 Classification des nanomatériaux sur la base de leur structure.....	10
I.5 Approches d'élaboration des nanomatériaux .....	10
I.5.1 Méthode par chauffage .....	11
I.5.2 Méthode d'injection à chaud.....	11
I.5.3 Méthode de synthèse verte et durable .....	12
I.5.4 Méthode par thermolyse utilisant les précurseurs à source unique.....	12
I.6 Précurseurs à source unique.....	13
I.6.1 Les xanthates.....	13
I.6.2 Complexes métalliques de Xanthates .....	14
I.7 Nanoparticules de métaux sulfures .....	16

I.7.1. Nanoparticules d'argent sulfure ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ).....	16
I.7.2 Dopage des nanoparticules de métaux sulfure.....	17
I.8 Photocatalyse .....	17
I.9 Modèle de polluant : le Bleu de méthylène .....	18
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES .....	20
II.1-Réactifs utilisés .....	20
II.2 Synthèse des précurseurs .....	20
II.2.1 Synthèse du ligand potassium éthylxanthate (KEX) .....	20
II.2.2 Synthèse des complexes de xanthates de Fe(III), Co(II) et Ag(I) .....	20
II.3 Techniques de caractérisation des précurseurs .....	21
II.3.1 Mesure du point de fusion .....	21
II.3.2 Détermination de la solubilité.....	21
II.3.3 Spectroscopie infrarouge (IR).....	21
II.3.4 Spectroscopie UV-Visible .....	22
II.3.5 Mesure de la conductivité.....	22
II.3.6 Analyse thermique .....	22
II.3.7 Dosage des ions métalliques.....	22
II.4 Préparation des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées et dopées aux Co(II), Fe(III) par thermolyse .....	25
II.4.1 Préparation des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées.....	25
II.4.2 Préparation des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ dopées au Co(II) et au Fer(III) .....	25
II.5 Caractérisation des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées et dopées.....	26
II.5.1 Diffraction des rayons X sur poudre.....	26
II.5.2 Microscopie électronique à balayage .....	27
II.5.3 Spectroscopie UV-visible .....	27
II.5.4 Spectroscopie de photoluminescence (PL).....	27
II.6 Evaluation de l'activité photocatalytique .....	27
II.6.1 Préparation de la solution aqueuse du bleu de méthylène (BM) .....	28
II.6.2 Evaluation des propriétés photocatalytiques des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées et dopées.....	28
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....	30
III.1 Caractéristiques du ligand et des complexes.....	30
III.2 Test de solubilité .....	30

III.3 Spectres infrarouges (IR) de KEX et ses complexes [Co(EX) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O], [Fe <sub>2</sub> (EX) <sub>2</sub> ·2Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 2K·[Ag(EX) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]	31
III.4 Spectre UV-visible.	32
III.5 Thermogramme (ATG / ATD)	34
III.6 Caractéristiques des Nanoparticules Synthétisées	36
III.6.1 Propriétés optiques des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées et dopées.	36
III.6.2 Propriétés Photoluminescentes des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées et dopées.	42
III.6.3. Caractéristiques structurales des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées et dopées par DRX sur poudre	50
III.6.4 Caractéristiques morphologiques et compositions élémentaires par la MEB et l'EDS	53
III.7 Activités photocatalytiques des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées et dopées.	59
.....	61
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	69
.....	70
REFERENCES	71
.....	79
<b>ANNEXE 1 : Analyse Quantitative</b>	80
ANNEXE 2 : Teneur en ion métalliques	82
ANNEXE 3 : Spectre d'absorption UV-visible de la photodégradation du bleu de méthylène en utilisant les nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées et dopées à 10 % au Co <sup>2+</sup> et au Fe <sup>3+</sup> dans le jus d'Alovera à 120 min d'irradiation	86
ANNEXE 4 : Spectre d'absorption UV-visible de la photodégradation du bleu de méthylène en utilisant les nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées et dopées à 10% et à 17,5% au Co <sup>2+</sup> et au Fe <sup>3+</sup> dans le jus de Clou de Girofle à 75 et 120 min d'irradiation	87

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1:</b> Illustration de l'effet du confinement quantique .....	4
<b>Figure 2:</b> Rapport surface/volume .....	5
<b>Figure 3:</b> Les couleurs des nanoparticules d'or et d'argent dépendent de leur taille, tout comme leurs effets sur la coloration des vitraux .....	6
<b>Figure 4:</b> Evolution de l'émission photoluminescence en fonction de la taille .....	7
<b>Figure 5:</b> Evolution de la structure électronique entre le matériau massif et des nanoparticules lorsque la taille diminue .....	8
<b>Figure 6:</b> Classification des nanomatériaux selon leurs dimensions à l'échelle nanométrique	9
<b>Figure 7:</b> Procédé d'élaboration des nanomatériaux .....	11
<b>Figure 8:</b> Structure cristalline des complexes de xanthate de zinc(II) ZnHepTMEDA .....	15
<b>Figure 9:</b> Structure cristalline du complexe de [Ag 3 (dalldtc)3] .....	15
<b>Figure 10:</b> Mécanisme de dégradation photocatalytique .....	18
<b>Figure 11:</b> Structure chimique du bleu de méthylène (BM) .....	18
<b>Figure 12:</b> Plante d'Alovera. ....	24
<b>Figure 13:</b> Clou de Girofle. ....	25
<b>Figure 14:</b> Schéma de synthèse des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées et dopées. ....	26
<b>Figure 15:</b> Spectres infrarouges de KEX (a) et ses complexes [Co(EX) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O](b), [Fe <sub>2</sub> (EX) <sub>2</sub> ·2Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (c) et 2K[Ag(EX) <sub>2</sub> ·NO <sub>3</sub> ] (d) avec KEX superposés.....	32
<b>Figure 16 :</b> Spectres UV-visible de KEX et ses complexes Co(EX) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O], [Fe <sub>2</sub> (EX) <sub>2</sub> ·2Cl <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O] et 2K[Ag(EX) <sub>2</sub> ·NO <sub>3</sub> ] superposés. ....	33
<b>Figure 17 :</b> Courbes (ATG / ATD) de KEX(a) et ses complexes de [Co(EX) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O] (b), [Fe <sub>2</sub> (EX) <sub>2</sub> ·2Cl <sub>2</sub> ] (c) et 2K·[Ag(EX) <sub>2</sub> ·NO <sub>3</sub> ] (d).....	35
<b>Figure 18:</b> Spectre d'absorption UV-visible et son tracé Tauc des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dans le jus d'Alovera (b) pendant 4h à 100°C. ....	37
<b>Figure 19:</b> Spectres d'absorption UV-visible et leurs tracés Tauc des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dopées à 10% au Co <sup>2+</sup> (b1) et au Fe <sup>3+</sup> (b1') dans le jus d'Alovera pendant 4h à 100°C. ....	37
<b>Figure 20:</b> Spectre d'absorption UV-visible et son tracé Tauc des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dans le jus de Clou de Girofle (c) pendant 4h à 100°C. ....	39
<b>Figure 21:</b> Spectres d'absorption UV-visible et leurs tracés Tauc des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dopées à 10% (c1) et à 17,5% (c4') au Co <sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle pendant 4h à 100°C.....	40

<b>Figure 22:</b> Spectres d'absorption UV-visible et leurs tracés Tauc des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dopées à 10% (c1') et à 17,5% (c4) au Fe <sup>3+</sup> dans le jus de Clou de Girofle pendant 4h à 100°C.....	42
<b>Figure 23:</b> Spectre PL(a) et son diagramme de dégénérescence des niveaux d'énergies (b) des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées dans le jus d'Alovera.....	43
<b>Figure 24:</b> Spectres PL des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dopées à 10 % au Co <sup>2+</sup> (a) et au Fe <sup>3+</sup> (b) dans le jus Alovera. ....	44
<b>Figure 25:</b> Spectre PL(c) et son diagramme de dégénérescence des niveaux d'énergies (c') des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées dans le jus de Clou de Girofle. ....	45
<b>Figure 26:</b> Spectre PL des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dopées à 10% (a) et à 17,5% (b) au Co <sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle. ....	47
<b>Figure 27:</b> Spectre PL des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dopées à 10% (a) et à 17,5%(b) au Fe <sup>3+</sup> dans le jus de Clou de Girofle. ....	49
<b>Figure 28:</b> Diffractogrammes DRX sur poudre des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées et dopées à 10% au fer (a) et à 17,5% au cobalt (b) dans le jus de Clou de Girofle .....	51
<b>Figure 29:</b> Diffractogrammes DRX sur poudre des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées et dopées au Co <sup>2+</sup> (a) et au Fe <sup>3+</sup> (b) à 10% dans le jus d'Alovera.....	53
<b>Figure 30:</b> Image MEB du ligand KEX (a) et son Spectre EDS (b) .....	54
<b>Figure 31:</b> Image MEB du complexe [Co(EX) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O] (a) et son Spectre EDS (b).....	55
<b>Figure 32:</b> Image MEB du complexe de 2K· [Ag(EX) <sub>2</sub> ·NO <sub>3</sub> ] (a) et son Spectre EDS (b). 55	
<b>Figure 33:</b> Image MEB du complexe [Fe <sub>2</sub> (EX) <sub>2</sub> ·2Cl <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O,(a) et son Spectre EDS (b).....	56
<b>Figure 34 :</b> Image MEB (a) et son spectre EDS (b) des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées dans le jus d'Alovera.....	57
<b>Figure 35:</b> Image MEB (a) et son spectre EDS (b) des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dopée à 10% au Co <sup>2+</sup> dans le jus d'Alovera.....	58
<b>Figure 36:</b> Image MEB (a) et son spectre EDS (b) des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dopées à 17,5% au Co <sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle.....	59
<b>Figure 37:</b> Pourcentage de dégradation des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées dans le jus d'Alovera.....	61
<b>Figure 38:</b> Pourcentage de dégradation des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S dopées à 10% au Co <sup>2+</sup> (a) et au Fe <sup>3+</sup> (b) dans le jus d'Alovera.....	62
<b>Figure 39:</b> Pourcentage de dégradation des nanoparticules de Ag <sub>2</sub> S non dopées dans le jus de Clou de Girofle.....	64

<b>Figure 40:</b> Pourcentage de dégradation des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ dopées à 10% (a) et à 17,5% (b) au $\text{Co}^{2+}$ dans le jus de Clou de Girofle.....	65
<b>Figure 41:</b> Pourcentage de dégradation des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ dopées à 10% (a) et à 17,5% (b) au $\text{Fe}^{3+}$ dans le jus de Clou de Girofle.....	67
<b>Figure 42:</b> Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées dans le jus d’Alovera. ....	86
<b>Figure 43:</b> Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ dopées à 10% au $\text{Co}^{2+}$ et au $\text{Fe}^{3+}$ dans le jus d’Alovera. ....	86
<b>Figure 44:</b> Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées dans le jus de Clou de Girofle. ....	87
<b>Figure 45:</b> Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ dopées à 10% (a) et à 17,5 % (b) au $\text{Co}^{2+}$ dans le jus de Clou de Girofle. ....	87
<b>Figure 46:</b> Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ dopées à 10% au $\text{Fe}^{3+}$ dans le jus de Clou de Girofle.....	88
<b>Figure 47:</b> Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ dopées à 17,5% au $\text{Fe}^{3+}$ dans le jus de Clou de Girofle.....	88

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I:</b> Liste des réactifs et solvants utilisés.....	20
<b>Tableau II:</b> Quelques propriétés physicochimiques du ligand et des complexes. ....	30
<b>Tableau III :</b> Test de solubilité de KEX et ses complexes dans quelques solvants organiques .....	31
<b>Tableau IV:</b> Principales bandes d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	32
<b>Tableau V:</b> Différentes transitions des composés et type de géométrie. ....	34

## RESUME

Des complexes métalliques d'argent (I), de cobalt (II) et de fer (III) ont été synthétisés en utilisant le potassium éthyl xanthate (KEX) préalablement préparé comme ligand, dans un rapport métal-ligand de 1:2. Les composés obtenus ont été caractérisés par des techniques physico-chimiques et spectroscopiques. L'analyse IR a révélé la nature bidentée du ligand KEX. L'analyse UV-visible a permis d'adopter les géométries pyramidale, octaédrique et tétraédrique pour les complexes de Ag(I), Co(II) et Fe(III) respectivement. Le test de solubilité a montré que tous les composés sont solubles dans le DMSO. Les résultats de la mesure de la conductivité ont révélé que les complexes de Co(II) et Fe(III) sont moléculaires tandis que le complexe de Ag(I) est ionique en solution. L'analyse thermogravimétrique des complexes a montré en général le départ de la matière organique, et les métaux sulfures comme résidus finaux. Les complexes métalliques ont été utilisés comme précurseurs pour la synthèse des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées au Co (II) et au Fe(III). Les paramètres de réaction tels que l'agent stabilisant (jus d'Alovera, d'Ail et de Clou de Girofle), le pourcentage de dopage et le dopant ont été variés. Les nanoparticules ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible, qui a révélé un confinement quantique dans leurs bandes d'énergie comparé au matériau massif. Les énergies de bande interdite (E<sub>g</sub>) des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées varient entre [1,64 eV - 3,00 eV], [1,68 eV - 2,77 eV] et [1,64 eV - 2,95 eV] respectivement dans le jus d'Alovera, d'Ail et de Clou de Girofle. L'analyse structurale des nanomatériaux synthétisés par diffraction des rayons X sur poudre a révélé une phase monoclinique dans le jus de Clou de Girofle orthorhombique dans le jus d'Ail. Les paramètres de réactions n'ont pas eu d'effet sur la phase cristalline de ces nanoparticules. L'analyse par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a montré en général des nanoparticules quasi-sphériques dont l'agglomération diminue avec le pourcentage du dopage au Co(II). Les tailles des cristallites non dopées et dopées, calculées à partir de l'équation de Debye-Scherrer, varient entre 14,65 nm et 52,98 nm. Les nanoparticules obtenues ont été utilisées comme photocatalyseurs pour dégrader le colorant bleu de méthylène (MB) sous irradiation UV. Les nanoparticules dopées ont présenté des taux de dégradation plus élevés comparé aux nanoparticules non dopées. Les nanoparticules dopées au Fe(III) à 10% ont montré un taux de dégradation plus élevé, de 98,21% après 75 min d'exposition sous irradiation ultraviolette, comparée aux nanoparticules dopées au Co(II). Les taux de dégradation des nanoparticules non dopées sont de 59,00%, 66,07% et 63,97% respectivement dans le jus d'Alovera et de Clou de Girofle après 120 min d'irradiation.

**Mots clés :** xanthate, thermolyse, nanoparticules, argent sulfure, dopage, propriétés optiques, propriétés photocatalytiques.

## ABSTRACT

Metallic complexes of silver (I), cobalt (II), and iron (III) were synthesized using pre-prepared ethyl xanthate potassium (KEX) as a ligand, in a metal-to-ligand ratio 1:2. The obtained compounds were characterized using physicochemical and spectroscopic techniques. IR analysis revealed the bidentate nature of the KEX ligand. UV-visible analysis allowed for the adoption of pyramidal, octahedral, and tetrahedral geometries for the complexes of Ag(I), Co(II), and Fe(III), respectively. The solubility test showed that all compounds are soluble in DMSO. Conductivity measurements revealed that the Co(II) and Fe(III) complexes are molecular, while the Ag(I) complex is ionic in solution. Thermogravimetric analysis of the complexes generally showed the departure of organic moisture, leaving corresponding metal sulfides as residues. The metallic complexes were used as precursors for the synthesis of undoped and (Co<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>) doped silver sulfide nanoparticles. Reaction parameters such as the capping agent (Alovera and Clove juice), doping percentage, and the dopant were varied. The nanoparticles were characterized by UV-visible spectroscopy, which revealed quantum confinement in their absorption bands compared to the bulk material. The energy band gaps (E<sub>g</sub>) of the doped nanoparticles ranged from [1.73 eV- 3.26 eV] and [2.00 eV-2.96 eV] in Alovera and Clove juice, respectively. The structural analysis of the synthesized nanomaterials by powder X-ray diffraction revealed a monoclinic phase in Clove juice. Doping with metal ions did not affect the crystalline structure of these nanoparticles. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis showed in general quasi-spherical agglomerated nanoparticles, with agglomeration decreasing with the percentage of the dopant. The sizes of the undoped and doped crystallites, calculated from the Debye-Scherrer equation, ranged from 14.59 nm to 34.59 nm. The obtained nanoparticles were used as photocatalysts to degrade methylene blue (MB) dye under UV irradiation. The doped nanoparticles exhibited higher degradation rates compared to the undoped nanoparticles. The Fe(III) doped nanoparticles at 10% showed higher degradation rate of 98.21% after 75 minutes of UV exposure, compared to the Co(II) doped nanoparticles. The degradation rates of the undoped nanoparticles were 63.09% and 61.82% respectively in Alovera and Clove juice after 120 min irradiation time.

**Keywords:** xanthate, thermolysis, nanoparticles, silver sulfide, doping, optical properties, photocatalytic properties.

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION

L'eau est une ressource indispensable pour toute vie sur terre. Cependant, elle est de plus en plus menacée par la pollution d'origine naturelle et humaine, notamment les déchets industriels, les déchets domestiques et les marées noires [1]. Cette pollution de l'eau entraîne des conséquences dévastatrices sur notre planète, entraînant des perturbations climatiques, la disparition de certaines espèces aquatiques, des dommages et des maladies liées à l'eau, causées par des bactéries et des virus pathogènes. Elle met en danger la biodiversité et l'approvisionnement en eau potable [1]. Face à ce danger, il est nécessaire d'explorer de potentielles solutions pour y remédier. Des travaux ont rapporté l'épuration des rejets par l'utilisation des techniques telles que l'oxydation photocatalytique, la biodégradation et l'adsorption [2]. Parmi ces techniques, la photocatalyse qui utilise des matériaux semi-conducteurs pour la dégradation des polluants organiques sous irradiation a suscité un grand intérêt. [3]. C'est ainsi que divers nanomatériaux catalytiques parmi lesquels l'argent sulfure ont été développés pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans les eaux usées [4]. L'argent sulfure ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) est un semiconducteur utilisé dans des capteurs infrarouges, des cellules solaires, des filtres et dans les applications biomédicales [4-6]. En outre, Il est considéré comme un photocatalyseur potentiel en présence de la lumière visible du fait de son énergie de bande interdite étroite [7]. Ainsi, les travaux de Zhang et al. (2015) ont montré qu'il était possible de conférer un effet d'autonettoyage à la soie de Bombyx mori grâce à l'association de points quantiques d'argent sulfure ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) et de titane dioxyde ( $\text{TiO}_2$ ) [8].

Cependant, du fait que les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  n'absorbent que le rayonnement visible, elles présentent des limites lors de la photocatalyse car elles ne sont pas activées en présence du rayonnement ultraviolet [9]. Pour pallier à ces limites, le dopage des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  avec d'autres métaux de transition tels que le cobalt (Co) ; le Nickel (Ni) et le fer (Fe) a été étudié et s'est avéré efficace. Il permet d'améliorer le potentiel photocatalytique des nanoparticules, en élargissant la gamme de longueurs d'onde de la lumière absorbée, ce qui permet d'utiliser un spectre plus large de lumière solaire pour la dégradation des polluants [4]. C'est ainsi que Poulami et al. (2018) ont synthétisé des nanoparticules semiconductrices de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées avec différents métaux de transition (Mn, Fe, Co, Ni) pour étudier leur activité électro-catalytique dans la production d'hydrogène [10]. La croissante utilisation des nanomatériaux photocatalyseurs pour la dégradation des substances organiques polluantes des eaux a poussé les chercheurs à développer des méthodes de synthèses respectueuses de

l'environnement. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la synthèse des nanoparticules à l'instar de la méthode sol gel, solvothermale dont méthode de synthèse par utilisation des précurseurs moléculaires à source unique s'est avérée être une méthode simple, et les nanomatériaux obtenus sont de haute qualité, de stœchiométrie, des tailles et formes contrôlées [11-14].

Il s'agira dans ce travail de synthétiser les complexes de xanthate d'Argent (I), de Cobalt(II) et de Fer (III) comme précurseurs à source unique pour la synthèse de nanomatériaux d'argent sulfure non dopées et dopées par thermolyse. Puis, évaluer leurs propriétés photocatalytiques sur la dégradation d'un colorant organique (le bleu de méthylène). L'étude de l'effet du pourcentage de dopage, le dopant et la nature de l'agent stabilisant sur la morphologie, la taille, les propriétés optiques et photocatalytiques des nanomatériaux de  $\text{Ag}_2\text{S}$  sera également investiguée.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature.
- Le deuxième chapitre porte sur les différentes méthodes de synthèses et les techniques de caractérisations des précurseurs et des nanomatériaux utilisés dans ce travail.
- Le troisième chapitre présente les résultats obtenus et la discussion. Une conclusion générale et des perspectives sont présentées.

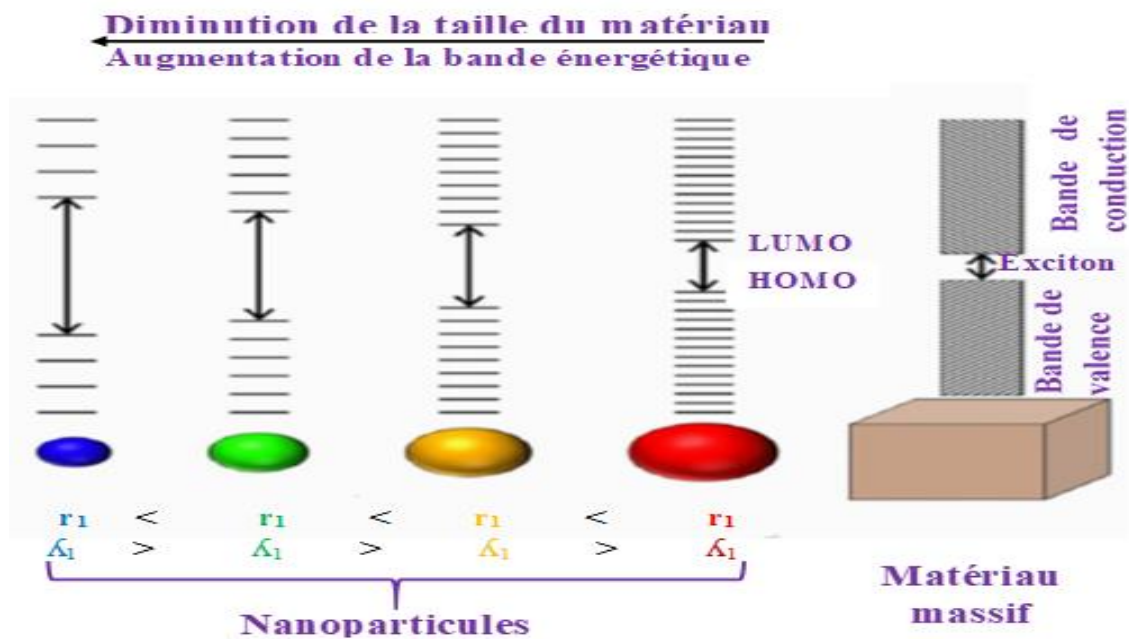
## CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

### I. Intérêt des nanomatériaux semi-conducteurs

Les nanomatériaux ont attiré une attention considérable en raison de leur grande surface spécifique, leur grande réactivité chimique, leurs propriétés optiques, luminescentes et catalytiques exceptionnelles [12]. Ce sont des matériaux dont la taille ou la structure comporte au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres, et dont les propriétés changent de manière significative par rapport à celles des matériaux massifs [8-14]. Le développement de nanomatériaux innovants ouvre de nouvelles perspectives dans les domaines des énergies renouvelables, de la médecine et de la protection de l'environnement [15-16]. Le contrôle et la conception de nanomatériaux dotés de propriétés intéressantes (propriétés chimiques et photocatalytiques) sont devenus un sujet de recherche très exploré et ouvre de nouvelles perspectives de recherche [5,16]. Le rapport surface/volume exceptionnellement élevé et l'apparition possible d'effets quantiques à l'échelle nanométrique sont les principales caractéristiques des nanomatériaux et ont un effet bénéfique sur leurs propriétés [17].

#### I.1 Effet de la taille quantique

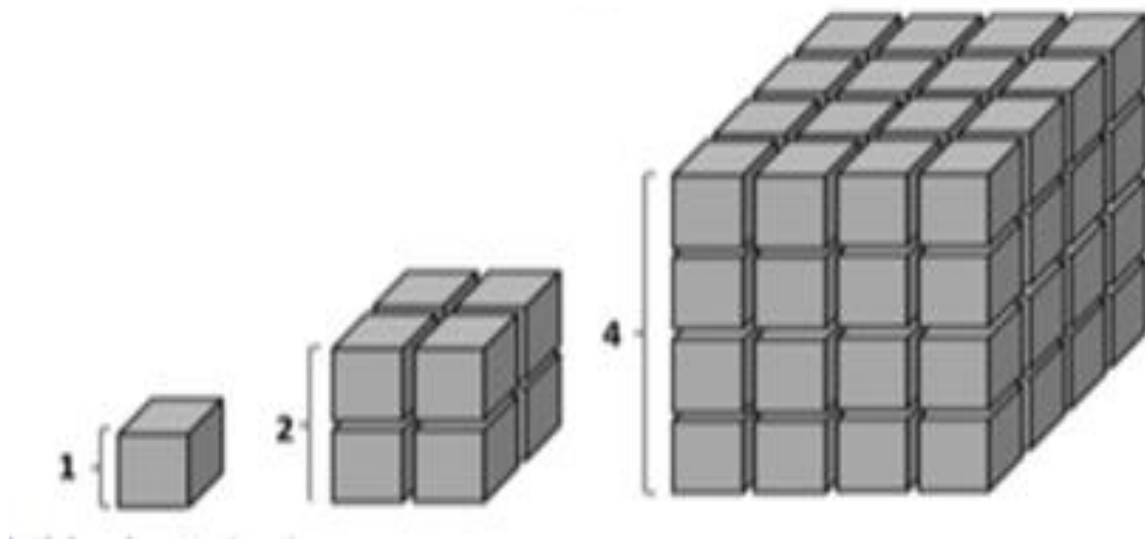
L'apparition possible d'effets quantiques à l'échelle nanométrique est à l'origine des propriétés des nanomatériaux. L'effet de taille quantique fait référence au phénomène selon lequel, lorsque la taille des particules diminue jusqu'à une certaine valeur, le niveau d'énergie des électrons proche du niveau de Fermi passe d'un niveau d'énergie quasi-continu à un niveau d'énergie discret (Figure 1) [17-18]. L'observation des effets de taille quantique dépend du rayon de l'exciton de Bohr. En dessous du rayon de l'exciton de Bohr, il y a une discrétisation des niveaux d'énergie. En conséquence, la bande interdite optique devient plus importante. L'effet de confinement quantique est observé dans les nanomatériaux semi-conducteurs, où il modifie considérablement les propriétés électroniques et optiques en raison du confinement spatial des porteurs de charge [4,18]. Les effets quantiques font considérablement augmenter la valeur de l'écart de la bande interdite, ce qui donne un immense avantage sur les semi-conducteurs massifs en exploitant cette propriété afin d'adapter un écart énergétique selon les besoins. Ces matériaux présentent donc un intérêt considérable en raison de leurs applications en tant que dispositifs émetteurs de lumière, dans les cellules solaires, photocatalyseurs et marqueurs biologiques.



**Figure 1:** Illustration de l'effet du confinement quantique [20].

## I.2 Rapport surface/volume

Le rapport surface/volume est un concept fondamental en nanotechnologie qui décrit la relation entre la surface et le volume d'un matériau ou d'un objet. Lorsque la taille d'un matériau diminue jusqu'à l'échelle nanométrique, le rapport surface/volume augmente de manière significative, ce qui confère des propriétés uniques par rapport aux matériaux massifs [15,18-19]. La Figure 2 illustre l'évolution du rapport surface/volume avec la variation des tailles des cubes. Cette figure montre clairement pourquoi les objets de plus petite taille présentent des rapports surface/volume plus élevés. Ce rapport surface/volume élevé joue un rôle crucial dans le domaine de la nanotechnologie, car il influence les propriétés et les applications des nanomatériaux. Leur grande surface spécifique par rapport à leur volume favorise une meilleure réactivité, bénéfique pour des applications telles que : la catalyse, la détection et l'administration de médicaments [4,15,20-25].



Côté du cube	Air du cube	Air de la surface du cube	Volume	Rapport entre la surface et le volume
1 cm	1 Cm <sup>2</sup>	6*1 Cm <sup>2</sup>	1 Cm <sup>3</sup>	6/1=6
2 cm	4 Cm <sup>2</sup>	6* 4 Cm <sup>2</sup>	8 Cm <sup>3</sup>	24/8=3/1
4 cm	16 Cm <sup>2</sup>	6 *16 Cm <sup>2</sup>	64 Cm <sup>3</sup>	96/64=3/2

Figure 2: Rapport surface/volume [19].

### I.3 Propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux se distinguent par leur taille de l'ordre du nanomètre (1 à 100 nm) possèdent des propriétés optiques, électroniques, photoluminescentes et catalytiques par rapport aux matériaux massifs [15,24].

#### I.3.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanomatériaux semiconducteurs telles que : la réflexion, la transmission, l'absorption et l'émission de la lumière dépendent entièrement de leur structure électronique, qui diffère considérablement selon la morphologie, puisque la structure électronique des nanomatériaux dépend fortement des atomes de surface. Les effets de taille sur les propriétés optiques sont observés lorsque, la taille des particules est réduite à ~ 10 nm [14,20-24-25]. Grâce au confinement quantique, l'émission de lumière visible peut être ajustée en variant la taille des nanomatériaux, déplaçant ainsi le pic d'émission vers des longueurs d'onde plus courtes au fur et à mesure que la taille diminue. Cela entraîne des changements de couleur à l'échelle nanométrique. Par exemple, les nanosphères d'or peuvent apparaître jaunes à 100 nm, jaunes verdâtres à 50 nm et

rouges à 25 nm, tandis que les nanoparticules d'argent peuvent devenir orange à 200 nm, bleu clair à 90 nm et bleu à 40 nm (Figure 3) [14,21-24]. Ces propriétés optiques permettent de moduler la lumière émise et de changer la couleur des matériaux, ouvrant la voie à de nombreuses applications comme les détecteurs optiques, les capteurs, les cellules solaires, la photocatalyse et la biomédecine [24-25].



**Figure 3:** Les couleurs des nanoparticules d'or et d'argent dépendent de leur taille, tout comme leurs effets sur la coloration des vitraux [4].

### I.3.2. Propriétés photoluminescentes

La photoluminescence est un phénomène d'émission de lumière induit par l'absorption de photons d'énergies différentes. Quand un matériau est excité par la lumière, il réémet une lumière différente et on parle de photoluminescence (Figure 4). La photoluminescence résulte donc de la recombinaison des paires d'électrons et trous piégés avec de larges distributions d'énergie [18-17]. Ces propriétés photoluminescentes des nanomatériaux semiconducteurs sont différentes de celles des matériaux massifs. Par exemple, l'introduction de dopants dans les nanomatériaux semiconducteurs a une influence sur leurs propriétés photoluminescentes [20,22]. En introduisant des niveaux d'énergie isolés entre la bande de valence et la bande de conduction du nanomatériau de départ, ces dopants forment un piège émissif faisant varier leurs longueurs d'onde d'émissions et leurs intensités. Ce qui limite la recombinaison des paires électron-trou, prolongeant ainsi la durée de vie des porteurs de charge. De nombreuses études ont mis en évidence les propriétés photoluminescentes exceptionnelles des nanomatériaux semiconducteurs dopés, les considérant

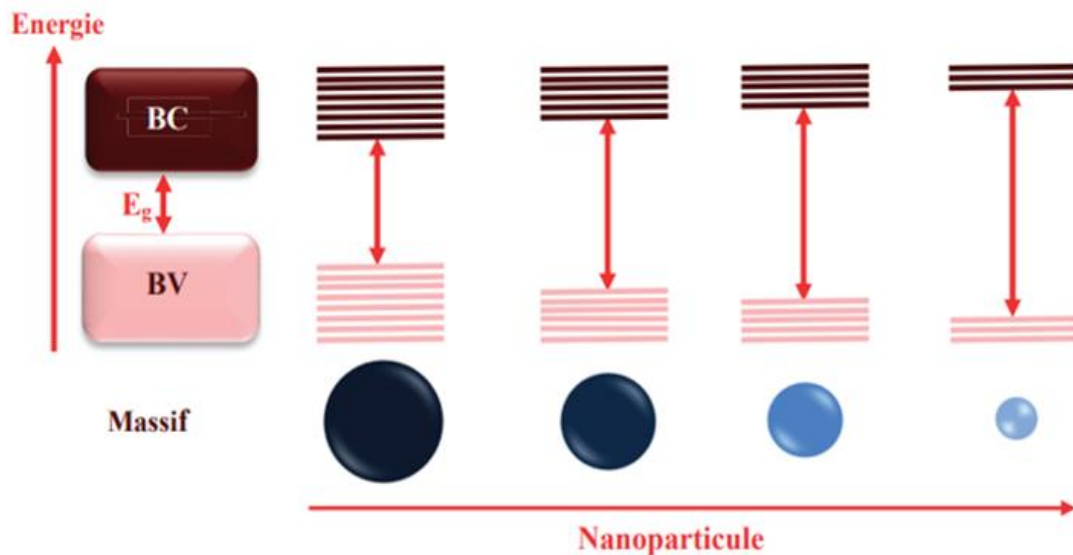
comme une nouvelle classe de matériaux photoluminescents [29-30,34-35]. Ces propriétés photoluminescentes diversifiées ouvrent la voie à des applications innovantes telles que : la bio-imagerie, les capteurs, les cellules solaires, la thérapie [36-38].



**Figure 4:** Evolution de l'émission photoluminescence en fonction de la taille [18].

### I.3.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques sont des caractéristiques essentielles qui décrivent l'état et le comportement des électrons dans un matériau. Un changement radical dans les propriétés électroniques des nanomatériaux peut être observé lorsqu'ils sont à l'échelle nanométrique [23-24]. Dans un matériau semiconducteur massif (Figure 5), lorsqu'un électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction avec une énergie suffisante ( $h\nu \geq E_g$ ), un trou peut être créé dans la bande de valence [4]. En raison de l'interaction coulombienne, l'électron et le trou ne peuvent pas se déplacer indépendamment, formant ainsi un exciton ou une paire électron-trou. A l'échelle nanométrique, la taille des particules diminue de quelques nanomètres et entraîne une augmentation de la bande interdite dû à l'effet du confinement quantique [31,35]. Ainsi, les nanomatériaux semi-conducteurs se comportent soit comme des semiconducteurs, soit comme des isolants. Par exemple, l'introduction de dopants dans les nanomatériaux semiconducteurs est importante car elle a un impact sur les propriétés électriques, du nanomatériau de départ. En général, les propriétés électroniques des nanomatériaux peuvent être modifiées de manière significative par le dopage d'atomes métalliques en raison des changements de structure électronique qui en résultent. Grâce à l'effet de confinement quantique, les chercheurs peuvent utiliser la taille, la forme et le dopage pour régler largement et précisément l'énergie d'états électroniques discrets et de transitions optiques afin d'améliorer les propriétés électroniques des nanomatériaux. Ces propriétés électroniques pourraient conduire à de futures applications dans la fabrication des transistors et piles à hautes performances [11, 18-20, 23-24].



**Figure 5:** Evolution de la structure électronique entre le matériau massif et des nanoparticules lorsque la taille diminue [4].

### I.3.4 Propriétés catalytiques

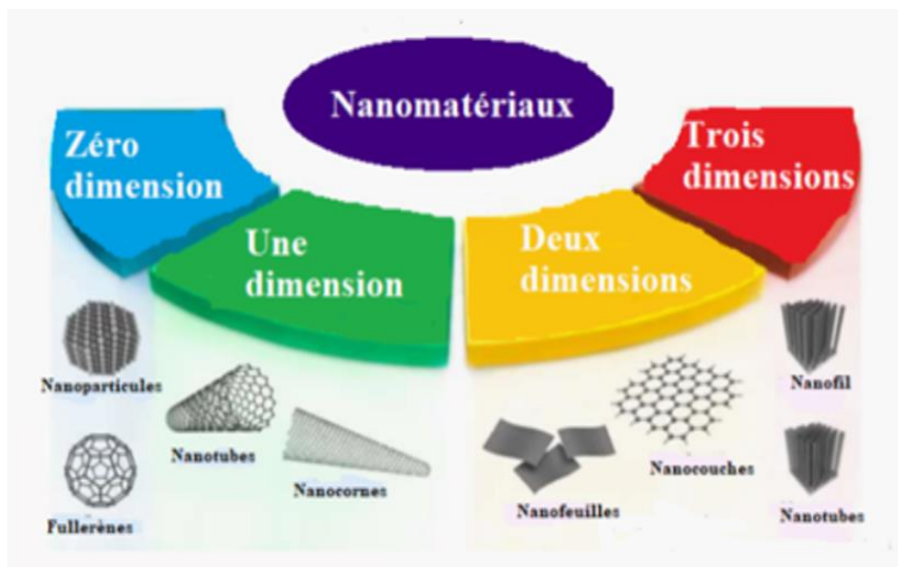
Les nanomatériaux ont des propriétés catalytiques. Ils sont souvent utilisés comme catalyseurs en raison de leur structure, leurs propriétés électroniques et leur grande surface qui favorisent les réactions chimiques. Les propriétés catalytiques des nanomatériaux ont été largement étudiées en fonction de leur taille et de leur forme [4,26,28]. Plus la surface du catalyseur est grande, meilleures sont ses propriétés catalytiques. La présence de nombreux atomes à la surface augmente considérablement l'activité catalytique des nanomatériaux. Ils sont largement utilisés dans le domaine de la catalyse, grâce aux avancées récentes dans la synthèse de nanomatériaux de forme et taille contrôlées. Les processus catalytiques représentent une part importante de l'économie mondiale et sont utilisés dans de nombreuses applications, allant du raffinage du pétrole à la production d'énergie solaire. C'est pourquoi développer de nouveaux photocatalyseurs performants restent un défi à relever [30,35]. Des études ont montré que, le dopage de nanomatériaux semi-conducteurs améliore leurs propriétés catalytiques par rapport aux nanomatériaux semi-conducteurs non dopés. Cette méthode a été employée avec succès pour élargir la plage d'absorption de la lumière dans la région du visible d'une part. D'autre part, de limiter la recombinaison des paires électron-trou, prolongeant ainsi la durée de vie des porteurs de charge [30,37]. Ces propriétés peuvent être ajustées en contrôlant précisément leur taille, leur forme, les conditions de synthèse et la fonctionnalisation appropriée pour des applications variées [37-39].

## I.4 Classification des nanomatériaux

Grace à leurs propriétés et caractéristiques importantes les nanomatériaux peuvent être classés en fonction de leurs dimensions et structures. Cette classification est importante car elle facilite la compréhension et l'étude des nanomatériaux ainsi que, le développement de nouvelles technologies et applications [39-41].

### I.4.1 Classification des nanomatériaux en fonction de leurs dimensions

Les nanomatériaux sont classés en quatre types en fonction de leurs dimensions : 0D, 1D, 2D et 3D, comme le montre la Figure 6. Les nanomatériaux dont toutes les dimensions externes sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire entre 1 et 100 nm, peuvent être classés comme étant de dimension zéro (0D) tels que : les points quantiques, récemment utilisés dans la fabrication de cellules solaires et de transistors [40]. Tandis que, les nanomatériaux unidimensionnels (1D) sont des matériaux ayant l'une des dimensions en dehors de l'échelle nanométrique, c'est-à-dire qu'une dimension est supérieure à 100 nm. Cela conduit à des nanotubes, des nanotiges, nanofibres et les nanofilaments [41]. Cependant, les nanomatériaux bidimensionnels (2D) sont des matériaux dont les deux dimensions sont supérieures à 100 nm. Ils présentent généralement une forme de plaque et les exemples les plus courants rencontrés sont les nanocouches, nanorevêtements et les nanofilms [41-43]. Enfin, les nanomatériaux tridimensionnels (3D) qui sont des matériaux dont les trois dimensions sont en dehors de l'échelle nanométrique. Les nanoparticules tridimensionnelles sont produites par la combinaison de particules nanométriques [20].



**Figure 6:** Classification des nanomatériaux selon leurs dimensions à l'échelle nanométrique [15].

### **I.4.2 Classification des nanomatériaux sur la base de leur structure**

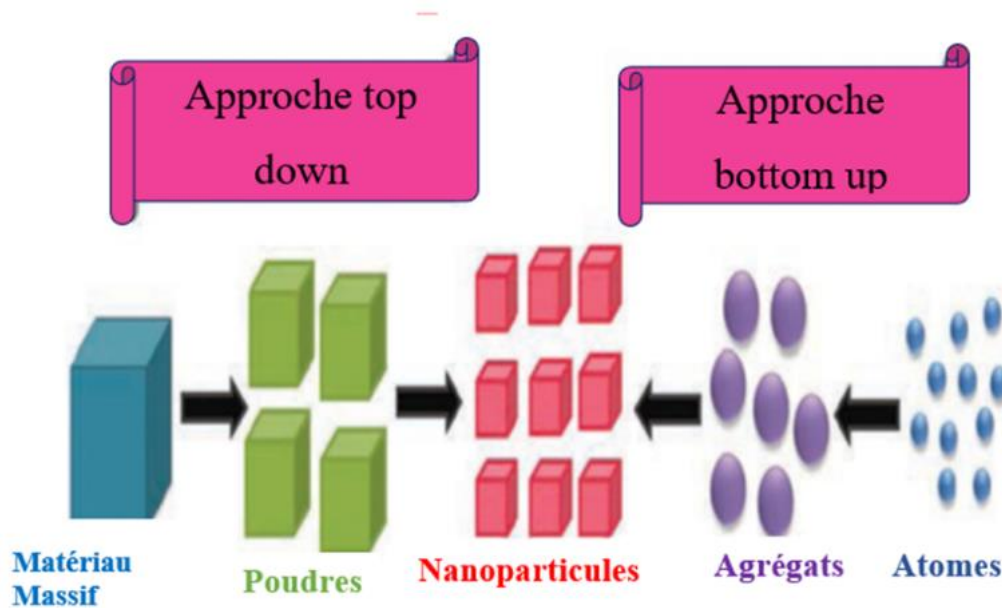
Les nanomatériaux, en plus d'être regroupés en différentes dimensions, peuvent également être classés en fonction de leurs structures. Cette classification est basée sur des critères tels que : la taille, la forme ou la structure des matériaux [24]. Selon leur structure, les nanomatériaux peuvent être classés en quatre catégories. Les nanomatériaux à base de carbone qui sont composés principalement de carbone, le plus souvent sous forme de sphères creuses, d'ellipsoïdes ou de tubes.

Les nanomatériaux à base de métal dans lesquels, le métal est le composant clé de ce type de nanomatériaux. Ces types de nanomatériaux comprennent les nanoparticules métalliques, les métaux oxydes/sulfures, les points quantiques. Les dendrimères qui sont des polymères de taille nanométrique construits à partir d'unités ramifiées. Leurs surfaces présentent de nombreuses extrémités de chaîne, qui peuvent être adaptées pour réaliser des fonctions chimiques spécifiques. Cette propriété pourrait également être utile pour la catalyse. Les nanomatériaux peuvent également être constitués des matériaux uniques ou de plusieurs matériaux appelés nanocomposites. Ce type de matériaux peut être constitué des matériaux organiques et inorganiques, ainsi que des matériaux hybrides. C'est le cas des métaux et de leurs oxydes, de composés métalliques, de matériaux à base de carbone, tels que : les nanotubes, des matériaux céramiques et les polymères [35]. Chacune de ces structures présente des propriétés spécifiques liées au confinement des électrons dans une, deux ou trois dimensions, ce qui confère aux nanomatériaux des caractéristiques uniques par rapport aux matériaux massifs [24]. Face à l'essor des nouvelles technologies basées sur les nanomatériaux, le développement des méthodes durables pour obtenir des nanostructures fonctionnelles est devenu une tâche impérative. Cependant, le défi de ces nouvelles techniques est de produire des nanomatériaux stables avec une uniformité, une taille, une forme et un état d'agrégation contrôlés, de manière similaire aux méthodes de synthèse bien établies [11-14].

### **I.5 Approches d'élaboration des nanomatériaux**

Les méthodes de synthèse jouent un rôle crucial dans la conception de nanomatériaux avec les propriétés requises pour différentes applications [39-41]. Deux approches principales sont utilisées pour la synthèse des nanomatériaux (Figure 7). D'une part, l'approche dite « top down » et d'autre part, l'approche « Bottom-up ». L'approche descendante qui utilise en général des méthodes physiques de préparation consiste à réduire un matériau massif en particules de taille nanométrique. Parmi les exemples de l'approche descendante, on peut citer le traitement mécano-chimique, l'ablation au laser, la pulvérisation cathodique et la décomposition thermique sont quelques-unes des méthodes de synthèse de nanomatériaux les plus utilisées. Cependant, cette approche présente des limites comparées à l'approche chimique dite « bottom-up » [18-20,49].

L'approche « bottom-up » (associations d'atomes pour former les nanoparticules) utilise des méthodes de chimie colloïdale en solution [6-8]. L'approche chimique est la plus préférée car elle permet de contrôler précisément la taille, la forme des nanoparticules synthétisées. De plus, la manipulation est plus facile et les nanoparticules obtenues possèdent des applications potentielles [6-8]. Cette approche regroupe une variété de méthodes de synthèse des nanoparticules tels que : la méthode de chauffage (ou « heating-up »), la méthode d'injection à chaud, la méthode de synthèse verte, la méthode utilisant les précurseurs à source unique [11, 39-48].



**Figure 7:** Procédé d'élaboration des nanomatériaux [48].

### I.5.1 Méthode par chauffage

La méthode de synthèse par chauffage est appréciée pour sa simplicité et son efficacité, car elle permet de synthétiser directement les nanoparticules sans nécessiter d'étapes d'injection supplémentaires [11,48]. La majorité des méthodes de synthèse par chauffage donne lieu à une distribution polydispersée de la taille des particules car la nucléation est étalée sur une période appréciable. Cette méthode a été utilisée pour la synthèse de divers types de nanomatériaux, en outre les nanoparticules d'argent, avec des propriétés antibactériennes améliorées [48].

### I.5.2 Méthode d'injection à chaud

Dans cette méthode, une solution contenant le précurseur est injectée dans un agent stabilisant à chaud. Cette méthode est alternative à la méthode de chauffage pour la synthèse de nanoparticules, offrant un contrôle plus précis sur la taille, la forme, la monodispersité et la pureté des nanoparticules

obtenues. Elle permet d'ajuster les conditions de réaction pour obtenir des nanoparticules avec des caractéristiques spécifiques, ce qui est important dans de nombreuses applications [11-14 ,29,46].

### **I.5.3 Méthode de synthèse verte et durable**

Par rapport à la synthèse conventionnelle, la synthèse verte et durable vise l'utilisation de matériaux verts comme réactifs de synthèse, ou l'emploi des méthodes de production qui consomment moins d'énergie ou de ressources naturelles. La voie de synthèse verte des nanoparticules s'impose progressivement comme une branche clé de la nanotechnologie du fait d'une vaste gamme de ressources biologiques disponibles dans la nature, y compris les plantes, les algues, les champignons et les levures qui ont la capacité de réguler la forme, contrôler et réduire la taille et de stabiliser différents types de nanomatériaux [5,47,51]. Les chercheurs ont rapporté que différentes parties des plantes, telles que les feuilles, les tiges, les racines, les écorces et les graines, renferment de nombreux composés bénéfiques pour la biosynthèse de nanoparticules. L'utilisation d'extraits de plantes tels que l'Ail, le Clou de Girofle et l'Alovera dans la synthèse de nanoparticules d'argent s'est avérée très efficace. Ces extraits agissent comme réducteur et agent stabilisant grâce à leurs composés bioactifs spécifiques tels que l'alicine ; l'eugénol et les polysaccharides. En effet, lors de la biosynthèse des nanoparticules, l'eugénol par exemple est capable de se lier à leur surface, empêchant ainsi leur agrégation [5,49-53] et confère aux nanoparticules synthétisées une meilleure dispersibilité et une plus grande stabilité à long terme, des propriétés essentielles pour de nombreuses applications potentielles dans des domaines tels que la médecine, la catalyse et l'énergie [5,54-58].

### **I.5.4 Méthode par thermolyse utilisant les précurseurs à source unique**

Dans la méthode utilisant les précurseurs à source unique, les nanomatériaux sont produits par décomposition en injectant une solution du précurseur à source unique dans un solvant à chaud. [11-14,59-60]. En ajustant les conditions de réaction telles que : la température de décomposition, le temps de réaction, le type de précurseur et la nature de l'agent stabilisant, il est possible de contrôler la morphologie, la taille et la pureté des nanomatériaux obtenus. Cette méthode offre la possibilité de produire des nanoparticules de métaux sulfures présentant des formes et des tailles bien définies, ce qui la rend polyvalente et relativement simple [11,59-61]. Yepseu et al. (2024) ont rapportés la synthèse des complexes de thiosémicarbazone de Plomb (II) comme précurseurs pour la synthèse de nanoparticules de PbS par thermolyse dans l'oleylamine (OLA) et l'hexadécylamine (HDA) [11]. Les résultats ont montré que les propriétés des nanoparticules obtenues, y compris leur forme, leur taille, ainsi que leurs propriétés optiques et photocatalytiques, étaient influencées par le

type de précurseur et la nature de l'agent stabilisant. De manière similaire, Nyamen et al. (2013) ont synthétisé des complexes de cadmium (II) à partir des dithiocarbamates hétérocycliques de pipéridine et de tétrahydroquinoline comme précurseurs à source unique pour la préparation de nanoparticules de CdS dans l'oléylamine (OLA) et l'hexadécylamine (HDA) [60]. Les résultats ont révélé que la taille, la morphologie et les propriétés optiques des nanotiges formées variaient en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'agent stabilisant utilisé.

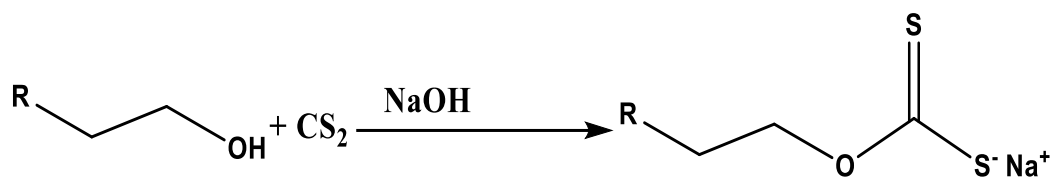
## I.6 Précurseurs à source unique

Un précurseur à source unique est un composé dans lequel la liaison métal-chalcogène est disponible [4,11,20,61]. La pureté d'un précurseur est un paramètre important, car permet d'éviter la contamination du matériau synthétisé par des substances indésirables [11,42]. L'utilisation des précurseurs à source unique ces dernières années présentent de nombreux avantages comparés à l'utilisation de précurseurs à source multiple. Tout d'abord, ces avantages incluent leur volatilité et stabilité appréciables à l'humidité. De plus, leur utilisation offre une sûreté, un équipement simplifié, en comparaison avec l'utilisation des sources multiples exigeant le contrôle exact de la stœchiométrie. Ils permettent d'éviter l'utilisation des réactifs parfois toxiques, réduisent également la quantité d'impuretés dans la réaction permettant ainsi d'éviter l'incorporation de ces derniers dans les nanoparticules obtenues. Les nanoparticules de métaux sulfures obtenues sont stables à l'air et sont plus faciles à manipuler et caractériser [11,62-63]. En raison de ces avantages potentiels, plusieurs nanoparticules de métaux sulfures ont été synthétisées en utilisant les précurseurs à source unique tels que les dithiocarbamates, les xanthates, et les thiosémicarbazones. Ajibade et al. (2020) ont rapporté la synthèse des complexes de Cu(II) dithiocarbamates comme précurseur à source unique pour la préparation de nanoparticules de  $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  et de  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  par thermolyse, dans l'octadécylamine et l'acide oléique [59]. Les résultats ont montré que la forme, la taille, les propriétés optiques et photocatalytiques des nanoparticules obtenues variaient en fonction des paramètres de préparation tels que le temps de réaction et la nature de l'agent stabilisant. Les xanthates sont des systèmes intéressants à étudier car ils possèdent des atomes donneurs de soufre qui, peuvent se lier aux métaux de transition par des liaisons de coordinations, possèdent un faible point de fusion qui leur permettent de former des complexes stables [6,59].

### I.6.1 Les xanthates

Les xanthates, membres de la famille des 1,1-dithiolates, sont des ligands capables de former des complexes métalliques de la forme  $(\text{ROCS}_2^-, \text{M}^+)$ , où R est un groupe alkyle ou aryle et  $\text{M}^+ =$

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> Ils ont été synthétisés pour la première fois par W.C. Zeise en 1815. Les xanthates sont obtenus par la réaction entre un alcool, une base forte (KOH ou NaOH) et le carbone disulfure suivant l'équation générale suivante :



**Équation 1:**Equation globale de synthèse des xanthates (R= alkyle).

Ce sont des composés organiques qui contiennent un groupe chargé négativement qui réagit avec les métaux et une chaîne d'hydrocarbures qui réagit avec les solvants non polaires. La présence du groupe -CS<sub>2</sub> augmente la réactivité des xanthates vis-à-vis de divers métaux et leurs confèrent une grande variété d'applications. Dans l'agriculture comme pesticides et agents antifongiques, dans la médecine, la pharmacie comme agents de synthèse chimique, dans la métallurgie pour la protection et le placage des métaux [64]. Il a été démontré que, les xanthates peuvent se lier à une série de métaux selon différents modes, notamment mono denté et bidenté. L'utilisation des xanthates pour la synthèse de nanoparticules métaux sulfures présente de nombreux avantages, car les sous-produits générés par la décomposition des xanthates sont très volatils et peuvent être facilement éliminés de la réaction, laissant les nanoparticules de métaux sulfures pures et stables [65-66].

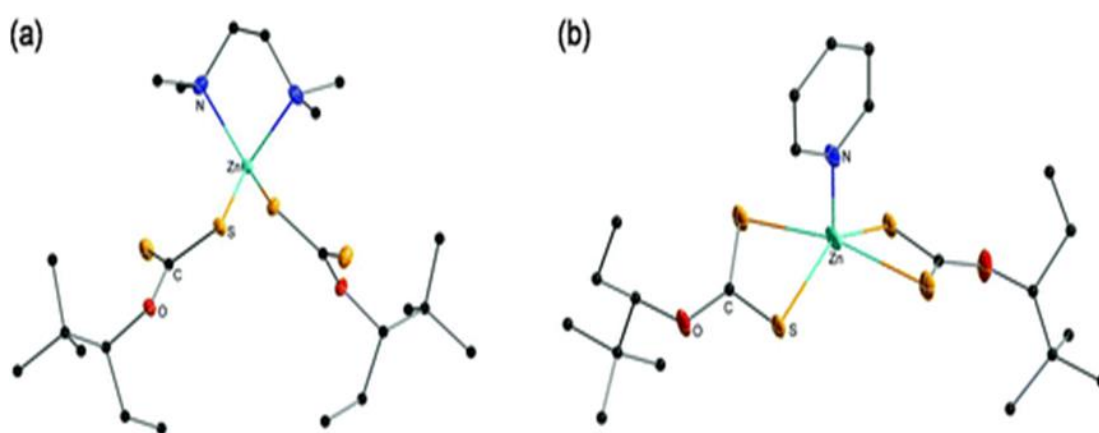
- Potassium éthylxanthate

Le potassium éthylxanthate est un organosulfuré de la famille des xanthates (Dithiocarbonate) de formule CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCS<sub>2</sub>K. Il fut synthétisé pour la première fois en 1822 par le chimiste danois William Christopher Zeiss [67]. L'intérêt accru pour la synthèse et la caractérisation du potassium éthylxanthate est dû à ses activités biologiques. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux complexes métalliques synthétisés à partir du potassium éthylxanthate.

### I.6.2 Complexes métalliques de Xanthates

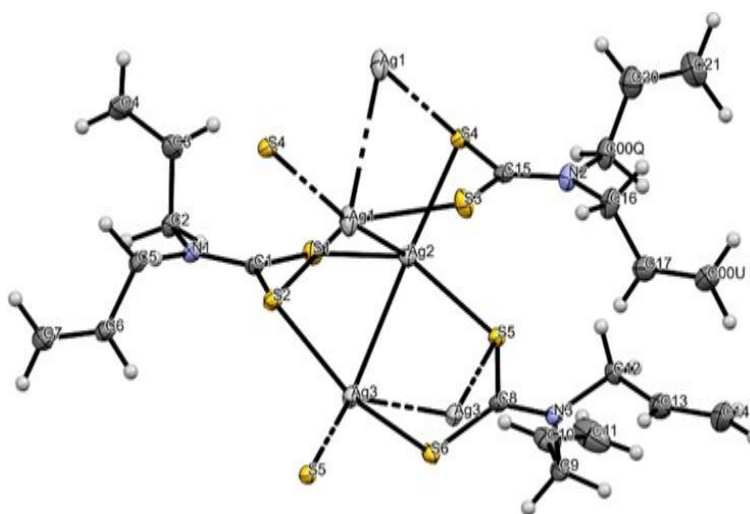
Ces dernières années, les complexes métalliques de xanthate ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés catalytiques spécifiques qui leur confèrent des applications intéressantes. Ils peuvent être utilisés comme catalyseurs dans des réactions de polymérisation, de couplage et d'oxydation [68-69]. Certains complexes métalliques de xanthate peuvent également être utilisés comme cofacteurs dans des réactions enzymatiques afin d'améliorer l'activité catalytique des enzymes et permettre des réactions plus efficaces [61-64]. En raison de la liaison métal-soufre (M-

S) préformée, les complexes métalliques de xanthate peuvent être utilisés comme précurseurs pour la préparation des nanoparticules de métaux sulfure. Vakilopoulou et al. (2020) ont synthétisé des complexes de bis(O-2,2diméthylpentan3yldithiocarbonato) (N, N, N', N'tetraméthyléthylène diamine) et bis (O-2,2-diméthylpentan-3-yl-dithiocarbonato) (pyridine) de zinc(II). Ces complexes (Figure 8) ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation de nanoparticules de ZnS par thermolyse. Cette méthode s'est révélée beaucoup plus facile, peu coûteuse, non toxique et peut être prolongée pour la préparation d'une pluralité de nanoparticules de métaux sulfure [66-67].



**Figure 8:** Structure cristalline des complexes de xanthate de zinc(II) ZnHepTMEDA [ 67].

Ajibade et al. (2020) ont rapporté la synthèse des complexes de bis(diallyldithiocarbamate) d'argent(I) (Figure 9). Ces complexes ont été utilisés comme précurseurs à source unique pour la préparation des nanophotocatalyseurs d'argent sulfure dans la dodécylamine (DDA), l'hexadécylamine (HDA) et l'octadécylamine (ODA). Les nanoparticules d'argent sulfure ont été utilisées comme nanophotocatalyseurs pour la dégradation du bleu de bromothymol (BTB) et du bleu de bromophénol (BPB) [59].



**Figure 9:** Structure cristalline du complexe de [Ag 3 (dalldtc)3] [59].

## **I.7 Nanoparticules de métaux sulfures**

Ces dernières années, la synthèse et la caractérisation des nanostructures de métaux sulfures ont suscité beaucoup d'attention due à leurs propriétés intéressantes et applications potentielles dans divers domaines de la science et de la technologie [78-80]. En catalyse, ces nanoparticules de métaux sulfures sont utilisés dans des réactions d'électrocatalyse, telles que : la réduction du CO<sub>2</sub>, en raison de leur grande surface spécifique et de leur réactivité élevée [81-82]. En médecine, les nanoparticules de métaux sulfure sont utilisées pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) en tant qu'agents de contraste pour améliorer la résolution des images [83]. De plus, ces nanoparticules présentent un potentiel dans le traitement du cancer [84]. Enfin, dans les cellules solaires, elles sont utilisées pour améliorer l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en raison de leurs propriétés optiques uniques [64]. Les avancées récentes dans les applications des nanoparticules de métaux sulfure ouvrent de nouvelles perspectives et offrent des opportunités pour des applications futures dans le traitement des eaux usées industrielles [85]. Parmi les nanoparticules de métaux sulfures, l'argent sulfure (Ag<sub>2</sub>S) a stimulé beaucoup d'intérêt ces dernières années, grâce à ses propriétés optiques et photocatalytiques, et applications dans des technologies nouvelles [34].

### **I.7.1. Nanoparticules d'argent sulfure (Ag<sub>2</sub>S)**

Les nanoparticules d'argent sulfure appartiennent à la famille des métaux chalcogènes importants [21]. C'est un semi-conducteur caractérisé par un écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction autour de 0,9-1,1 eV et un coefficient d'absorption élevé. Il est un semiconducteur possédant les propriétés photoélectriques et thermoélectriques intéressantes [45]. Il a été employé dans la détection de l'infrarouge, comme photoconducteur, cellules photovoltaïques, stockage électrochimique, photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques, comme matériel photosensible pour des enregistrements dans les médias et dans les membranes d'électrodes [21]. Il est considéré comme un photocatalyseur potentiel en raison de son énergie de bande interdite étroite, de sa stabilité mécanique et thermique et de sa facilité de synthèse [4,17]. Plusieurs précurseurs à source unique ont été utilisés pour la préparation des nanoparticules d'argent sulfure pour des applications photocatalytiques dans la dégradation des polluants organiques des eaux usées. Cependant, Le photocatalyseur Ag<sub>2</sub>S présente une faible activité photocatalytique en raison de la recombinaison rapide des porteurs de charge photo générés, ce qui limite leurs applications photocatalytiques. De nombreux efforts ont été faits pour améliorer les propriétés photocatalytiques des photocatalyseurs de Ag<sub>2</sub>S. L'une de ces méthodes est l'incorporation d'éléments de transition (Dopage) [4,12,14,27,31].

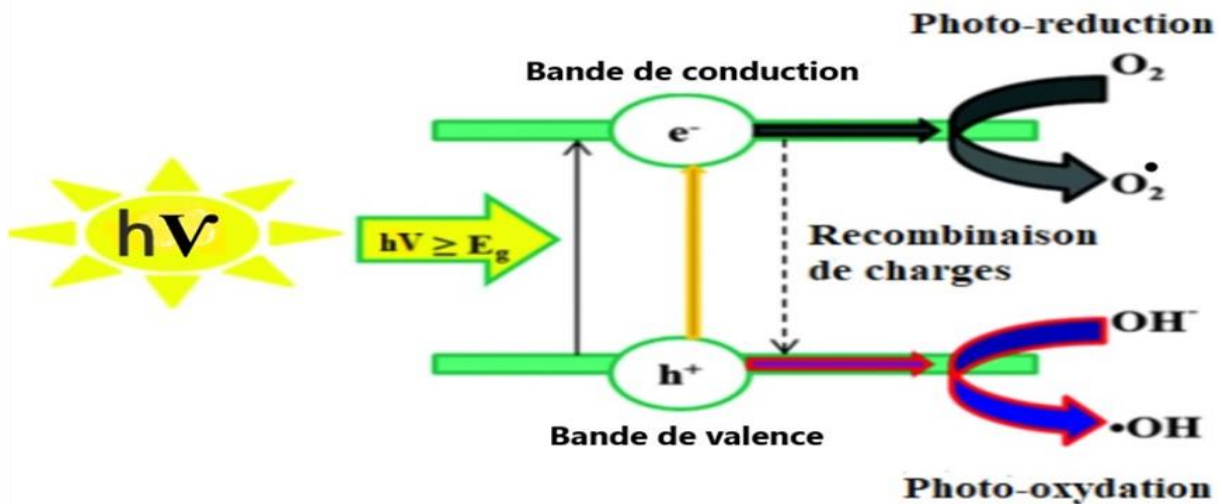
### **I.7.2 Dopage des nanoparticules de métaux sulfure**

Une solution envisageable pour améliorer l'activité photocatalytique est de doper les nanoparticules de métaux sulfures en incorporant des impuretés telles que : des métaux ou des non-métaux. Le métal ou non-métal va piéger les électrons photo générés, permettant donc une bonne séparation des charges photo-induites et ralentissant leur recombinaison. [43]. L'intérêt dans le dopage par des métaux de transitions a augmenté à cause des applications prometteuses dans le domaine de la photocatalyse [4,10,12,25,29,51]. Un dopant est une impureté ajoutée en petites quantités à une substance pure afin de modifier les propriétés du matériau de départ. Ainsi, un dopant ayant un électron de valence de moins que l'atome hôte fournit un trou ou un porteur de charge positif (type p), tandis qu'un dopant ayant un électron de valence de plus fournit un électron ou un porteur de charge négatif (type n) [11-12,14,67]. L'introduction de dopants dans les nanomatériaux semiconducteurs est importante car elle a un impact sur les propriétés électriques, optiques, catalytiques et magnétiques du matériau de départ [5, 8, 23]. Il s'agit également d'une stratégie visant à améliorer l'utilisation de la lumière solaire pour les semiconducteurs, soit en modifiant les structures de la bande interdite, soit en échangeant indirectement l'énergie. La modification de la bande interdite peut être réalisée en créant des niveaux d'impuretés dans la bande interdite du semiconducteur ou en déplaçant le bord de la bande de valence. Cette méthode a été employée avec succès pour étendre la plage d'absorption de la lumière de certains semiconducteurs à large bande interdite [11, 23, 32]. De nombreuses études ont mis en évidence les propriétés optiques intéressantes des nanoparticules semiconductrices dopées, les considérant comme une nouvelle classe de matériaux dans les applications photocatalytiques [31]. Nkwe et al, (2021) ont rapporté la préparation des nanotiges de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  dopé au Sn(II), en utilisant le tris(N-phényldithiocarbamate) de bismuth(III) comme précurseur à source unique. Les nanomatériaux obtenus ont montré une très bonne activité photocatalytique pour la photodégradation du MB, avec un taux de dégradation de 83 % et 94 % en 150 minutes. Pour le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  vierge et le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  dopé à l'étain, respectivement [30]. Dans le cadre de ce travail, l'incorporation des métaux de transition comme le Fe(III) et le Co(II) pourrait faciliter le transfert d'électrons et améliorer les performances photocatalytiques des nanoparticules d'argent sulfure ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) [30, 35].

### **I.8 Photocatalyse**

Les photocatalyseurs sont des matériaux qui modifient la vitesse d'une réaction chimique lorsqu'ils sont exposés à la lumière [11, 59]. La photocatalyse comprend les réactions qui ont lieu en utilisant la lumière et un semiconducteur. C'est un phénomène dans lequel une paire électron-trou est générée lors de l'exposition d'un matériau semiconducteur à la lumière. Ces paires électron-trou qui réagissent avec les molécules d'eau favorisent la formation de radicaux libres. Ces

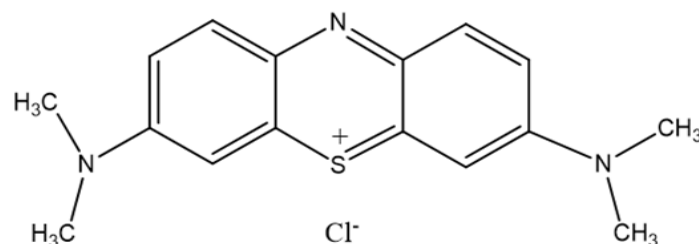
radicaux libres dégradent le polluant via les réactions d'oxydoréduction en dioxyde de carbone et en molécules d'eaux comme illustrée sur la Figure 10 [11,59]. L'importance de la photocatalyse réside dans le fait qu'un photocatalyseur fournit à la fois un environnement d'oxydation et de réduction, et simultanément. En revanche, la photocatalyse sous rayonnement solaire constitue un enjeu scientifique et industriel majeur, étant donné qu'elle propose une gestion autonome et sans source de pollution extérieure [11,59].



**Figure 10:** Mécanisme de dégradation photocatalytique [59].

### I.9 Modèle de polluant : le Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (Figure 11) est un colorant de la famille des thiazines de formule chimique  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  et de longueur d'onde d'adsorption 664 nm [11]. Il est couramment utilisé comme modèle de polluant organique dans l'industrie textile en raison de sa structure moléculaire stable et sa solubilité dans l'eau qui lui confère un rôle essentiel dans la teinture de divers matériaux tels que : le coton, le bois, le papier et la soie [11, 59]. Cependant, malgré ses propriétés bénéfiques, le bleu de méthylène présente des risques pour la santé humaine et animale notamment les algues, poissons et les petits crustacés lorsque la dose dépasse 7 mg/kg, [68]. Les colorants solubles dans l'eau sont difficilement biodégradables, et leur accumulation peut avoir des conséquences néfastes sur la santé et la biodiversité.



**Figure 11:** Structure chimique du bleu de méthylène (BM) [88].

# CHAPITRE II

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Dans cette section, les méthodes de synthèses et de caractérisation des précurseurs (ligand et complexes) et des nanomatériaux, ainsi que les applications photocatalytiques des nanomatériaux sont décrites.

### II.1-Réactifs utilisés

Les réactifs consignés dans le Tableau I ont été utilisés sans purification préalable.

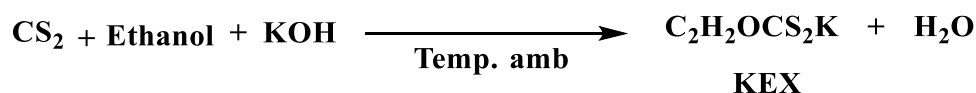
**Tableau I:** Liste des réactifs et solvants utilisés.

Réactif (formule chimique)	Pureté	Marque
Potassium éthylxanthate de ( $C_2H_5OS_2K$ )	98 %	(RIEDEL-DE-HAEN)
Argent nitrate ( $AgNO_3$ )	99 %	(SIGMA-ALDRICH)
Fer(III) chlorure hexahydraté ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )	99%	(RIEDEL-DE-HAEN)
Cobalt(II) chlorure hexahydraté ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ )	99%	(RIEDEL-DE-HAEN)
Extrait de jus d’Alovera ( <i>Barbadensis Miller</i> )	/	/
Clou de Girofle ( <i>Zisigum Aromaticum</i> )	/	/

### II.2 Synthèse des précurseurs

#### II.2.1 Synthèse du ligand potassium éthylxanthate (KEX)

Le ligand potassium éthylxanthate a été synthétisé suivant le protocole décrit par Seleem et al. (2011) [68]. Dans un bécher de 50 mL, une masse de 2,5 g (44,5 mmol) de potassium hydroxyde a été dissoute dans 20 mL d’éthanol. Un volume de 2,69 mL (44,5 mmol) de  $CS_2$  a été ajouté goutte à goutte à la solution précédente sous agitation continue pendant 2 heures à température ambiante. Le précipité de coloration jaune clair obtenu a été lavé avec 200 mL d’éther et séché à température ambiante.

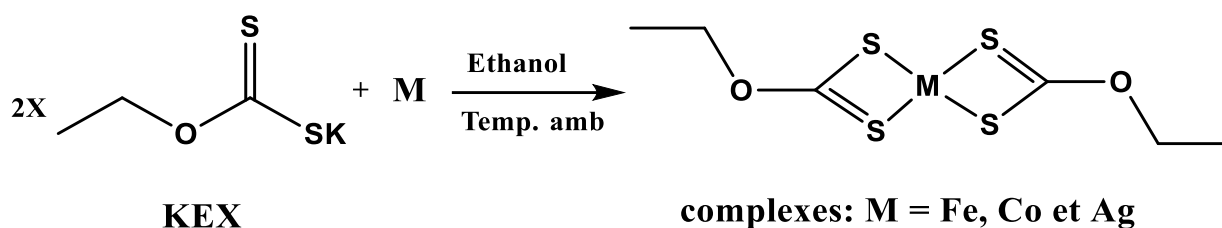


**Équation 2:**Equation de synthèse du ligand potassium éthylxanthate.

#### II.2.2 Synthèse des complexes de xanthates de Fe(III), Co(II) et Ag(I)

Les complexes ont été synthétisés dans le ratio métal-ligand 1:2 [69]. D’une manière générale, une solution éthanoïque de 2 mmol de sel métallique ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ou  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ou  $AgNO_3$ ) a été ajoutée goutte à goutte à la solution éthanoïque d’éthylxanthate (4 mmol) sous

agitation à température ambiante pendant 2 heures. Le précipité obtenu a été filtré, lavé et séché à température ambiante.



**Équation 3:** Equation générale de synthèse des complexes  $[\text{Co}(\text{EX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{EX})_2 \cdot 2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{K} \cdot [\text{Ag}(\text{EX})_2 \cdot \text{NO}_3]$

### II.3 Techniques de caractérisation des précurseurs

Les composés synthétisés ont été caractérisés par des méthodes d'analyses telles que : la mesure du point de fusion, le test de solubilité, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible, la conductimétrie, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse quantitative.

#### II.3.1 Mesure du point de fusion

Le point de fusion ou température de fusion d'un composé représente la température à laquelle un composé passe de l'état solide à l'état liquide. Cette température de fusion nous permet de déterminer la pureté des composés synthétisés. Les points de fusion du ligand et des complexes ont été déterminés en utilisant des tubes capillaires à l'aide d'un appareil de type « STUART SCIENTIFIC » de modèle SMP11 (température maximale du thermomètre 360°C) au Laboratoire du groupe de recherche de Chimie de coordination de l'Université de Yaoundé I.

#### II.3.2 Détermination de la solubilité

La solubilité des composés a été effectuée au Laboratoire du groupe de recherche de Chimie de coordination de l'Université de Yaoundé I dans les solvants protiques tels que : l'eau distillée, le méthanol, l'éthanol, et les solvants aprotiques tels que : l'hexane, l'acétone et le diméthylsulfoxyde, dans l'optique de connaître dans quels solvants les composés synthétisés sont solubles afin d'effectuer d'autres analyses.

#### II.3.3 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet de déterminer les fréquences de vibration des différents groupements fonctionnels présents dans les composés organiques. Elle permet aussi de confirmer que la réaction de complexation entre le ligand et l'ion métallique qui a eu lieu en comparant le spectre du ligand avec celui du complexe obtenu [89,93-94]. Les spectres IR du ligand et des complexes ont été enregistrés au Laboratoire de Chimie Analytique de

l'Université de Yaoundé I à l'aide d'un Spectromètre ALPHA-P de marque BRUKER mode KBr ou ATR dans une région allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.3.4 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible nous renseigne sur l'environnement de l'ion métallique dans les complexes afin de prévoir les différentes géométries. Les spectres électroniques d'absorption dans le domaine de l'UV (200-400 nm) et du visible (400-800 nm) des composés dans le DMSO ont été enregistrés au Laboratoire du groupe de recherche de Chimie de coordination de l'Université de Yaoundé I à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis de marque OFX00243 [11].

### II.3.5 Mesure de la conductivité

La conductivité molaire des composés solides dans des solvants à température ambiante évaluée par conductimétrie nous permet de déterminer la nature ionique ou moléculaire des complexes. La conductance des ligands et des complexes a été mesurée à température ambiante au Laboratoire du groupe de recherche de Chimie de coordination de l'Université de Yaoundé I dans le DMSO, à l'aide d'un conductimètre de marque HANNA électronique conductance de type H19811-5, préalablement calibré par une solution de KCl (à 0,02 M). Pour cela, une solution de complexe a été préparée en dissolvant 0,01 g du complexe dans 10 mL de DMSO, puis introduit dans un bécher dans lequel sont plongées les électrodes du conductimètre [89].

Cette valeur est ensuite utilisée pour calculer la conductivité molaire de l'échantillon, en utilisant la relation ci-dessous :

$$\Lambda_m = \frac{1000 K}{c} \dots\dots\dots (1)$$

Avec  $K = G \cdot k$

Avec :  $K =$  conductivité ( $\text{S}/\text{cm}$ ) ;  $k =$  constante de la cellule ( $\text{cm}^{-1}$ ) ;  $C =$  concentration molaire en  $\text{mol} / \text{L}$  ;  $G =$  conductance mesurée en  $\text{S}$  ou  $\Omega^{-1}$  ;  $\Lambda_m =$  conductance molaire en  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

### II.3.6 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) fournit la quantité et le pourcentage en perte de masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère connue. L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'Université de Kiel en Allemagne afin de confirmer la stabilité thermique des composés [90]. Elle a été réalisée à une vitesse de chauffage de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère d'azote ( $\text{N}_2$ ), en utilisant un ATG Perkin Elmer Pyris STA 6000.

### II.3.7 Dosage des ions métalliques

#### Dosage de l'ion cobalt par l'EDTA

Le dosage des ions métalliques s'effectue en utilisant une solution étalonée d'EDTA. Dans un bécher de 50 mL, la solution du complexe à analyser est prélevée à l'aide d'une pipette de 10

mL et versée dans un erlenmeyer de 100 mL. Un volume de 10 mL de la solution d'acétate de sodium 4M (PH=5,8) et 2 à 3 gouttes de xylénol orange sont ajoutés. La solution violette obtenue est dosée par une solution d'EDTA préalablement étalonnée jusqu'à l'obtention de la coloration jaune. La réaction de complexation est donnée par l'équation



**🚦 Dosage de l'ion Argent (I) par la méthode de Mohr**

Il s'agit d'un dosage par précipitation différentielle à pH compris entre 7 et 10. La solution de complexe d'argent utilisée est préalablement titrée à partir d'une solution étalon de chlorure de potassium. Au cours du dosage, on observe un précipité blanc de AgCl comme l'indique le schéma ci-dessous :



Le potassium chromate sert d'indicateur de fin de réaction pour le dosage d'argent (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) au point d'équivalence.



Un volume de 10 mL de la solution de KCl préalablement préparée est introduit dans un erlenmeyer de 100 mL à partir d'une pipette de 10 mL. Une masse de 0,4 g de chromate de potassium est ensuite ajoutée à la solution précédente, la couleur de la solution est jaune et le pH est mesuré à l'aide d'un papier pH compris entre 7 et 10. Un volume de 50 mL de la solution de complexe d'argent est versé dans une burette de 50 mL. La solution de KCl est titrée par celle du complexe d'argent placée sur agitation constante. À l'équivalence, la couleur de la solution passe du jaune au précipité rouge brique.

Le dosage des ions fer effectué par oxydation met en jeu les couples Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ; I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> ; S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. En effet il s'agit d'un dosage en retour, car elle consiste à introduire dans la solution d'ions Fe<sup>3+</sup> le potassium iodure (KI) en excès, conduisant à la formation du diode (I<sub>2</sub>). Ce dernier est ensuite dosé par une solution d'ion thiosulfate selon les équations ci-dessous :



Un volume de 5 mL d'une solution de complexe de fer (III) a été introduit dans un erlenmeyer de 100 mL, puis 1 g de potassium iodure (KI) a été ajouté. La solution jaune obtenue est dosée par une solution de thiosulfate jusqu'à l'obtention d'une couleur jaune pâle, 3 mL de la solution d'amidon sont ajoutés, la solution devient bleu sombre, le dosage continue jusqu'à l'obtention d'une solution incolore [86,89,92].

## ➤ Préparation des agents stabilisants

### ✚ Jus d'Alovera

L'Alovera (Figure 12) provient de la localité de Bafia. Plusieurs feuilles ont été récoltées, puis lavées à l'eau distillée. La feuille a été coupée en deux moitiés et le gel translucide clair qui se trouve à l'intérieur de la feuille de scission a été raclé à l'aide d'un couteau. Le gel d'Alovera obtenu est filtré à l'aide d'un tissu fin puis à l'aide d'un papier filtre pour obtenir le jus d'Alovera.



**Figure 12:** Plante d'Alovera.

## 2.4.2 Préparation des agents stabilisants

### a) Jus d'ail

Une masse de 500 g de gousses d'ail a été utilisée pour la préparation du jus d'ail. Les gousses d'ail ont été dépulpées puis découpées en très petits morceaux. Un mortier en porcelaine a été utilisé pour broyer les petits morceaux d'ail. La pâte obtenue a été essorée à l'aide d'un tissu fin. La solution jaune obtenue a été filtrée à l'aide d'un papier filtre.

## 2.4.2 Préparation des agents stabilisants

### a) Jus d'ail

Une masse de 500 g de gousses d'ail a été utilisée pour la préparation du jus d'ail. Les gousses d'ail ont été dépulpées puis découpées en très petits morceaux. Un mortier en porcelaine a été utilisé pour broyer les petits morceaux d'ail. La pâte obtenue a été essorée à l'aide d'un tissu fin. La solution jaune obtenue a été filtrée à l'aide d'un papier filtre.

## Clou de Girofle

Le Clou de Girofle (Figure 13) provient de la localité de Pendja. Une masse de 9,5 g de Clou de Girofle a été concassée dans un mortier en porcelaine, puis versés dans un bécher de 100 mL. Un volume de 50 mL d'eau distillée, chauffée à 80°C a été ajouté et l'ensemble laissé au repos pendant 24h. Le jus obtenu est filtré à l'aide d'un papier filtre et conservé dans un tube stérilisé hermétiquement fermé.



**Figure 13:**Clou de Girofle.

### **II.4 Préparation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées aux Co(II), Fe(III) par thermolyse**

Les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées aux Co (II), Fer(III) ont été synthétisées par la méthode de thermolyse des précurseurs à source unique d'après la méthode rapportée dans la littérature avec une légère modification

#### **II.4.1 Préparation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées**

Dans un ballon tri-col, une masse de 0,3 g de complexe d'Ag(I) est dissoute dans 15 ml de jus d'Alovera et porté à reflux sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à une température stable de 100°C. Après 4 h d'agitation, le mélange obtenu est refroidi et centrifugé dans le méthanol afin de séparer les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S puis lavé plusieurs fois au méthanol. Le produit obtenu est séché à température ambiante. La même procédure ci-dessus a été répétée en maintenant constante la masse du précurseur et la température, mais en remplaçant le jus d'Alovera par le jus de Clou de Girofle.

#### **II.4.2 Préparation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées au Co(II) et au Fer(III)**

Dans un ballon tri-cols, un mélange de 0,3 g du complexe d'Ag(I) et 0,03 g (x=0,1) de complexe de Co(II) ont été dissous dans 15 mL de jus d'Alovera. Le mélange résultant est porté à reflux sous agitation magnétique à une température stable de 100°C sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Après 4 heures, le mélange est refroidi, puis centrifugé dans du méthanol afin de séparer les nanoparticules dopées puis lavées à plusieurs reprises avec du méthanol. Le produit obtenu est séché pendant plusieurs jours à température ambiante.

La même procédure de synthèse ci-dessus a été répétée en maintenant constante la masse du précurseur et la température, mais cette fois en remplaçant le jus d’Alovera par du jus de Clou de Girofle et en faisant varier le ratio du dopant ( $x = 0,1 ; 0,125 ; 0,15$  et  $0,175$ ). De plus, le complexe de Co(II) est également remplacé par le complexe de Fer (III) en tant que dopant dans les conditions de réactions similaires (Figure 14).



**Figure 14:** Schéma de synthèse des nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées et dopées.

## II.5 Caractérisation des nanoparticules de $Ag_2S$ non dopées et dopées

Les nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées et dopées synthétisés dans le cadre de ce travail ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisation structurales, morphologiques et optiques.

### II.5.1 Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée au Laboratoire du groupe de recherche de Chimie de coordination de l’Université de Yaoundé I dans le but d’avoir les informations structurales (cristallinité et phase) sur les nanoparticules obtenues [13, 50]. Cette analyse a été effectuée à l’aide d’un diffractomètre de marque BRUKER de type D8 ADVANCE équipé d’une anticathode de cuivre de radiation  $K\alpha$  ( $\lambda=0,15406$  nm, 45 kV, 40 mA) et de faisceau monochromatique. Pour chaque échantillon, le balayage (0,05 minute) a été réalisé sur un angle en  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  à la température ambiante. Les tailles moyennes des cristallites à différents pics de diffractions ont été calculées en utilisant la formule de Debye Scherrer ci-dessous [11].





# CHAPITRE III

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

### III.1 Caractéristiques du ligand et des complexes

Il ressort du tableau II que le ligand obtenu après synthèse est une poudre de couleur jaune avec un rendement de 98 % et fond à une température de 210 °C différente de celles des précurseurs utilisés pour la synthèse (380°C pour la soude, -111,61°C pour le disulfure de carbone). Ceci pourrait indiquer que la réaction de condensation a eu lieu et que le ligand KEX s'est formé. Les complexes synthétisés ont été obtenus sous forme des poudres colorées stables à l'air, et fondent à des températures différentes de celle du ligand. Le calcul des rendements a été effectué au terme de ces synthèses à partir de l'équation (10). Ces rendements varient de 20,88 à 90,50%.

$$Rdt = \frac{m_{obt}}{m_{att}} \times 100 \dots \dots \dots (10)$$

**Tableau II:** Quelques propriétés physicochimiques du ligand et des complexes.

Formule et masse molaire (g/mol)	Aspect physique	Couleur	Ratio	T <sub>f</sub> (°C)	Rdt (%)
<b>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>K</b> <b>M=160,10</b>	Poudre	Jaune clair	1 : 1	210±2	98
<b>k<sub>2</sub> [Ag(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>]</b> <b>M= 490,45</b>	Poudre	Verte sombre	1 :2	160±2	56,69
<b>[Co(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b> <b>M= 337,34</b>	Poudre	bleu sombre	1 :2	140±2	90,50
<b>[Fe<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2Cl<sub>2</sub>].(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b> <b>M=531,90</b>	Poudre	Rouille	1 :2	120±2	20,88

### III.2 Test de solubilité

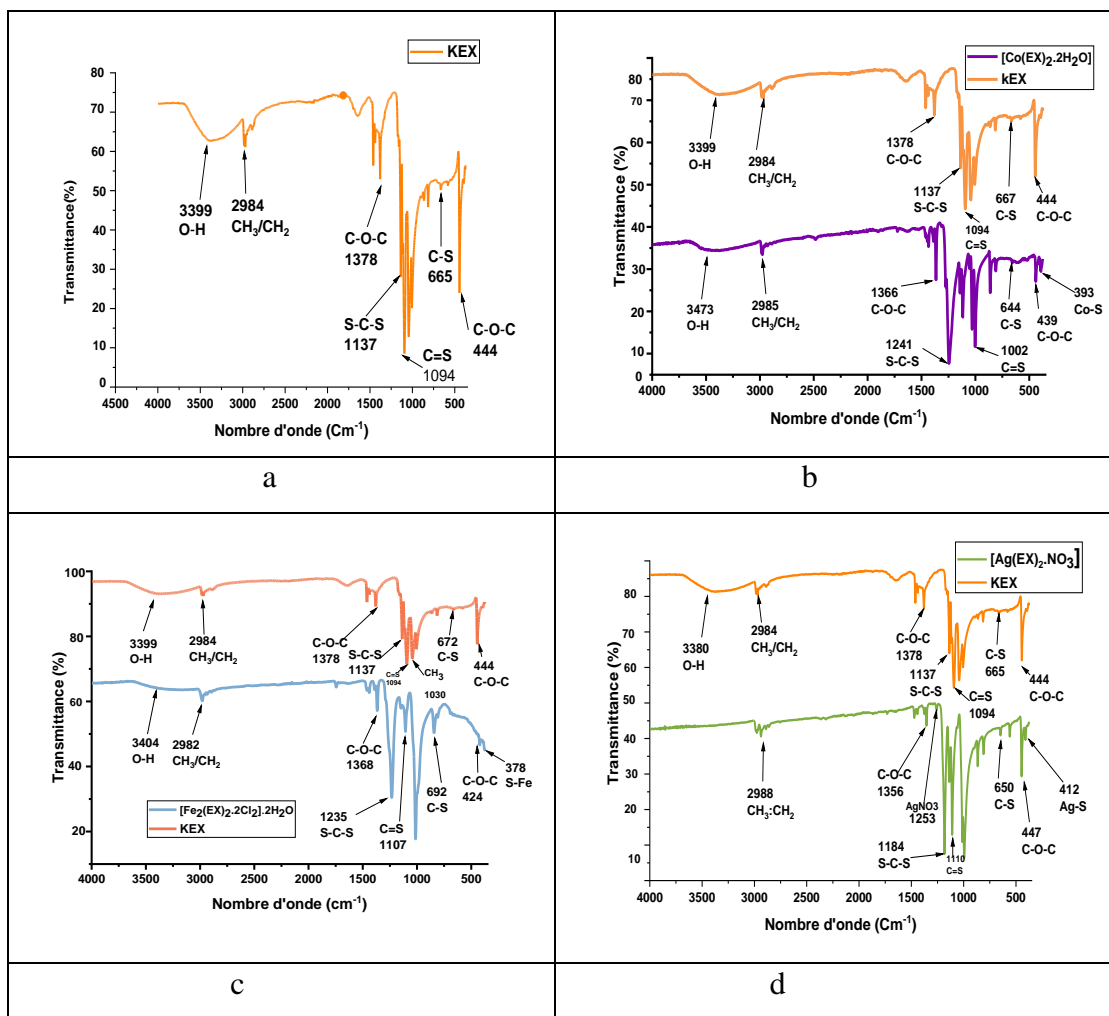
Les résultats du test de solubilité des composés sont présentés dans le Tableau III. Les résultats montrent que KEX est soluble dans tous solvants utilisés et les complexes sont plus solubles dans les solvants aprotiques polaires (DMSO, toluène, acétone) que dans les solvants portiques polaires.

**Tableau III :** Test de solubilité de KEX et ses complexes dans quelques solvants organiques

<b>Solvants</b> <b>Composés</b>	<b>Eau distillée</b>	<b>Ethanol</b>	<b>méthanol</b>	<b>DMSO</b>	<b>toluene</b>	<b>Acetone</b>
<b>KEX</b>	Soluble	Soluble	soluble	Soluble	soluble	soluble
<b>Fe<sub>2</sub>(EX)<sub>2</sub>·2Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Soluble	soluble	soluble
<b>2K·[Ag(EX)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>]</b>	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Soluble	soluble	Soluble
<b>[Co(EX)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]</b>	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Soluble	soluble	Soluble

### III.3 Spectres infrarouges (IR) de KEX et ses complexes [Co(EX)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], [Fe<sub>2</sub>(EX)<sub>2</sub>·2Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 2K·[Ag(EX)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>]

Le spectre IR de KEX (Figure 15(a)) montre les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels  $\nu$  (O–H,) et  $\nu$  (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>) à 3399 cm<sup>-1</sup> et 2984 cm<sup>-1</sup>, respectivement. Les bandes autour de 1378 et 444 cm<sup>-1</sup>; 1094 cm<sup>-1</sup> et 665 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques respectivement des vibrations asymétriques et symétriques des liaisons  $\nu$  (COC),  $\nu$  (C=S) et  $\nu$  (C-S) [81-85]. L'analyse des spectres IR des complexes (Figures 15(b), 15(c) et 15(d)) a révélé que les bandes attribuées aux modes d'étirement et de flexion des groupes CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> de KEX ne montrent pas des déplacements significatifs, ce qui suggère que les interactions entre le groupe éthyl et les cations (K<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) sont faibles. Les modes d'étirement  $\nu$  (C=S) sont passés de 1094 cm<sup>-1</sup> dans KEX à 1107 cm<sup>-1</sup> dans [Fe<sub>2</sub>(EX)<sub>2</sub>·2Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 1110 cm<sup>-1</sup> dans 2K·[Ag(EX)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>] et 1002 cm<sup>-1</sup> dans [Co(EX)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], respectivement, indiquant la formation de nouvelles bandes M-S apparaissant dans les spectres des complexes autour de 378 cm<sup>-1</sup>, 412 cm<sup>-1</sup> et 393 cm<sup>-1</sup> [68,81]. Ces observations suggèrent une formation des liaisons de coordination entre l'atome de soufre et les ions métalliques dans les complexes. Les autres bandes d'absorption autour de 3404 cm<sup>-1</sup> et 3473 cm<sup>-1</sup> dans les spectres de [Fe<sub>2</sub>(EX)<sub>2</sub>·2Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O et [Co(EX)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] pourraient être attribuées aux molécules d'eaux. Les fréquences d'absorptions de KEX, [Co(EX)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], [Fe<sub>2</sub>(EX)<sub>2</sub>·2Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O et 2K·[Ag(EX)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>] et leurs différents groupements fonctionnels sont représentés dans le Tableau IV [81-85].



**Figure 15:** Spectres infrarouges de KEX (a) et ses complexes  $[\text{Co}(\text{EX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (b),  $[\text{Fe}_2(\text{EX})_2 \cdot 2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (c) et  $2\text{K}[\text{Ag}(\text{EX})_2 \cdot \text{NO}_3]$  (d) avec KEX superposés.

**Tableau IV:** Principales bandes d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ )

V ( $\text{Cm}^{-1}$ )	VO-H	VC-O-C	VS-C-S	VC=S	VM-S
<b>KEX</b>	3399	1378	1137	1094	/
<b><math>[\text{Co}(\text{EX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]</math></b>	3473	1366	1241	1002	393
<b><math>[\text{Fe}_2(\text{EX})_2 \cdot 2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	3404	1368	1235	1107	378
<b><math>2\text{K}[\text{Ag}(\text{EX})_2 \cdot \text{NO}_3]</math></b>	/	1356	1184	1110	412

### III.4 Spectre UV-visible.

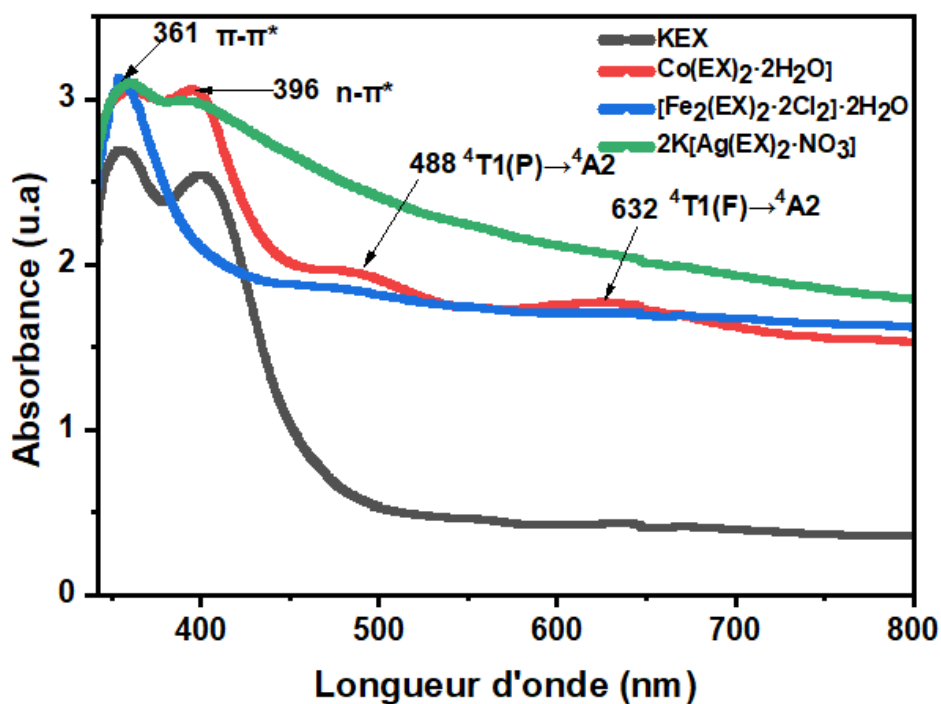
Les spectres UV-visibles de KEX et ses complexes  $[\text{Co}(\text{EX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{EX})_2 \cdot 2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $2\text{K} \cdot [\text{Ag}(\text{EX})_2 \cdot \text{NO}_3]$  sont présentés à la Figure 16. Les bandes d'absorption et les longueurs d'onde correspondantes sont récapitulées dans le Tableau V.

Dans le spectre du ligand, deux bandes d'absorption caractéristiques sont observées. La première bande à 355 nm est attribuée à la transition  $\pi-\pi^*$  tandis que la deuxième bande à 404 nm est attribuée à la transition  $n-\pi^*$  responsable de la coloration jaune du ligand due à la présence des groupements chromophores [81-85].

Le complexe  $2K[Ag(EX)_2.NO_3]$  présente deux bandes d'absorptions, la première à 354 nm attribuée à la transition  $\pi-\pi^*$  et la deuxième à 400 nm due au transfert de charge ligand-métal responsable de la couleur prise par le complexe. Ces absorptions sont en accord avec une géométrie pyramidale du complexe de  $2K[Ag(EX)_2.NO_3]$  [81-85,88-89].

Le complexe  $[Co(EX)_2.2H_2O]$  montre quatre bandes d'absorption. Les bandes à 361 nm et 396 nm sont attribuées aux transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  due à la présence des groupements chromophores intra-ligand, respectivement. Les bandes à 488 nm et 632 nm sont attribuées aux transitions  ${}^4T_1(P) \rightarrow {}^4A_2$  et  ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4A_2$ , respectivement. Ces absorptions confirment une géométrie octaédrique autour du métal cobalt [81-85,88-89].

Le complexe  $[Fe_2(EX)_2.2Cl_2] \cdot 2H_2O$  présente une bande d'absorption à 354 nm due à la transition  $\pi-\pi^*$  responsable des groupements chromophores du ligand, ainsi qu'une absorption à 477 nm dans la région visible due au transfert de charge métal-ligand. Ces absorptions sont en accord avec une géométrie bimétallique homonucléaire tétraédrique du complexe de  $[Fe_2(EX)_2.2Cl_2] \cdot 2H_2O$  [81].



**Figure 16** : Spectres UV-visible de KEX et ses complexes  $Co(EX)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $[Fe_2(EX)_2 \cdot 2Cl_2] \cdot 2H_2O$  et  $2K[Ag(EX)_2 \cdot NO_3]$  superposés.

Composés	$\lambda_{max}$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Transition	Géométrie
<b>KEX</b>	355	28169	$\pi \rightarrow \pi^*$	/
	404	24752	$n \rightarrow \pi^*$	
<b>2K·[Ag(EX)<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>]</b>	357	28011	$n \rightarrow \pi^*$	Pyramidale
	400	25000	TCML	
<b>[Co(EX)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O]</b>	361	27700	$\pi \rightarrow \pi^*$	Octaédrique
	396	25250	$n \rightarrow \pi^*$	
	488	20491	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$	
	632	15822	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$	
<b>[Fe<sub>2</sub>(EX)<sub>2</sub>.2Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O</b>	354	28328	$\pi \rightarrow \pi^*$	Tétraédrique
	477	2096	TCML	

**Tableau V:** Différentes transitions des composés et type de géométrie

### III.5 Thermogramme (ATG / ATD)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour étudier le comportement thermique du ligand KEX et de ses complexes. Les Figures 17(a), 17(b), 17(c) et 17(d) présentent respectivement les thermogrammes du ligand et des différents complexes.

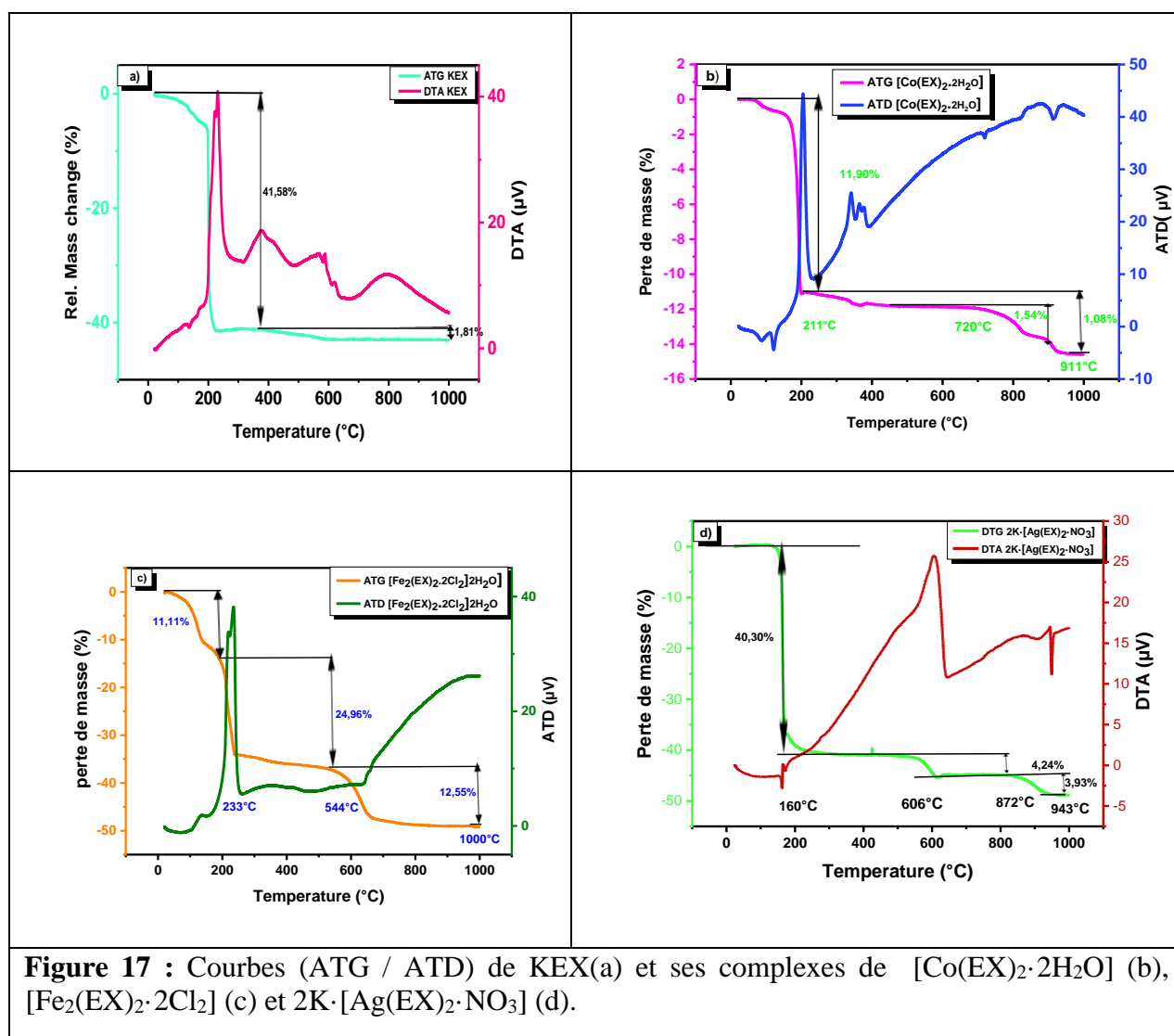
Le thermogramme de KEX (Figure 17(a)) montre une perte de masse de 41,58 % à 230 °C, accompagnée d'un phénomène exothermique sur la courbe ATD, attribuable à la perte de matière organique. À 806 °C, une décomposition se produit, avec une perte de 1,88 % liée au dégagement de H<sub>2</sub>. Le résidu final présente une perte de masse de 56,62 %, suggérant un mélange de gaz [11-14,85-90].

Pour le complexe [Co(EX)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O] (Figure 17(b)), une perte de masse de 11,89 % est observée à 211 °C, associée à la perte de 2H<sub>2</sub>O. À 720 °C, une perte de 2,63 % avec un pic

exothermique correspond à la perte de  $2\text{H}_2$ . Le résidu final, avec une perte de masse de 85,47 %, pourrait être attribué au composé  $\text{CoS}$  et un mélange de gaz [11-14,85-90].

Le thermogramme de  $[\text{Fe}_2(\text{EX})_2 \cdot 2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figure 17(c)) montre une perte de masse de 11,11 % à 233 °C, associée à la perte de  $2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$ . À 544 °C, une perte de 24,96 % avec un pic exothermique indique la perte d'un fragment organique. À 900 °C, une perte de 12,55 % est observée, attribuée à la perte d'un deuxième fragment organique. Le résidu final pourrait correspondre à  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  [11-14,85-90].

Le thermogramme de  $2\text{K}[\text{Ag}(\text{EX})_2 \cdot \text{NO}_3]$  (Figure 17((d)) révèle une perte de masse de 40,43 % due à un fragment organique et au dégagement de  $\text{CS}_2$  à 160 °C. Une deuxième perte de 8,19 % est observée à 872 °C, correspondant au dégagement d' $\text{O}_2$ . Le résidu final pourrait être attribué à un mélange de  $\text{Ag}_2\text{S}$  et de gaz tels que  $\text{NO}$  [85-90].



Ces résultats montrent que les pertes de masse et les phénomènes thermiques observés sont caractéristiques des interactions entre le ligand et les cations métalliques, ainsi que de la stabilité thermique des complexes formés.

### III.6 Caractéristiques des Nanoparticules Synthétisées

Les nanoparticules de  $M_xAg_{2-x}S$  ( $x=0,100, 0,175$  ;  $M= Co^{2+}/Fe^{3+}$ ) ont été synthétisées par thermolyse des complexes de  $[Co(EX)_2 \cdot 2H_2O]$ , de  $[Fe_2(EX)_2 \cdot 2Cl_2] \cdot 2H_2O$ , et de  $2K \cdot [Ag(EX)_2 \cdot NO_3]$ . Les pourcentages de dopage étaient de 10 % et 17,5 %, dans différents agents stabilisant tels que le Jus d'Alovera et le jus de Clou de Girofle pendant 4 h à la température de 100°C. Le schéma de synthèse est présenté dans le paragraphe II.5 du chapitre II.

#### III.6.1 Propriétés optiques des nanoparticules de $Ag_2S$ non dopées et dopées.

Les spectres UV-visibles et leurs tracés Tauc obtenus ont permis d'étudier l'influence de la nature de l'agent stabilisant, la nature des dopants et le pourcentage de dopage sur les bandes d'énergie obtenues afin d'améliorer les propriétés optiques des nanoparticules dopées synthétisées.

#### III.6.11 L'influence du dopage et de la nature du dopant sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de $Ag_2S$ non dopées et dopées à 10 % au $Co^{2+}$ et au $Fe^{3+}$ dans le Jus d'Alovera

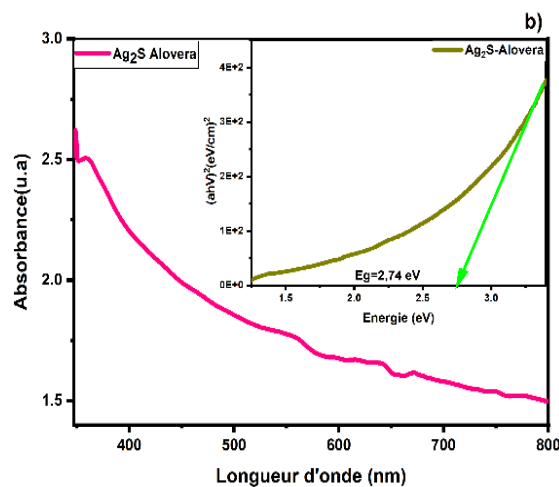
Les spectres UV-visibles et les tracés de Tauc des nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées et dopées à 10 % au  $Co^{2+}$  et au  $Fe^{3+}$ , présentés aux figures respectives 18 (b), 19 (b1) et 19 (b1'), révèlent des énergies de bande interdite de  $E = 2,74$  eV ( $\lambda=452$  nm) pour les nanoparticules non dopées,  $E = 3,26$  eV ( $\lambda=380$ nm) pour celles dopées à 10 % au  $Co^{2+}$ , et  $E = 1,73$  eV ( $\lambda = 716$  nm) pour celles dopées à 10 % au  $Fe^{3+}$ . Ces valeurs sont supérieures à l'énergie de bande interdite de  $Ag_2S$  massif, qui est de 1,1 eV [23, 38,46]. Ces résultats indiquent que les nanoparticules de  $Ag_2S$ , qu'elles soient non dopées ou dopées sont décalées vers le bleu, ce qui suggère un effet de confinement quantique lié au dopage par rapport à  $Ag_2S$  massif [8, 46, 94].

#### ➤ Influence du dopage sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de $Ag_2S$ non dopées et dopées à 10 % au $Co^{2+}$ dans le jus d'Alovera

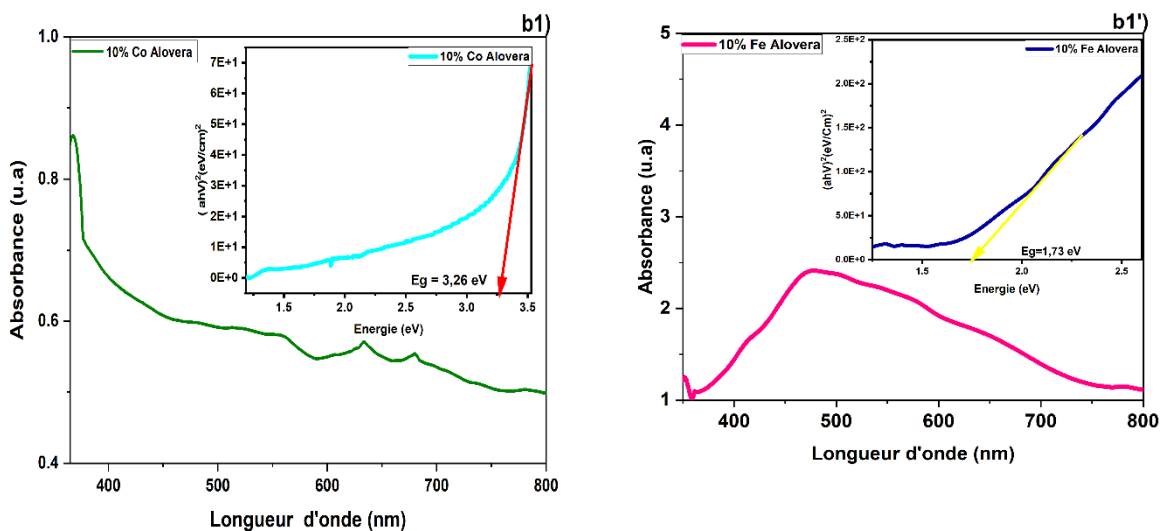
Les Figures 18 (b), 19 (b1) présentent les courbes d'absorbance et leurs tracés Tauc des nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées et dopées à 10 % au  $Co^{2+}$ . Une comparaison des énergies de bande interdite montre que les nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées ont une énergie de  $E = 2,74$  eV, tandis que celles dopées à 10 % au  $Co^{2+}$  présentent une énergie de  $E = 3,26$  eV. L'observation similaire que la précédente a été faite [8, 23, 46].

➤ **L'influence de la nature du dopant sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup> dans le jus d'Alovera**

Pour étudier l'influence de la nature du dopant, une étude comparative entre les énergies de bandes interdites des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées E=2,74eV ; et dopées à 10% au Fe<sup>3+</sup> E=1,73eV précédemment évoquées aux Figures respectives 18 (b), 19(b1') montrent le déplacement vers le rouge pour les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% au Fe<sup>3+</sup> par rapport aux nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées E=2,74eV. La faible énergie de bande interdite indique que l'effet de la nature du dopant Fe<sup>3+</sup> induit la modification des propriétés optiques par conséquent pourrait renforcer l'efficacité photocatalytique des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% au Fe<sup>3+</sup>. Ainsi, la nature du dopant pourrait être responsable de cette diminution de bande d'énergie [38].



**Figure 18:** Spectre d'absorption UV-visible et son tracé Tauc des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dans le jus d'Alovera (b) pendant 4h à 100°C.



**Figure 19:** Spectres d'absorption UV-visible et leurs tracés Tauc des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> (b1) et au Fe<sup>3+</sup> (b1') dans le jus d'Alovera pendant 4h à 100°C.

**b) L'influence de la nature de l'agent stabilisant et du pourcentage de dopage sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10 % et 17,5 % au Co<sup>2+</sup> dans le Jus de Clou de Girofle**

Pour étudier l'influence de la nature de l'agent stabilisant et du pourcentage de dopage, le jus d'Alovera a été remplacé par le jus de Clou de Girofle dans des conditions de réaction similaires. Les résultats sont présentés aux Figures 20 (c) et 21 (c1) et 21(c4'). Les énergies de bandes interdites observées pour les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle E = 2,91 eV ( $\lambda=426$  nm) et à 17,5 % au Co<sup>2+</sup> E = 2,96 eV ( $\lambda=418$  nm) sont d'une part inférieure à l'énergie des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées E = 2,92 eV ( $\lambda=424$  nm) cas des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% au Co<sup>2+</sup>, et d'autre part supérieure à l'énergie des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées cas des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 17,5 % au Co<sup>2+</sup>. De ce fait, la nature de l'agent stabilisant pourrait améliorer les énergies de bandes interdites des nanoparticules. Cependant les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S, qu'elles soient non dopées ou dopées, présentent un décalage vers le bleu, lié à la réduction de la taille des nanoparticules par rapport à Ag<sub>2</sub>S massif (0,9-1,1 eV) [12,14].

➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle**

Dans le but d'étudier l'influence de la nature de l'agent stabilisant, le jus d'Alovera a été remplacé par le jus de Clou de Girofle dans les conditions de réactions similaires les résultats sont présentés aux Figures 20 (c) et 21 (c1'). Une comparaison des énergies de bande interdite révèle que les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées présentent une énergie de E = 2,92 eV, tandis que celles dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup> indiquent une énergie de E = 2,91 eV, montrant un décalage moins prononcé vers le rouge. Ce décalage vers le rouge observé pourrait indiquer que la nature de l'agent stabilisant a contribué à la diminution de cette énergie de bande interdite [12,14].

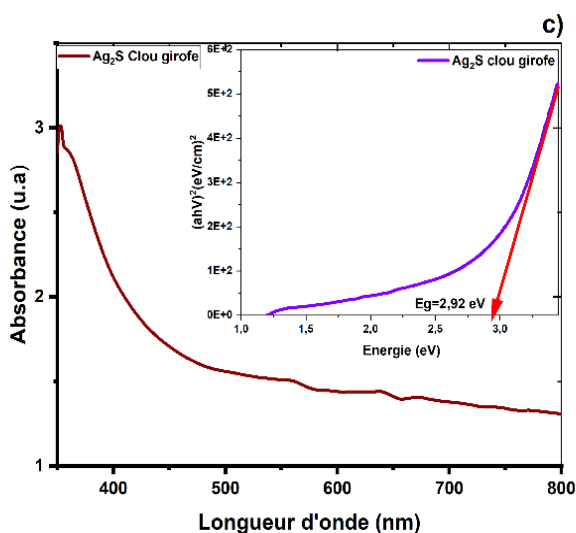
➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant : jus d'Alovera et de Clou de Girofle sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup>**

L'étude a révélé que la nature de l'agent stabilisant influence de manière significative les propriétés optiques des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup>. Les nanoparticules stabilisées dans le jus de clou de girofle présentent une énergie de bande interdite de 2,91 eV ( $\lambda = 426$  nm), supérieure à celle des nanoparticules stabilisées dans le jus d'Alovera, qui est de 3,26 eV ( $\lambda=380$ nm). Cette augmentation de l'énergie de bande interdite s'explique par la présence de composés bioactifs dans le jus de clou de girofle qui limitent la croissance des nanoparticules. Ce phénomène induit un effet de confinement quantique, responsable de l'élargissement de l'énergie

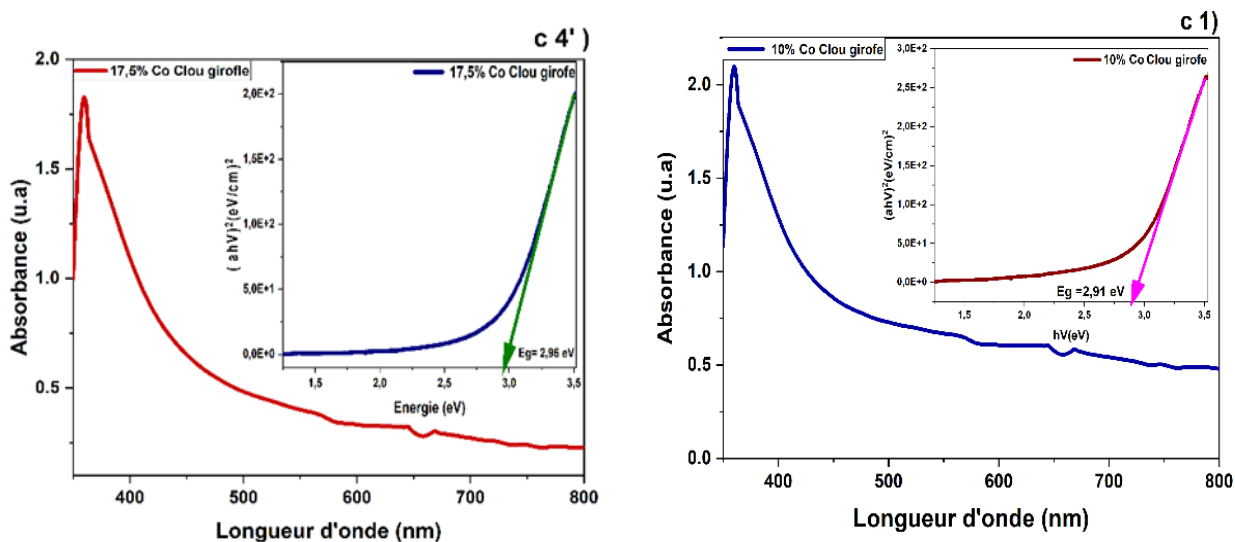
de bande interdite. Par ailleurs, le jus de clou de girofle favorise la formation de structures cristallines optimales et agit comme un agent passivant, réduisant les défauts de surface et améliorant ainsi le transport des charges électriques. Ces changements pourraient renforcer leurs efficacités dans des applications photocatalytiques, ouvrant des perspectives prometteuses pour des technologies nécessitant des matériaux semi-conducteurs performants [5,17,52,57].

➤ **L'influence du pourcentage de dopage sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % et à 17,5 % au Co<sup>2+</sup> dans le Jus de Clou de Girofle**

En revanche l'influence du pourcentage de dopage des spectres d'absorption UV visible des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % et à 17,5% au Co<sup>2+</sup> présentées aux Figures 21(c1) et 21 (c4') a été étudiée dans les conditions de réactions similaires. L'énergie de bandes interdites observées pour les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup> E = 2,91 eV (λ=426 nm) est inférieure à l'énergie de bandes interdites observées des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 17,5% au Co<sup>2+</sup> E = 2,96 eV (λ=418 nm). Un décalage vers le bleu a été observé pour les nanoparticules dopées à 17,5% au Co<sup>2+</sup> par rapport aux nanoparticules dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup>. Cela indique que le pourcentage de dopage a augmenté les énergies de bande interdite des nanoparticules dopées à 17,5 % au Co<sup>2+</sup> [30,37-38,94]. Ce qui met en exergue l'influence du pourcentage du dopage sur les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées.



**Figure 20:** Spectre d'absorption UV-visible et son tracé Tauc des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dans le jus de Clou de Girofle (c) pendant 4h à 100°C.



**Figure 21:** Spectres d'absorption UV-visible et leurs tracés Tauc des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10% (c1) et à 17,5% (c4') au  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus de Clou de Girofle pendant 4h à  $100^\circ\text{C}$ .

**c) L'influence de la nature du dopant et du pourcentage de dopage sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées à 10 % et à 17,5 % au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le Jus de Clou de Girofle**

Dans le but d'étudier l'influence de la nature du dopant, le  $\text{Co}^{2+}$  a été remplacé par le  $\text{Fe}^{3+}$  dans des conditions de réaction similaires. Les résultats sont présentés aux Figures 20, 22(c1'), 22 (c4). Les énergies de bandes interdites observées pour les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus de Clou de Girofle  $E = 2,00 \text{ eV}$  ( $\lambda = 620 \text{ nm}$ ) et à 17,5 % au  $\text{Fe}^{3+}$   $E = 2,18 \text{ eV}$  ( $\lambda = 573 \text{ nm}$ ) sont inférieures à l'énergie des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées  $E = 2,92 \text{ eV}$  ( $\lambda = 426 \text{ nm}$ ). De ce fait, la nature du dopant a diminué les énergies de bandes interdites des nanoparticules. Ces résultats indiquent que les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , qu'elles soient non dopées ou dopées présentent un décalage vers le bleu par rapport à  $\text{Ag}_2\text{S}$  massif (0,9-1,1 eV) [22,25,27,37].

**➤ L'influence de la nature du dopant sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus de Clou de Girofle**

Dans le but d'étudier l'influence de la nature du dopant, le  $\text{Co}^{2+}$  a été remplacé par le  $\text{Fe}^{3+}$  dans les conditions de réactions similaires les résultats sont présentés aux Figures 20 (c), 22(c1'). Une comparaison des énergies de bande interdite révèle que les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées présentent une énergie de  $E = 2,92 \text{ eV}$ , tandis que celles dopées à 10 % au  $\text{Co}^{2+}$  indiquent une énergie de  $E = 2,00 \text{ eV}$ , montrant un décalage plus prononcé vers le rouge. Cela indique que l'ajout du  $\text{Fe}^{3+}$

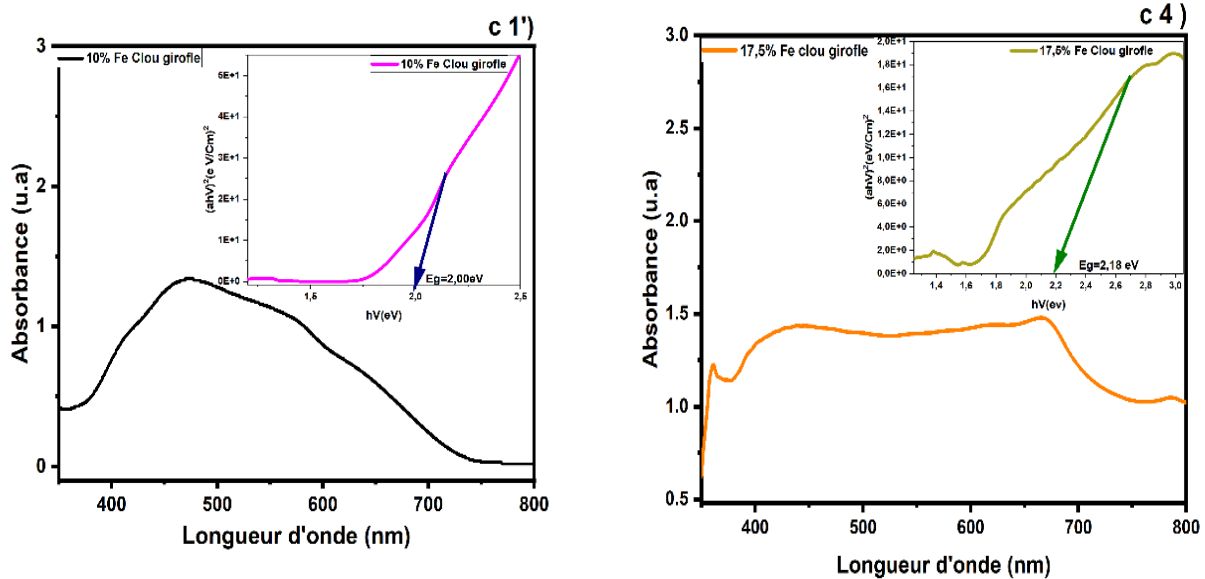
a réduit l'écart énergétique des nanoparticules dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$  par rapport aux nanoparticules non dopées [30,94].

➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant : jus d'Alovera et de Clou de Girofle sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$**

L'étude a montré que l'agent stabilisant joue un rôle clé dans les propriétés optiques des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$ . Les nanoparticules stabilisées avec le jus de clou de girofle affichent une énergie de bande interdite de 2,00 eV ( $\lambda = 620$  nm), supérieure à celle des nanoparticules stabilisées dans le jus d'Alovera, qui est de 1,73 eV ( $\lambda = 716$  nm). Cette augmentation est attribuée aux composés bioactifs du jus de clou de girofle, qui limitent la croissance des nanoparticules, entraînant un effet de confinement quantique et un élargissement de l'énergie de bande interdite. En outre, le jus de clou de girofle favorise la formation de structures cristallines stables et agit comme un agent passivant, réduisant les défauts de surface et améliorant le transport des charges électriques. Ces modifications améliorent les performances des nanoparticules, notamment pour des applications photocatalytiques, et ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de technologies utilisant des matériaux semi-conducteurs avancés [22,27,37,52].

➤ **L'influence du Pourcentage de Dopage sur les bandes d'énergie interdite des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % et à 17,5 % au  $\text{Fe}^{3+}$**

Une comparaison des énergies de bande interdite révèle que les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$  ( $E = 2,00$  eV) et celles dopées à 17,5 % au  $\text{Fe}^{3+}$  ( $E = 2,18$  eV) montrent un décalage vers le bleu des nanoparticules dopées à 17,5 % au  $\text{Fe}^{3+}$  (Figures 22(c1'), 22 (c4)). Ce décalage indique que le pourcentage de dopage a augmenté l'énergie de bande interdite des nanoparticules dopées à 17,5 % au  $\text{Fe}^{3+}$  par rapport à celles dopées à 10% au  $\text{Fe}^{3+}$  [92]. En raison de leurs propriétés optiques améliorées, les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 17,5 % au  $\text{Fe}^{3+}$  apparaissent comme le photocatalyseur potentiel pour des applications photocatalytiques.



**Figure 22:** Spectres d'absorption UV-visible et leurs tracés Tauc des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10% (c1') et à 17,5% (c4) au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus de Clou de Girofle pendant 4h à  $100^\circ\text{C}$ .

Au regard de ce qui précède, il en ressort que les énergies de bandes interdites des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées présentent un décalage vers le bleu par rapport à  $\text{Ag}_2\text{S}$  massif, confirmant l'effet de confinement quantique associé à leur taille nanométrique, conformément aux travaux de Tigwera et al. (2023) [14]. L'étude des propriétés optiques des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées a conclu que les nanoparticules dopées à 17,5% de  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus de Clou de Girofle pourraient améliorer significativement les propriétés photocatalytiques sous irradiation UV.

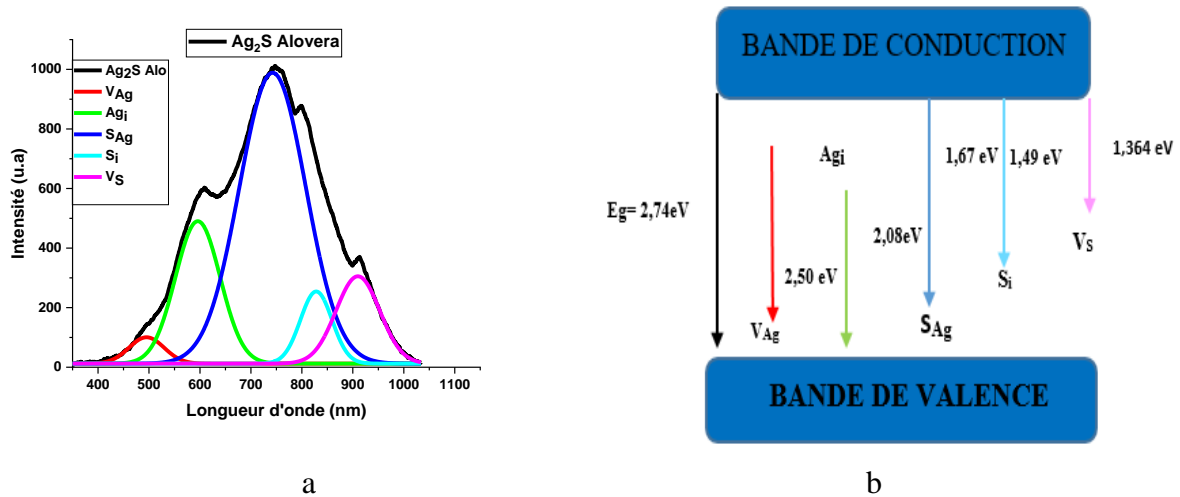
### III.6.2 Propriétés Photoluminescentes des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées et dopées.

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été réalisés pour examiner le déplacement des électrons et des trous afin d'évaluer l'impact de la nature de l'agent stabilisant, des dopants et du pourcentage de dopage sur leurs phénomènes de recombinaison.

#### ➤ L'influence de l'agent stabilisant sur les propriétés PL des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées dans le Jus d'Alovera

Le spectre PL et le diagramme de dégénérescence des niveaux d'énergies d'émission des défauts des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées dans le jus d'Alovera sont présentés aux Figures 23(a) et 23(b). Lors de l'excitation des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  à une longueur d'onde de  $\lambda = 360$  nm, une émission à  $\lambda = 754$  nm est observée. Cette émission pourrait être attribuée à la

recombinaison des paires électron-trou piégées par des défauts SAg présents à la surface des nanoparticules [22]. La courbe de déconvolution (Figure 23(a)) montre plusieurs émissions allant de 450 à 950 nm, avec des couleurs variées, associées aux intensités des excitons piégés par des défauts (de VAg à Vs). Nous observons l'interaction entre le soufre et l'argent SAg à 754 nm (bleu), la vacance d'argent (VAg) à 496 nm (rouge) [27-28,40], la vacance de soufre (Vs) à 915 nm (violet), l'interstice d'argent (Agi) à 600 nm (vert), et l'interstice de soufre (Si) à 827 nm (bleu ciel) dans les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S [22,25,27].



**Figure 23:** Spectre PL(a) et son diagramme de dégénérescence des niveaux d'énergies (b) des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées dans le jus d'Alovera

### a) L'influence du dopage à 10% au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> sur les propriétés PL des nanoparticules nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées dans le jus d'Alovera

L'influence du dopage sur les propriétés photoluminescentes par rapport aux nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées a été étudiée, les résultats sont présentés aux Figures 23(a), 24(a) et 24(b). Ces spectres indiquent les intensités d'émissions des nanoparticules non dopées et dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> dans le jus d'Alovera. L'observation principale est l'effet hyperchrome des intensités d'émission associées aux longueurs d'ondes respectives à 1159 ( $\lambda=745$  nm) et 1228 ( $\lambda=751$ nm) des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> par rapport aux nanoparticules non dopées à 1007 ( $\lambda=754$ nm). Cela suggère une modification des propriétés PL induite par le dopage correspondant à la recombinaison des excitons piégées par des défauts SAg [22,25 30 ,37,49,37,74].

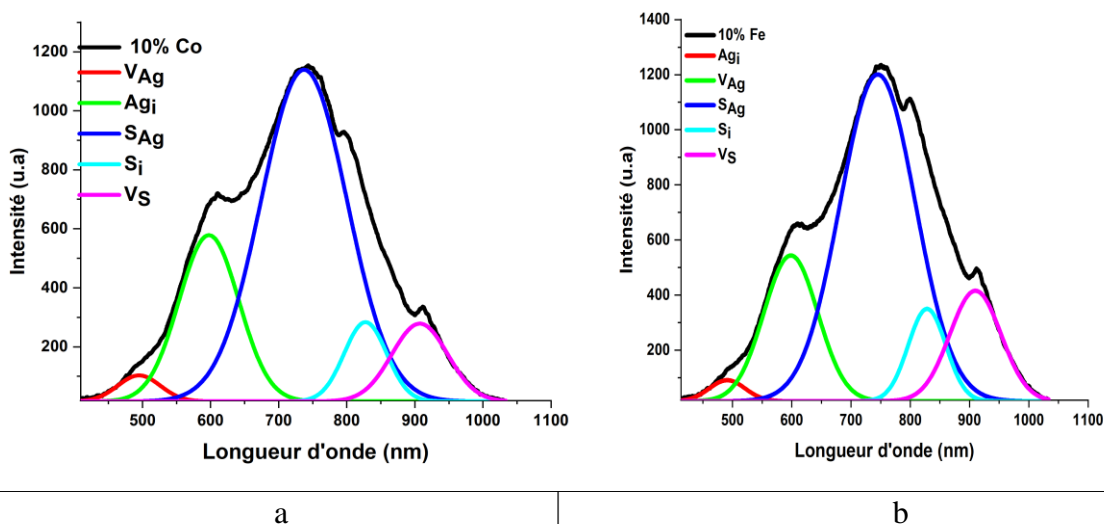
### ➤ L'influence du dopage sur les propriétés PL des nanoparticules nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> dans le jus d'Alovera

Les Figures 23(a) et 24(a) montrent les spectres PL des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup>. Ces spectres présentent les intensités de pic en fonction des longueurs d'onde d'émission. Une diminution des longueurs d'onde d'émission allant de  $\lambda = 754$  nm à  $\lambda =$

745nm est observée pour les nanoparticules non dopées par rapport aux dopées. Les recombinaisons des excitons piégés par les défauts SAg (bleu) dans les nanoparticules non dopées (émission à 1007) et dopées (émission à 1159) indiquent que l'ajout de  $\text{Co}^{2+}$  a réduit le taux de recombinaison des électrons et des trous. Cela a pour effet d'améliorer le transfert et la séparation des charges photogénérés. Ces observations confirment que le dopage au  $\text{Co}^{2+}$  pourrait améliorer les propriétés PL des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Cette amélioration se traduit par des variations des longueurs d'onde et les intensités des pics [22,37].

➤ **L'influence de la nature du dopant sur les propriétés PL des nanoparticules nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus d'Alovera**

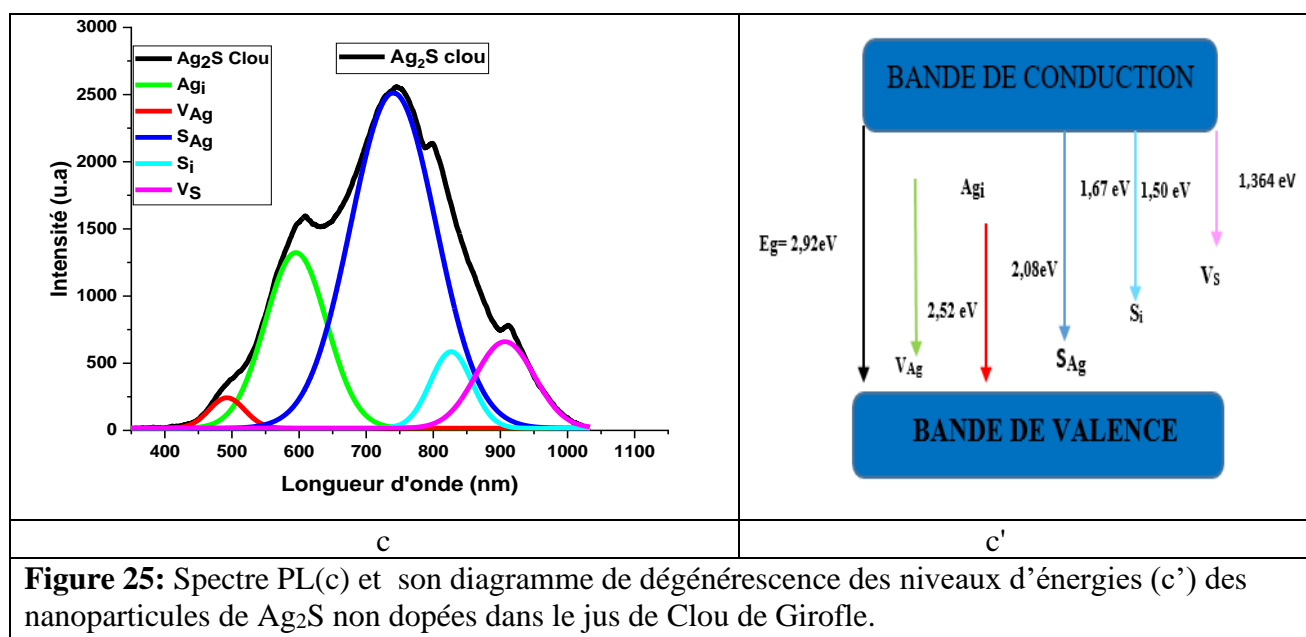
Pour examiner l'influence de la nature du dopant, les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$  ont été étudiées (Figures 23(a) et 24(b)). Les résultats montrent une diminution des longueurs d'onde d'émission de  $\lambda = 754 \text{ nm}$  à  $\lambda = 751 \text{ nm}$ , respectivement pour les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$ . Les recombinaisons des excitons piégés par les défauts SAg (bleu) dans les nanoparticules non dopées (émission à 1007) et dopées (émission à 1228) indiquent que l'ajout du  $\text{Fe}^{3+}$  a augmenté le taux de recombinaison des électrons et des trous piégés par SAg. Cela limite le transfert des charges photo induites due à l'augmentation significative de l'intensité d'émission atteignant 1228, qui est supérieur aux valeurs observées pour les nanoparticules dopées au  $\text{Co}^{2+}$  (1159) et non dopées (1007). Contrairement au  $\text{Co}^{2+}$ , qui améliore la séparation et le transfert des charges, les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$  pourraient réduire les propriétés PL [37].



**Figure 24:** Spectres PL des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % au  $\text{Co}^{2+}$  (a) et au  $\text{Fe}^{3+}$  (b) dans le jus Alovera.

➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés PL des nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées dans le jus de Clou de Girofle**

Pour examiner l'influence de l'agent stabilisant et du pourcentage de dopage, le jus d'Alovera a été remplacé par le jus de Clou de Girofle dans des conditions de réaction similaires. Les spectres de photoluminescence (PL) et le diagramme de dégénérescence des niveaux d'énergie des défauts des nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées dans le jus de Clou de Girofle sont présentés aux Figures 25(c) et 25(c'). Lorsque les nanoparticules de  $Ag_2S$  sont excitées à une longueur d'onde de 360 nm, une émission à 751 nm est observée, attribuée à la recombinaison des paires d'électrons et de trous piégés par des défauts à la surface [22]. La courbe de déconvolution (Figure 25(c)) montre plusieurs émissions allant de 450 à 950 nm, avec des couleurs variées associées aux intensités des excitons piégés par des défauts (de  $V_{Ag}$  à  $V_s$ ). Nous notons l'interaction entre le soufre et l'argent  $S_{Ag}$  à 742 nm (bleu), la vacance d'argent ( $V_{Ag}$ ) à 492 nm (vert), la vacance de soufre ( $V_s$ ) à 908 nm (violet), l'interstice d'argent ( $Ag_i$ ) à 594 nm (vert), et l'interstice de soufre ( $Si$ ) à 827 nm (bleu ciel) dans les nanoparticules de  $Ag_2S$  [22,25,27,37].



➤ **L'influence du dopage sur les propriétés PL des nanoparticules des nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées et dopées à 10%, 17,5% au  $Co^{2+}$  et au  $Fe^{3+}$  dans le jus de Clou de Girofle**

Cette section introduit l'étude comparative des nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées et dopées au  $Co^{2+}$  et au  $Fe^{3+}$  à différents pourcentages (10% et 17,5%), toutes synthétisées dans du jus de Clou de Girofle Figures 25(c), 26(a), 26(b), 27(a), 27(b). L'observation principale est l'effet hypochrome des intensités d'émission associées aux longueurs d'ondes à 1046 ( $\lambda=808$  nm) ;356 ( $\lambda=742$  nm) et

1030 ( $\lambda = 813$  nm) ; 356 ( $\lambda = 746$ nm) des nanoparticules dopées au  $\text{Co}^{2+}$  et au  $\text{Fe}^{3+}$  respectivement par rapport aux nanoparticules non dopées à 2544 ( $\lambda = 751$ nm). Cela pourrait suggérer une modification des propriétés PL induite par la nature de l'agent stabilisant et le pourcentage de dopage correspondant à la recombinaison des excitons piégées par des défauts SAg [36].

➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés PL des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées à 10% au  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus de Clou de Girofle**

Dans le but d'étudier l'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés PL des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , non dopées et dopées à 10 % au  $\text{Co}^{2+}$ , le jus d'Alovera a été remplacé par le jus de Clou de Girofle dans les mêmes conditions de réactions (Figure 25 (c), 26((a)). Les résultats montrent une augmentation des longueurs d'onde d'émission de  $\lambda = 751$  nm à  $\lambda = 808$  nm, respectivement pour les nanoparticules non dopées et celles dopées à 10 % au  $\text{Co}^{2+}$ . Les recombinaisons des excitons piégés par les défauts SAg (bleu) dans les nanoparticules non dopées (émission à 2544) et dopées (émission à 1046) indiquent que l'ajout du  $\text{Co}^{2+}$  a diminué le taux de recombinaison des électrons et des trous piégés par SAg. Cela améliore plus le transfert et la séparation des charges photo induites due à la diminution significative de l'intensité d'émission atteignant 1046. Ces résultats suggèrent que l'introduction de  $\text{Co}^{2+}$  pourrait améliorer les propriétés photoluminescentes des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  tout en étant influencée par le jus de clou de girofle. [27-30,37].

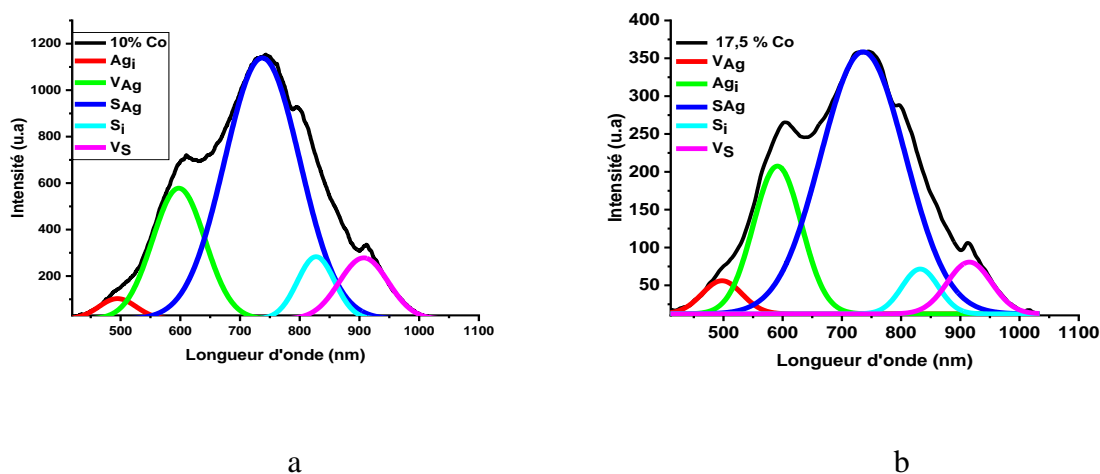
➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant : jus d'Alovera et de Clou de Girofle sur les propriétés PL des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % au  $\text{Co}^{2+}$**

Cette étude compare l'influence du jus d'Alovera et du jus de Clou de Girofle en tant qu'agents stabilisants sur les propriétés photoluminescentes (PL) des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % au  $\text{Co}^{2+}$  (Figures 24(a) et 26(a)). Les résultats révèlent une augmentation de la longueur d'onde d'émission de  $\lambda = 751$  nm pour les nanoparticules stabilisées dans le jus d'Alovera à  $\lambda = 808$  nm pour celles stabilisées dans le jus de Clou de Girofle, soulignant des interactions spécifiques et supérieures de ce dernier avec les nanoparticules. Par ailleurs, les recombinaisons des excitons piégés par les défauts SAg entraînent des diminutions d'intensité des pics d'émission, respectivement à 1159 nm pour le jus d'Alovera et à 1046 nm pour le jus de Clou de Girofle. Ce dernier, en tant qu'agent stabilisant, se distingue par sa capacité à limiter efficacement la recombinaison des paires électron-trou, augmentant ainsi la durée de vie des porteurs de charges tout en favorisant la formation de structures cristallines stables. De plus, en agissant comme un agent

passivant, le jus de Clou de Girofle réduit les défauts de surface, améliore le transport des charges électriques et contrôle des paramètres clés tels que la taille, la forme et la cristallinité des nanoparticules. Ces caractéristiques réduisent le taux de recombinaison des paires électron-trou et optimisent leurs performances photocatalytiques, démontrant ainsi la supériorité de cet agent stabilisant, comme confirmé par diverses études [5, 17, 52, 57].

➤ **L'influence du pourcentage de dopage sur les propriétés PL des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % et à 17,5 % au Co<sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle**

Une étude sur l'influence du pourcentage de dopage au Co<sup>2+</sup> (à 10 % et 17,5 %) sur les propriétés PL des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S a été mise en évidence, des modifications notables ont été observées sur leurs comportements optiques. Les résultats, illustrés aux Figures 26(a) et 26(b), montrent qu'avec le dopage à 10 % et 17,5 % au Co<sup>2+</sup>, un effet hypochrome est observé, correspondant à une diminution de l'intensité des pics d'émission respectivement de 1046 à 356. Les recombinaisons des excitons, dans les deux cas de dopage, sont piégées par les sites SAg. Ces recombinaisons piégées, sont influencées par les niveaux d'énergies générés par le Co<sup>2+</sup>, qui pourraient modifier les propriétés PL des nanoparticules en déplaçant les longueurs d'onde d'émission vers des valeurs plus petite de  $\lambda = 808$  nm à  $\lambda = 742$  nm, lorsque le pourcentage de dopage augmente. De ce fait, l'augmentation du pourcentage de dopage des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S à 17,5% au Co<sup>2+</sup> réduit plus le taux de recombinaison des paires d'électrons et de trous, ce qui accroît l'efficacité de transfert des porteurs de charges photo induites par rapport à celles dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup>. De ce fait les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 17,5% au Co<sup>2+</sup> pourraient améliorer les propriétés PL [30,37].



**Figure 26:** Spectre PL des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% (a) et à 17,5% (b) au Co<sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle.

➤ **L'influence de la nature du dopant sur les propriétés PL des nanoparticules nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Fe<sup>3+</sup> dans le jus de Clou de Girofle**

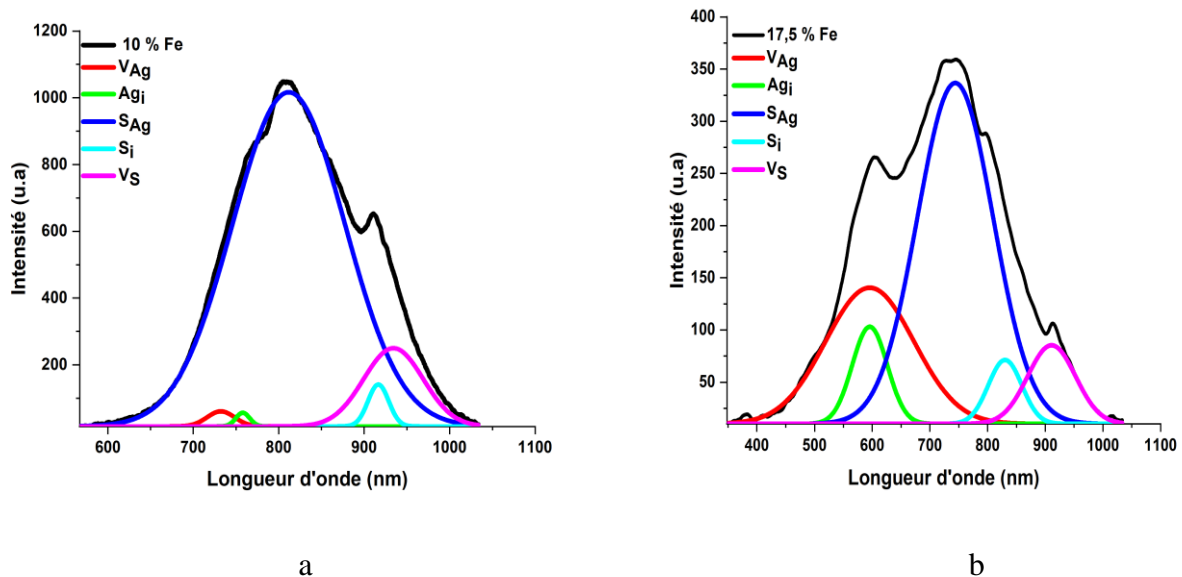
Pour examiner l'influence de la nature du dopant sur les propriétés PL, les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup> (Figure 25(c),27(a)) ont été étudiées. Les résultats montrent une augmentation des longueurs d'onde d'émission de  $\lambda=751$  nm à  $\lambda = 813$  nm, respectivement pour les nanoparticules non dopées et celles dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup>. Les recombinaisons des excitons piégés par les défauts SAg (bleu) dans les nanoparticules non dopées (émission à 2544) et dopées (émission à 1030) indiquent que l'ajout du Fe<sup>3+</sup> a diminué le taux de recombinaison des électrons et des trous. Cela améliore le transfert et la séparation des charges photo induites due à la diminution significative de l'intensité d'émission atteignant 1030, qui est inférieure à la valeur observée pour les nanoparticules non dopées au Fe<sup>3+</sup> (2544). Ces résultats suggèrent que l'introduction du Fe<sup>3+</sup> pourrait améliorer les propriétés PL des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup>.

➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant : jus d'Alovera et de Clou de Girofle sur les propriétés PL des nanoparticules nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup>**

Cette section compare l'effet du jus d'Alovera et du jus de Clou de Girofle en tant qu'agents stabilisants sur les propriétés PL des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup>, comme illustré dans les Figures 24(b) et 27(b). Les résultats montrent un décalage de la longueur d'onde d'émission de  $\lambda = 754$  nm des nanoparticules stabilisées dans le jus d'Alovera à  $\lambda = 813$  nm stabilisées dans le jus de Clou de Girofle, révélant une interaction supérieure de ce dernier avec les nanoparticules. De plus, les recombinaisons des excitons piégés par les défauts SAg entraînent des émissions à 1228 nm pour le jus d'Alovera et à 1030 nm pour le jus de Clou de Girofle, accompagnées d'une réduction notable de l'intensité d'émission avec ce dernier. Cette diminution est attribuée à l'influence des composés bioactifs du jus de Clou de Girofle, qui réduisent le taux de recombinaison des paires électron-trou, augmentent la durée de vie des porteurs de charge et favorisent la formation de structures cristallines stables. En tant qu'agent stabilisant, le jus de Clou de Girofle améliore également des paramètres clés tels que la taille, la forme et la cristallinité des nanoparticules, optimisant ainsi leurs performances photocatalytiques. Ces résultats démontrent l'efficacité du jus de Clou de Girofle pour stabiliser et améliorer les propriétés des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup> [5, 17, 52, 57].

➤ **L'influence du pourcentage de dopage sur les propriétés PL des nanoparticules nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % et 17,5 % au Fe<sup>3+</sup> dans le jus de Clou de Girofle**  
Une étude sur l'influence du pourcentage de dopage au Fe<sup>3+</sup> (à 10 % et 17,5 %) sur les

propriétés PL des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  a mis en évidence des modifications notables de leurs comportements PL. Les résultats, illustrés aux Figures 27(a) et 27(b), montrent qu'avec un dopage à 10 % et 17,5 % au  $\text{Fe}^{3+}$ , un effet hypochrome est observé, correspondant à une diminution de l'intensité des pics d'émission respectivement de 1030 à 356. Les recombinaisons des excitons, dans les deux cas de dopage, sont piégées par les sites SAg. Ces recombinaisons sont influencées par les niveaux d'énergies générés par le  $\text{Fe}^{3+}$ , qui pourraient modifier les propriétés PL des nanoparticules en déplaçant les longueurs d'onde d'émission vers des valeurs plus petite  $\lambda = 813 \text{ nm}$  à  $\lambda = 746 \text{ nm}$ , à mesure que le pourcentage de dopage augmente. Cependant, l'augmentation du pourcentage de dopage à 17,5% réduit moins le taux de recombinaison des paires d'électrons et de trous, ce qui décroît l'efficacité du transfert des porteurs de charges photo induites par rapport à celles dopées à 10 % au  $\text{Fe}^{3+}$ . De ce fait les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10% au  $\text{Fe}^{3+}$  pourraient avoir les propriétés photocatalytiques par rapport aux nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  17,5% au  $\text{Fe}^{3+}$  [27,30,37].



**Figure 27:** Spectre PL des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10% (a) et à 17,5% (b) au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus de Clou de Girofle.

Au regard de ce qui précède, il en ressort que les phénomènes de recombinaison des paires électrons trous des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées sont améliorés par rapport aux nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées en accord avec les travaux de Zhang et al (2024) [37]. Ce qui confirme une bonne efficacité de transfert et de séparation de charge par conséquent une augmentation de la durée de vies des porteurs photogénérés en accord avec les travaux de Nkwe et al. (2021) [30]. L'influence de la nature de l'agent stabilisant, de la nature du dopant et du pourcentage de dopage ont été mise en évidence sur les résultats des propriétés PL et ont permis de conclure que, les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10% au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus de Clou de Girofle pourraient se révéler être le photocatalyseur le plus prometteur pour des applications dans le domaine de la photocatalyse, en particulier sous irradiation UV en accord avec les travaux de Maswanganaye et al. (2022) [22].

### **III.6.3. Caractéristiques structurales des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées par DRX sur poudre**

Les techniques de caractérisation DRX sur poudre ont été réalisées dans le but de déterminer les structures cristallines des nanoparticules. Les paramètres de réactions, tels que : la nature de l'agent stabilisant, la nature du dopant et le pourcentage de dopage ont été variées dans le but d'étudier leurs effets sur la phase cristalline, la pureté et la taille des cristallites obtenues.

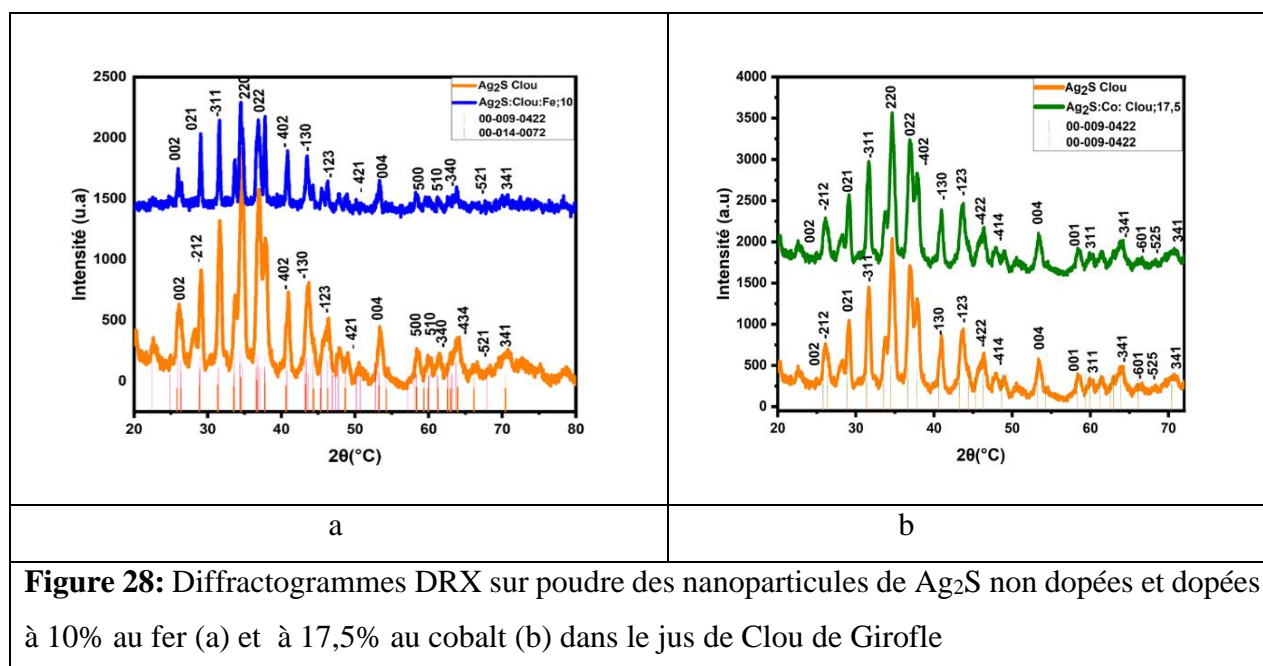
#### **a) L'influence du dopage sur la structure cristalline des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Fe<sup>3+</sup> dans le jus de Clou de Girofle**

L'étude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Fe<sup>3+</sup> a été réalisée et les résultats sont illustrés à la Figure 28(a). Les diffractogrammes des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées au Fe<sup>3+</sup> (Figure 28(a)) montrent les pics caractéristiques correspondant aux valeurs (hkl), (220) ; (022) ;(-402) de la phase monoclinique de la référence JCPDS :00-014-0072. La même tendance a été observée sur les diffractogrammes des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées au Fe<sup>3+</sup>. La taille moyenne des cristallites de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées calculées à partir de l'équation de Debye sherrer (équation 8 du paragraphe II.5.1 au chapitre II) varie entre 19,58-34,95 nm en utilisant le plan (220). Les résultats révèlent que le dopage a une influence sur la taille des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S obtenues [12,14].

#### **➤ L'influence du pourcentage de dopage sur la structure cristalline des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées au cobalt à 17,5% au Co<sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle**

L'influence du pourcentage de dopage sur les propriétés structurales des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 17,5% au Co<sup>2+</sup> dans les mêmes conditions de réaction a été étudiée et les résultats sont illustrés à la Figure 28 (b). Les diffractogrammes des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S avant et après dopage, présentés à la Figure 28(b) indiquent les pics caractéristiques correspondant aux valeurs (hkl), (220) ; (022) ;(-402) de la phase monoclinique de la référence JCPDS :00-009-0422. Cependant, aucun pic supplémentaire n'a été observé sur le diffractogramme des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 17,5% au Co<sup>2+</sup>, ce qui suggère que ces nanoparticules obtenues par thermolyse ont conservés la même phase cristalline monoclinique des nanoparticules non dopées. La taille moyenne des cristallites de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées calculées à partir de l'équation de Debye sherrer (Equation 8 du paragraphe II.5.1 du chapitre II) reste constant à 19,58-19,58 nm en utilisant le plan

(220). Les résultats révèlent que le dopage n'a aucune influence sur la taille des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  ainsi que à la phase cristalline [11-14,94].



**Figure 28:** Diffractogrammes DRX sur poudre des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées à 10% au fer (a) et à 17,5% au cobalt (b) dans le jus de Clou de Girofle

**a) L'influence de la nature de l'agent stabilisant sur la structure cristalline des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées à 10% au  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus d'Alovera**

Pour étudier l'influence de la nature de l'agent stabilisant, le jus de Clou de Girofle a été remplacé par le jus d'Alovera dans des conditions de réaction similaires. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 29(a). Les diffractogrammes des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées montrent des pics caractéristiques correspondant aux plans (002), (202), et (004), de la phase orthorhombique (référence JCPDS : 01-083-0674). En revanche, les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées au  $\text{Co}^{2+}$  présentent des pics associés aux plans (-121), (111), et (-112), correspondant à la phase monoclinique (référence JCPDS : 00-011-0688). La modification de la phase cristalline est induite par la nature de l'agent stabilisant. La taille moyenne des cristallites, calculée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer, varie entre 14,59 nm pour les nanoparticules non dopées (plan (022)) et 18,34 nm pour les nanoparticules dopées (plan (-121)). Cette augmentation de la taille des cristallites est liée au dopage, indiquant ainsi son effet sur la taille et la phase cristalline des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . En comparant les deux agents stabilisants, il apparaît que les nanoparticules synthétisées avec le jus d'Alovera (14,59 nm) sont plus petites que celles préparées avec le jus de Clou de Girofle. Cette différence est également observée pour les nanoparticules dopées au  $\text{Co}^{2+}$ , avec une taille moyenne de 18,34 nm dans le jus d'Alovera contre 19,58 nm dans le jus de Clou de Girofle. Ces résultats montrent clairement que la nature de l'agent stabilisant influence la taille des

nanoparticules. Toutefois, ni le dopage ni la modification de l'agent stabilisant n'ont altéré la pureté des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées au cobalt synthétisées dans le jus d'Alovera [13,42,52,94].

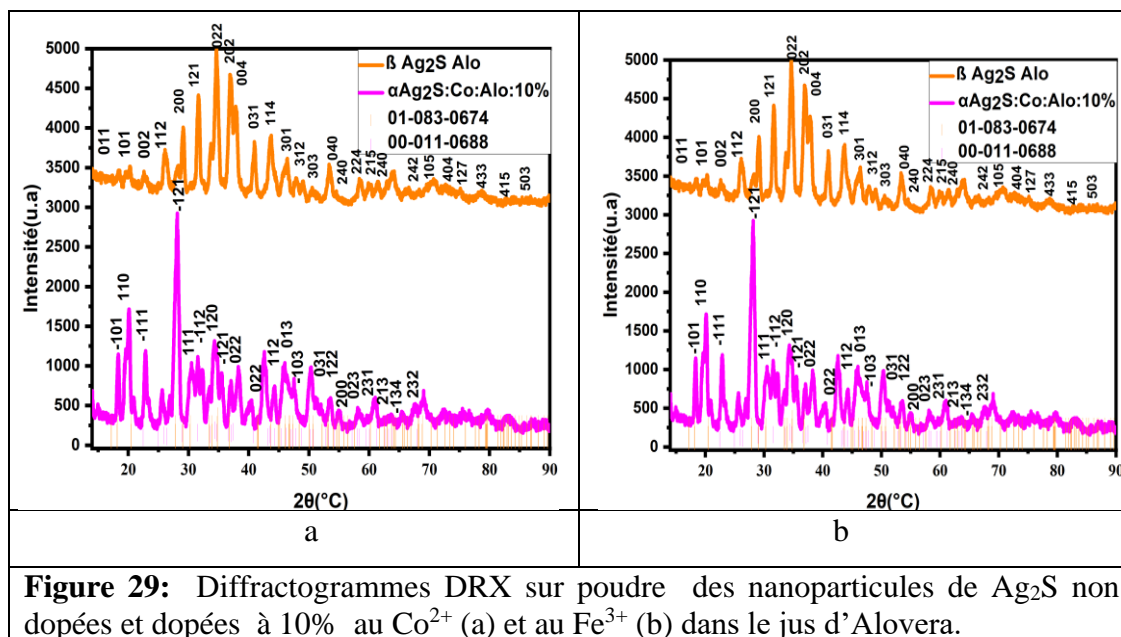
➤ **L'influence de la nature du dopant sur la structure cristalline des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Fe<sup>3+</sup> dans le jus d'Alovera**

Une modification de la nature du dopant a été effectuée dans le but d'étudier l'influence de la nature du dopant sur les propriétés structurales des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S et les résultats sont illustrés à la Figure 29 b. L'analyse des diffractogrammes DRX des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S met en évidence l'impact du dopant sur les propriétés structurales. Les nanoparticules non dopées présentent des pics caractéristiques correspondant aux plans (002), (202) et (004), indiquant une phase orthorhombique (référence JCPDS : 01-083-0674). En revanche, les nanoparticules dopées au Co<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> montrent des pics associés aux plans (220), (022) et (-402), caractéristiques de la phase monoclinique (référence JCPDS : 00-009-0422). Les tailles moyennes des cristallites, calculées via l'équation de Debye-Scherrer (équation 8 du paragraphe II.5.1 au chapitre II) varie entre 14,59-19,58 nm en utilisant les plans respectivement (022) ; (220), varient de 14,59 nm à 19,58 nm selon le plan considéré. La comparaison des tailles révèle une légère augmentation pour les nanoparticules dopées au Fe<sup>3+</sup> (19,58 nm) par rapport à celles dopées au Co<sup>2+</sup> (18,34 nm), confirmant que la nature du dopant influence significativement la taille des cristallites. Les nanoparticules dopées au Fe<sup>3+</sup>, de plus petites tailles, pourraient être avantageuses pour des applications photocatalytiques en raison de leur plus grande surface spécifique, favorisant une meilleure réactivité [12,14].

➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant : jus d'Alovera et de Clou de Girofle sur la structure cristalline des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup>**

L'étude des diffractogrammes DRX des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup> révèle que la nature de l'agent stabilisant, qu'il s'agisse du jus de clou de girofle ou du jus d'Alovera, a un impact significatif sur les propriétés structurales des nanoparticules. Les pics observés aux plans (220), (022) et (402) confirment la présence d'une phase monoclinique, conforme à la référence JCPDS : 00-009-0422, quelle que soit la nature du stabilisant. Cependant, l'influence des agents stabilisants se manifeste principalement sur la taille des cristallites. Les tailles moyennes des cristallites, calculées avec l'équation de Debye-Scherrer, sont de 19,58 nm pour les nanoparticules stabilisées dans le jus d'Alovera et de 34,95 nm pour celles stabilisées dans le jus de clou de girofle, en utilisant le plan (220). Cette différence suggère que le jus d'Alovera limite davantage la croissance de la taille des cristallites, sans altérer la phase cristalline. Cette action est attribuée aux composés bioactifs de l'Alovera, qui peuvent interagir avec les ions Fe<sup>3+</sup> et ralentir la formation des cristallites, favorisant ainsi un effet de confinement structurel. Le jus d'Alovera agit comme un

stabilisant plus efficace pour réduire la taille des cristallites. Cette réduction de taille, pourrait être particulièrement avantageuse pour des applications nécessitant des nanoparticules hautement performantes, en Photocatalyse [5,17,34,52,57].



Il ressort que les diffractogrammes des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S, qu’elles soient dopées ou non, présentent majoritairement une phase monoclinique, sauf le cas des nanoparticules non dopées stabilisées avec le jus d’Alovera, qui affichent une phase orthorhombique, soulignant l’influence de l’agent stabilisant sur la phase cristalline. La taille des cristallites varie également selon le dopant et l’agent stabilisant : les nanoparticules dopées au Co<sup>2+</sup> dans le jus de clou de girofle conservent une taille de 19,58 nm, tandis qu’un dopage au Fe<sup>3+</sup> entraîne une augmentation à 34,95 nm. Avec le jus d’Alovera, les tailles des cristallites varient entre 14,59 nm et 18,34 nm, montrant l’impact combiné du dopant, du stabilisant et du pourcentage de dopage. La nanoparticule dopée au Co<sup>2+</sup> dans le jus d’Alovera, avec une taille de 18,34 nm, pourraient offrir une meilleure interaction avec son environnement et une réactivité photocatalytique accrue sous rayonnement UV.

### III.6.4 Caractéristiques morphologiques et compositions élémentaires par la MEB et l’EDS

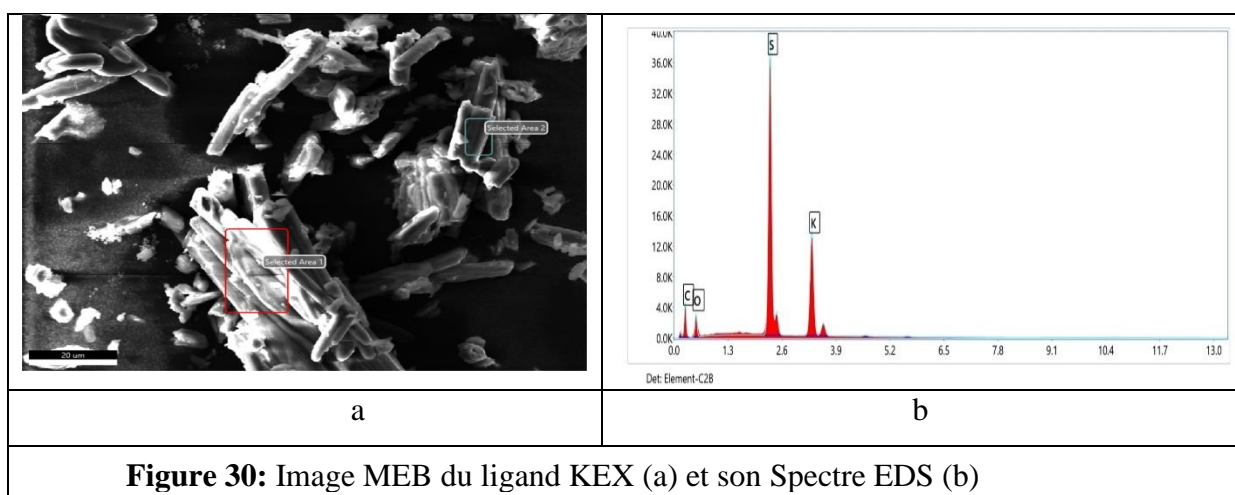
L’analyse MEB-EDS permet d’observer la morphologie du matériau et la composition chimique des éléments à des grossissements élevés. La combinaison de ces deux techniques permet une étude détaillée des particules individuelles et des caractéristiques de la surface. Les paramètres de réactions, tels que la nature de l’agent stabilisant, la nature des dopants et le pourcentage de dopage ont été varié : dans le but d’étudier leurs effets sur la morphologie de surface et la composition chimique des éléments.

### a) Morphologie et composition élémentaire du ligand et des complexes

Les résultats de l'analyse MEB-EDS de KEX et ses complexes  $[\text{Co}(\text{EX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{EX})_2 \cdot 2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{K} \cdot [\text{Ag}(\text{EX})_2 \cdot \text{NO}_3]$  sont représentés aux Figures 30(a), 30(b) ; 31(a), 32(b) ; 33(a), 33(b) ; 34(a), 34(b) ; 35(a), 35(b), et 36(a), 36 (b).

#### ➤ Étude morphologique et composition élémentaire du ligand KEX

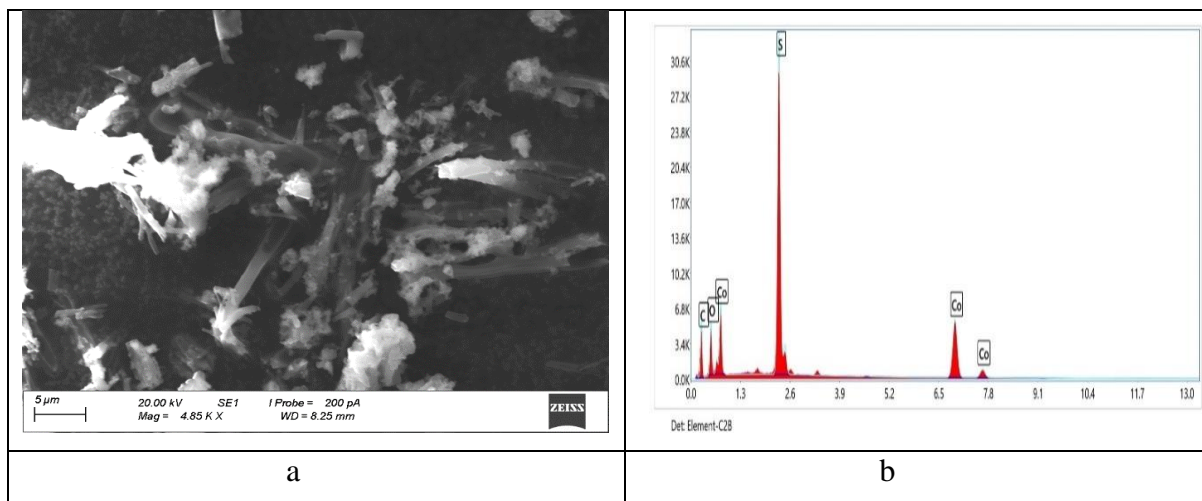
L'analyse MEB de KEX (Figure 30(a) montre une structure en forme de tige, pour l'échantillon [20]. L'analyse EDS (Figure 30(b)) présente le spectre d'énergie d'une région spécifique du ligand, permettant d'identifier les éléments constitutifs : Soufre (38,7%), Potassium (17,16%), Carbone (19,1%) et Oxygène (24,5%). Ces résultats, obtenus par MEB-EDS, confirment la structure en forme de tige de KEX et la présence des éléments correspondant à la structure proposée (Paragraphe 3.1, Figure 17). Ce ligand est utilisé comme précurseur pour synthétiser les complexes de Co(II), Ag(I) et Fe(III).



**Figure 30:** Image MEB du ligand KEX (a) et son Spectre EDS (b)

#### ➤ Morphologie et composition élémentaire du complexe de Co(II)

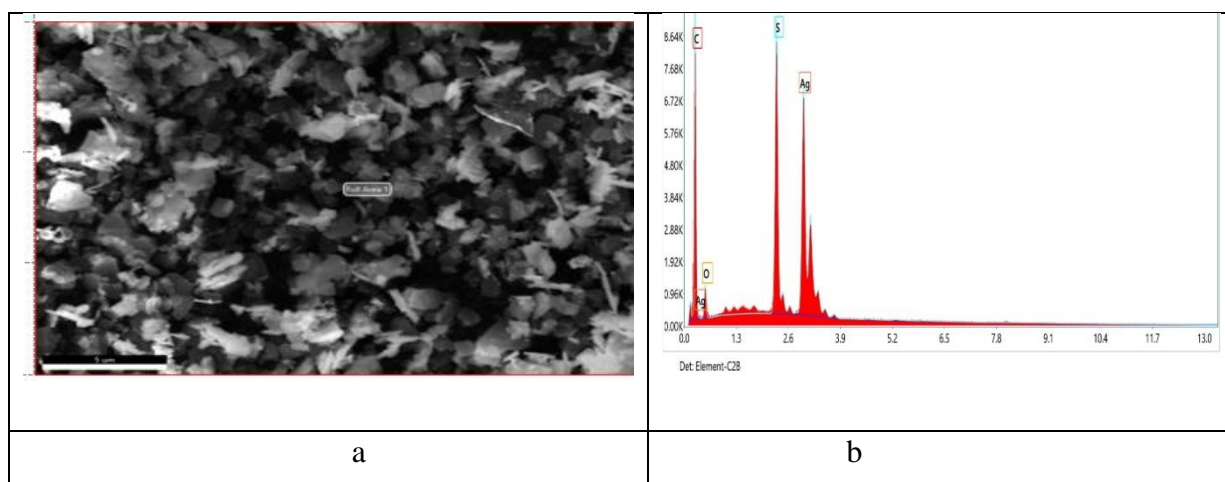
L'image MEB de  $[\text{Co}(\text{EX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (Figure 31(a)) montre une poudre en forme de fleur avec une apparence uniforme et homogène, suggérant une répartition régulière des particules du complexe. L'analyse EDS (Figure 31(b)) a révélé les éléments constitutifs du complexe : Carbone (40,6%), Oxygène (14,7%), Soufre (23,9%) et Cobalt (20,8%). Ces résultats, obtenus par MEB-EDS, confirment la structure en forme de fleur de  $[\text{Co}(\text{EX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  et la présence des proportions des éléments en accord avec la structure moléculaire proposée au paragraphe 3.1 (Figure 17). Ce complexe est utilisé comme précurseur à source unique pour la synthèse des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées au  $\text{Co}^{2+}$  [14,20,52].



**Figure 31:** Image MEB du complexe [Co(EX)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] (a) et son Spectre EDS (b)

➤ **Morphologie et composition élémentaire du complexe de Ag(I).**

L'image MEB de 2K·[Ag(EX)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>] (Figure 31a) montre une forme répétée, suggérant une distribution régulière des particules du complexe [Ag(EX)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>]. L'analyse EDS (Figure 31b) a permis d'identifier les éléments constitutifs du complexe : Carbone (57,9%), Oxygène (7,5%), Soufre (10,9%) et Argent (23,7%). Ces résultats, obtenus par SEM-EDS, confirment la structure en feuillet du complexe et la présence des proportions des éléments en accord avec la structure ionique proposée dans le Paragraphe 3.1 (Figure 17). Ce complexe est utilisé comme précurseur à source unique pour la synthèse des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> [14,20,52].

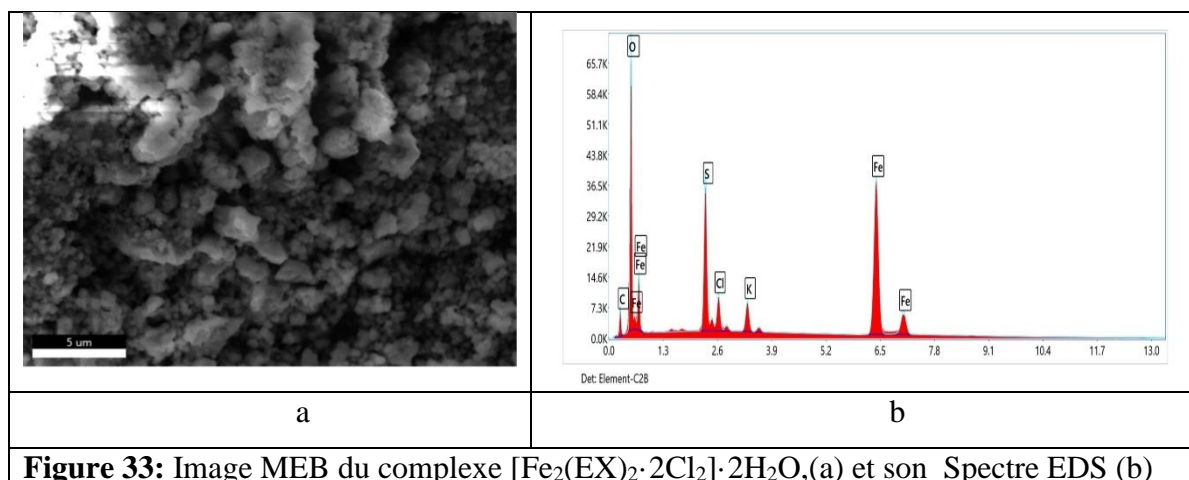


**Figure 32:** Image MEB du complexe de 2K· [Ag(EX)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>] (a) et son Spectre EDS (b)

➤ **Morphologie et composition élémentaire du complexe de Fe (III)**

L'image MEB de [Fe<sub>2</sub>(EX)<sub>2</sub>·2Cl<sub>2</sub>] ·2H<sub>2</sub>O (Figure 33(a)) montre une poudre sous forme agglomérée, suggérant une distribution régulière des particules du complexe. L'analyse EDS de la Figure 33(b) a permis d'identifier les éléments constitutifs : Carbone (3,9%), Oxygène (37,6%),

Soufre (10,9%), Chlore (2,8%), Potassium (3,0%) et Fer (41,7%). Ces résultats confirment la structure sphérique agglomérée de  $[\text{Fe}_2(\text{EX})_2 \cdot 2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et corroborent avec la structure ionique du complexe proposée au Paragraphe 3.1, Figure 17. Ce complexe est utilisé comme précurseur à source unique pour synthétiser les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées au  $\text{Fe}^{3+}$  [14,20,52].



**Figure 33:** Image MEB du complexe  $[\text{Fe}_2(\text{EX})_2 \cdot 2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (a) et son Spectre EDS (b)

#### b) Morphologies compositions élémentaires des nanoparticules

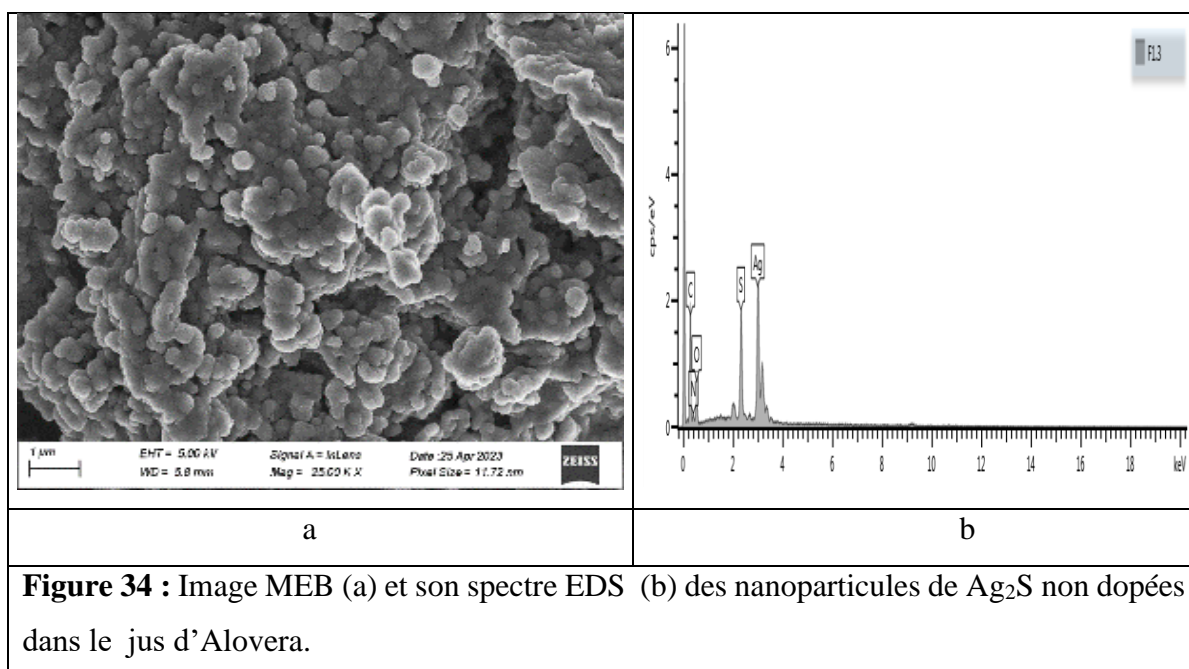
#### de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées et dopées au cobalt dans le jus d'Alovera (10%) et le jus de Clou de Girofle (17,5%)

Les paramètres de réaction tels que ; le pourcentage de dopage et la nature de l'agent stabilisant peuvent avoir une influence sur la morphologie de surface des nanoparticules [2]. Les images MEB des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dans le jus d'Alovera et dans le jus de Clou de Girofle synthétisées pendant 4 h à la température de  $100^\circ\text{C}$  comme précurseurs sont présentées aux Figures 34,35,36.

#### ➤ L'influence de l'agent stabilisant sur la morphologie et la composition élémentaire des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées dans le jus d'Alovera

Les images de la Figure 34(a) montrent des nanoparticules d'argent sulfure ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) non dopées, synthétisées dans le jus d'Alovera. Ces nanoparticules présentent une morphologie hétérogène, avec des particules de tailles non uniformes et agglomérées, adoptant principalement une forme sphérique. Les observations par MEB confirment l'efficacité du jus d'Alovera en tant qu'agent stabilisant, influençant positivement la taille, la morphologie et la distribution des nanoparticules. Ce stabilisant permet d'obtenir des particules plus petites et mieux dispersées comparées à celles préparées avec d'autres stabilisants. Cette amélioration pourrait être due à l'interaction entre les atomes d'argent et de soufre, favorisant leur regroupement sous forme de sphères agglomérées. En ce qui concerne la composition chimique, l'analyse par EDS (Figure 34(b)) révèle la présence d'argent (27,25 %) et de soufre (12,47 %), qui sont les principaux éléments constitutifs des nanoparticules. De plus, des éléments supplémentaires de carbone (39,91 %) et

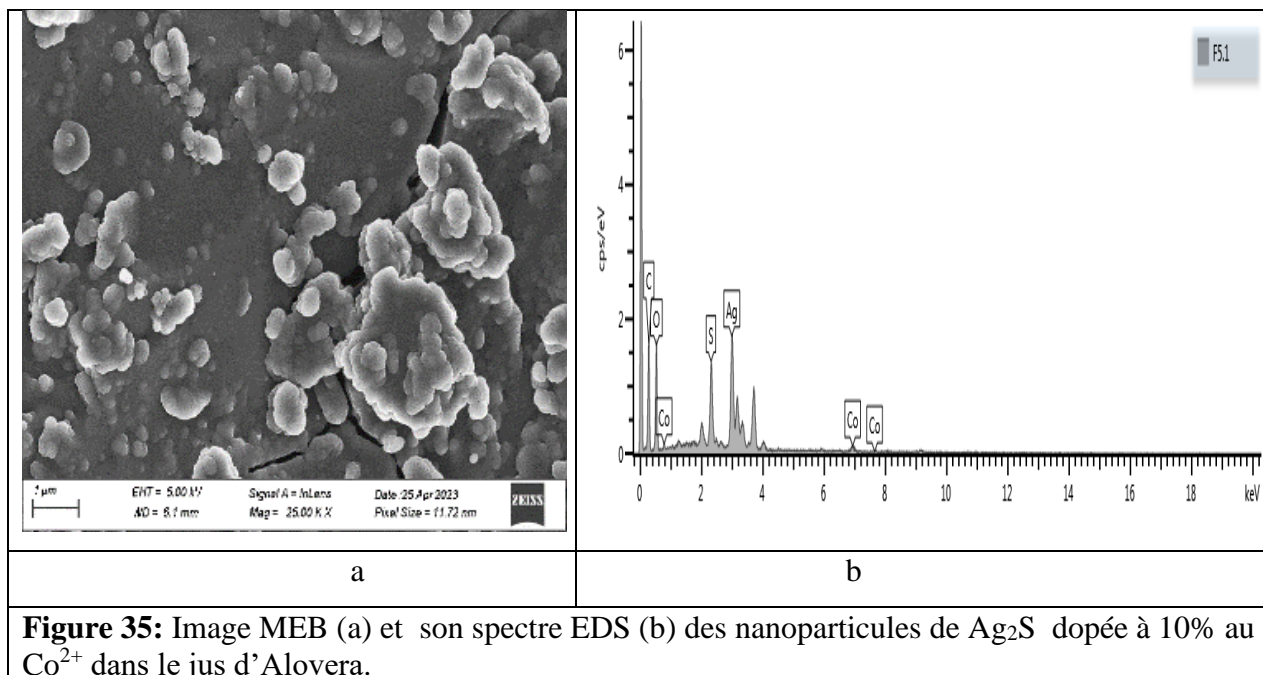
d'oxygène (20,37 %) sont détectées, éléments provenant du jus d'Alovera utilisé dans la préparation de l'échantillon, ce dernier contenant naturellement du carbone et de l'oxygène [10-14,59-60].



**Figure 34** : Image MEB (a) et son spectre EDS (b) des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées dans le jus d'Alovera.

➤ **L'influence du dopage sur la morphologie et la composition élémentaire des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10% au  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus d'Alovera**

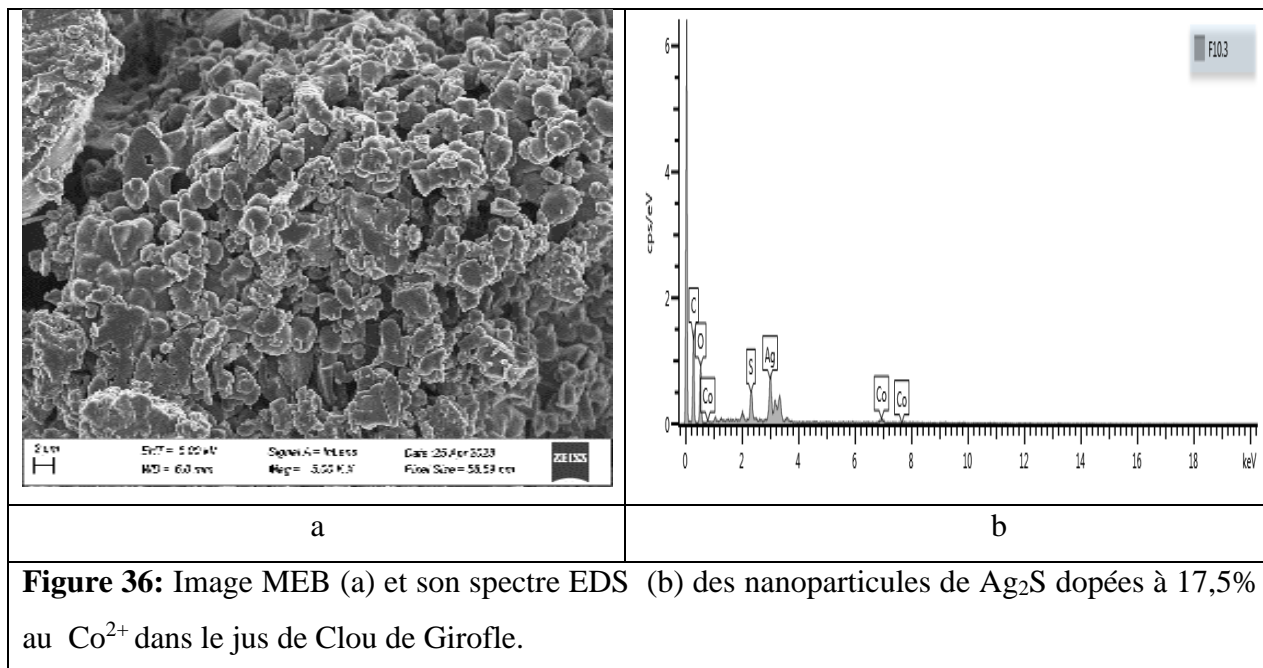
Une tentative de dopage a été réalisée pour étudier l'influence du dopage sur la morphologie des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , en comparaison avec les non dopées. Les résultats sont présentés aux Figures 35(a) et 35(b). Les images de la Figure 35(a) montrent des nanoparticules dopées à 10% de  $\text{Co}^{2+}$ , synthétisées dans le jus d'Alovera. Ces particules présentent une morphologie sphérique hétérogène avec des agrégats et des fissures poreuses, suggérant l'incorporation du  $\text{Co}^{2+}$  entraînant la modification de la structure des nanoparticules. L'EDS (Figure 35(b)) révèle la présence d'argent (27,25%) et de soufre (12,47%), avec l'ajout de cobalt (0,73%), ainsi que du carbone (62,17%) et d'oxygène (28,35%) provenant du jus d'Alovera. Ces résultats indiquent une modification de la composition chimique des nanoparticules, les variations observées entre les nanoparticules non dopées et dopées étant dues à l'ajout de  $\text{Co}^{2+}$ , qui influence également la distribution des autres éléments. Les irrégularités observées dans la structure des nanoparticules dopées sont liées à l'introduction de  $\text{Co}^{2+}$ , qui influence leur croissance et conduit à la formation d'agrégats. Le jus d'Alovera, en tant qu'agent stabilisant, favorise une morphologie sphérique hétérogène, pourrait augmenter la surface d'interaction entre les particules et être potentiellement leur efficacité photocatalytique [14,22,52].



**Figure 35:** Image MEB (a) et son spectre EDS (b) des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopée à 10% au  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus d'Alovera.

➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant et du pourcentage de dopage sur la morphologie et la composition élémentaire des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 17,5% au  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus de Clou de Girofle**

Dans le but d'explorer l'effet de l'agent stabilisant et du pourcentage de dopage sur la morphologie des nanoparticules, le jus d'Alovera a été remplacé par le jus de Clou de Girofle dans les mêmes conditions de réaction. Les résultats, présentés aux Figures 36(a) et 36(b), montrent des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  en forme sphérique poreuse et homogène (Figure 35a). Cette morphologie régulière suggère que le cobalt s'est intégré uniformément dans la structure des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , ce qui est corroboré par les résultats du calcul de DRX, indiquant une taille similaire et un système cristallin identique. L'analyse EDS (Figure 35b) révèle la présence d'argent (2,77%), de soufre (1,93%), ainsi que de carbone (58,37%), de cobalt (0,6%) et d'oxygène (36,34%). Les éléments de carbone et d'oxygène proviennent naturellement du jus de Clou de Girofle, qui contient principalement ces éléments. L'incorporation de  $\text{Co}^{2+}$  à 17,5% dans les nanoparticules a entraîné une augmentation du pourcentage de cobalt détecté, ce qui suggère que le pourcentage de dopage au cobalt influence la composition chimique des nanoparticules. De plus, le dopage au  $\text{Co}^{2+}$  semble également affecter la distribution des autres éléments, expliquant les variations observées dans les pourcentages d'argent, de soufre, de carbone et d'oxygène [19,78,94]. Le jus de Clou de Girofle, en tant qu'agent stabilisant, pourrait favoriser une morphologie plus intéressante, augmentant la surface d'interaction des nanoparticules, ce qui pourrait améliorer leur efficacité photocatalytique.



**Figure 36:** Image MEB (a) et son spectre EDS (b) des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 17,5% au  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus de Clou de Girofle.

Au regard de ce qui précède, il ressort que l'étude du dopage des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  à 10% de  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus d'Alovera et à 17,5% dans le jus de Clou de Girofle a permis d'observer des différences notables dans la morphologie et la composition chimique. Le dopage à 10% dans le jus d'Alovera a entraîné une morphologie sphérique hétérogène, avec des agrégats et des fissures poreuses, et une modification de la composition chimique, suggérant un impact sur la distribution des éléments. Pour le dopage à 17,5% dans le jus de Clou de Girofle, la morphologie des nanoparticules était plus homogène et la distribution du  $\text{Co}^{2+}$  plus uniforme, ce qui pourrait améliorer l'efficacité photocatalytique. Ces différences de morphologie et de composition, influencées par la nature de l'agent stabilisant et le pourcentage de dopage, peuvent être cruciales pour optimiser des applications comme la photocatalyse [11-14,22,59,94].

### III.7 Activités photocatalytiques des nanoparticules de $\text{Ag}_2\text{S}$ non dopées et dopées.

Les propriétés des nanomatériaux, notamment l'énergie de bande interdite, l'intensité d'émission, la taille des cristallites, la forme et la méthode de synthèse, influencent les performances photocatalytiques. L'étude s'est focalisée sur l'efficacité des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées au  $\text{Co}^{2+}$  et au  $\text{Fe}^{3+}$  sur la dégradation du bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV (664 nm). Des tests comparatifs pour des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées et dopées à 10 % au  $\text{Co}^{2+}$  et au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus d'Alovera ; à 10 % et à 17,5 % au  $\text{Co}^{2+}$  et au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus de Clou de Girofle ont été effectués. Les résultats montrent l'impact de la nature du dopant, de l'agent stabilisant et du pourcentage de dopage sur l'activité photocatalytique, comme illustré aux Figures 37 à 41. Les spectres d'absorbance UV-visible présentés aux Figures 42 à 47 des annexes 2,3 ont été enregistrés

à des intervalles réguliers de 15 minutes afin d'évaluer le taux de dégradation du BM sur des périodes de 75 et 120 minutes, suivant l'équation détaillée au paragraphe II.6.2 du chapitre II.

**a) L'influence du dopage sur les taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> dans le jus d'Alovera**

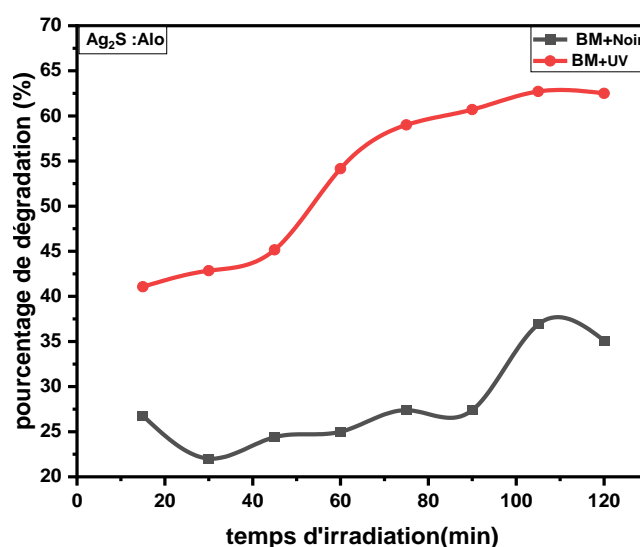
Cette section introduit l'étude comparative des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> toutes synthétisées dans le jus d'Alovera. L'observation principale est que le taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> de 70,43% est supérieure au taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées de 63,09%. Contrairement au taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% au Fe<sup>3+</sup> de 38,69%. Cela suggère une amélioration des propriétés photocatalytiques induite par le dopage contrairement à la nature du dopant.

➤ **L'influence du dopage sur les taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> dans le jus d'Alovera**

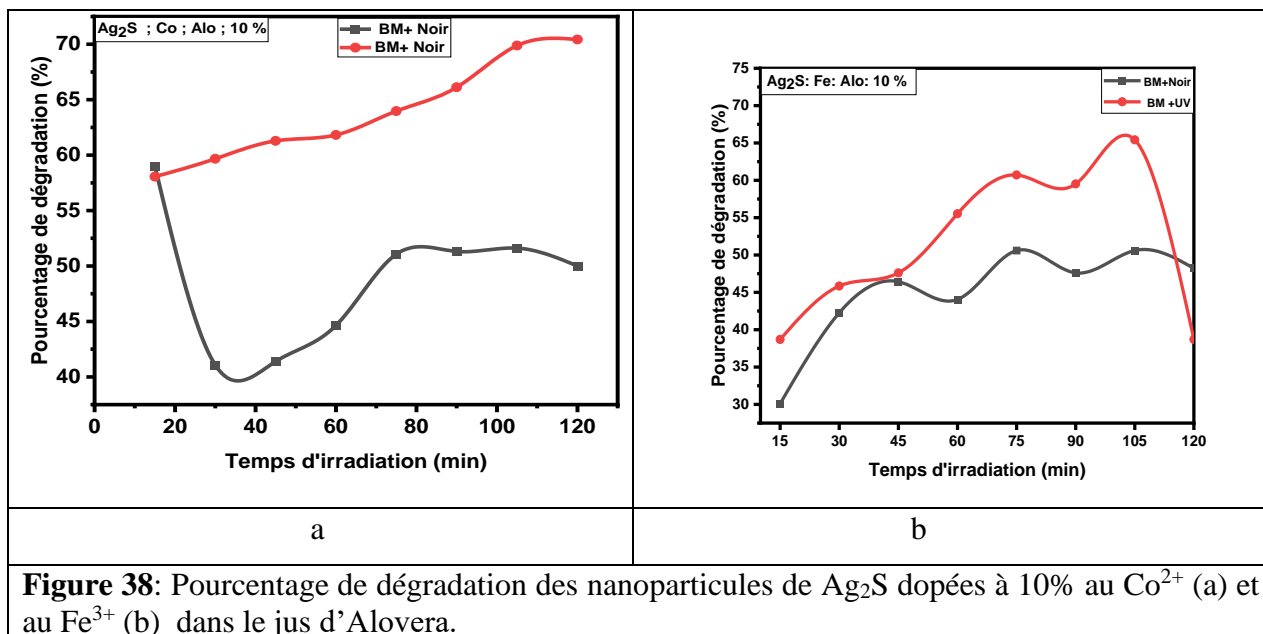
L'activité photocatalytique des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup> dans le jus d'Alovera est nettement supérieure à celle des nanoparticules non dopées, avec des taux de dégradation du bleu de méthylène respectifs de 70,43 % et 63,09 %, comme illustré aux Figures 37 et 38(a). Cette amélioration s'explique par plusieurs facteurs clés. Le dopage au Co<sup>2+</sup> élargit la bande d'absorption dans la région UV ( $E = 2,87$  eV), favorisant une meilleure irradiation et optimisant ainsi l'absorption de l'énergie lumineuse, comme le confirment les propriétés optiques [33, 47, 116]. En outre, ce dopage prolonge la durée de vie des porteurs de charges photogénérés (électrons et trous), réduisant leur recombinaison et augmentant l'efficacité photocatalytique, comme le démontrent les propriétés photoluminescentes (intensité du pic d'émission 1159) [24, 30, 37]. L'utilisation du jus d'Alovera favorise une morphologie sphérique hétérogène, augmentant la surface d'interaction avec les polluants, ce que confirment les observations par microscopie électronique à balayage (MEB). Par ailleurs, les analyses DRX révèlent que les nanoparticules dopées présentent une taille cristalline plus petite (18,34 nm), leur conférant une grande surface spécifique ; optimisant ainsi leur interaction avec les molécules de bleu de méthylène. Ainsi, le dopage à 10 % au Co<sup>2+</sup>, associé à l'utilisation du jus d'Alovera comme agent stabilisant, confère aux nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S des performances photocatalytiques significativement améliorées, atteignant une efficacité de 70,43 %, soulignant leur potentiel pour des applications écologiques prometteuses.

➤ **L'influence de la nature du dopant sur les taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Fe<sup>3+</sup> dans le jus d'Alovera**

Dans le cadre de l'étude de l'impact de la nature du dopant sur l'efficacité photocatalytique, le remplacement du Co<sup>2+</sup> par le Fe<sup>3+</sup> dans les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S synthétisées dans le jus d'Alovera a entraîné une diminution significative des performances photocatalytiques. Les résultats, illustrés aux Figures 37 et 38(b), montrent un taux de dégradation du bleu de méthylène passant de 63,09 % pour les nanoparticules non dopées à seulement 38,69 % pour celles dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup>. Cette baisse de performance s'explique par une moindre efficacité de transfert et de séparation des porteurs de charges photogénérés. Les émissions aux longueurs d'onde 754 nm pour les nanoparticules non dopées et 751 nm pour celles dopées au Fe<sup>3+</sup> indiquent un taux de recombinaison élevé des excitons, en accord avec les propriétés PL. À une intensité d'émission supérieure à 1159, une recrudescence des propriétés PL est observée, le pic d'intensité d'émission à 1228 étant donc inefficace pour le transfert des excitons. De plus, l'analyse DRX révèle une taille élevée des nanoparticules dopées au Fe<sup>3+</sup> (19,58 nm), comparée à 14,59 nm pour les non dopées, ce qui réduit le rapport surface/volume et limite l'interaction avec les polluants. Ces observations expliquent la baisse d'efficacité photocatalytique des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées au Fe<sup>3+</sup>, mettant en évidence l'influence déterminante du choix de la nature du dopant sur la performance photocatalytique dans ce travail [22, 37-38, 43].



**Figure 37:** Pourcentage de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées dans le jus d'Alovera.



**Figure 38:** Pourcentage de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> (a) et au Fe<sup>3+</sup> (b) dans le jus d'Alovera.

### a) L'influence du dopage sur les taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% ; 17,5% au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> dans le jus de Clou de Girofle

Cette section introduit l'étude comparative des nanoparticules non dopées et dopées au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> à différents pourcentages (10% et 17,5%), toutes synthétisées dans le jus de Clou de Girofle. L'observation principale est que tous les taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à (10% et 17,5%) au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> de valeurs respectives 66,12% ; 79,16% et 98,28% ; 80,73% sont supérieures aux nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées 61,82%. Cela suggère une amélioration des propriétés photocatalytiques induite par la nature de l'agent stabilisant, le pourcentage de dopage et la nature des dopants.

#### ➤ L'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle

Afin d'évaluer l'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup>, le jus d'Alovera a été remplacé par le jus de Clou de Girofle dans des conditions de réaction similaires. Les résultats, présentés aux Figures 39 et 40(a), montrent des taux de dégradation du bleu de méthylène de 61,82 % pour les nanoparticules non dopées et de 66,12 % pour celles dopées au Co<sup>2+</sup>. L'ajout de Co<sup>2+</sup> améliore notablement l'efficacité photocatalytique en élargissant la bande d'absorption dans la région UV (E = 2,91 eV), favorisant ainsi une meilleure irradiation et absorption de l'énergie lumineuse, comme le confirment les propriétés optiques. L'intensité d'émission à 1046 des nanoparticules dopées, contre 2544 pour les non dopées, suggère une séparation plus efficace des charges photogénérées, réduisant leur recombinaison et favorisant la formation de radicaux libres,

essentiels pour la dégradation du polluant, comme confirmé par les propriétés photoluminescentes. Ces résultats confirment que les nanoparticules dopées au  $\text{Co}^{2+}$  sont des nanophotocatalyseurs prometteurs pour la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV, surpassant les performances des nanoparticules non dopées. Par ailleurs, le jus de Clou de Girofle, riche en composés bioactifs, améliore la stabilité et la dispersion des nanoparticules, assurant une meilleure interaction avec les polluants sous irradiation UV [25,30, 38].

➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant : jus d'Alovera et de Clou de Girofle sur les taux de dégradation des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10% au  $\text{Co}^{2+}$**

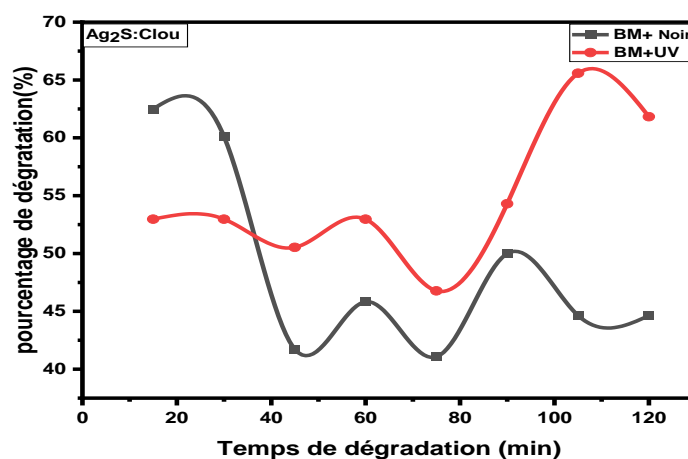
L'étude a montré que la nature de l'agent stabilisant influence significativement les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % au  $\text{Co}^{2+}$ . Les nanoparticules stabilisées dans le jus d'Alovera ont atteint un taux de dégradation de 70,43 %, contre 66,12 % pour celles stabilisées dans le jus de clou de girofle. Cette différence s'explique par les propriétés photoluminescentes : les nanoparticules dans le jus d'Alovera présentent un pic d'émission à 1159 favorisant une meilleure séparation des charges photogénérées et réduisant leur recombinaison, ce qui prolonge la durée de vie des porteurs de charge et améliore la réactivité photocatalytique. En revanche, celles stabilisées dans le jus de clou de girofle, avec un pic à 1046, subissent une recombinaison plus rapide des charges, limitant leur efficacité. Le jus d'Alovera, grâce à ses composés bioactifs, améliore la stabilité et la dispersion des nanoparticules, tout en favorisant une morphologie sphérique optimale pour maximiser l'interaction avec les polluants sous irradiation UV, contribuant ainsi à une performance photocatalytique supérieure [5,10,52,94].

➤ **L'influence du pourcentage de dopage sur les taux de dégradation les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10% et à 17,5% au  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus de Clou de Girofle**

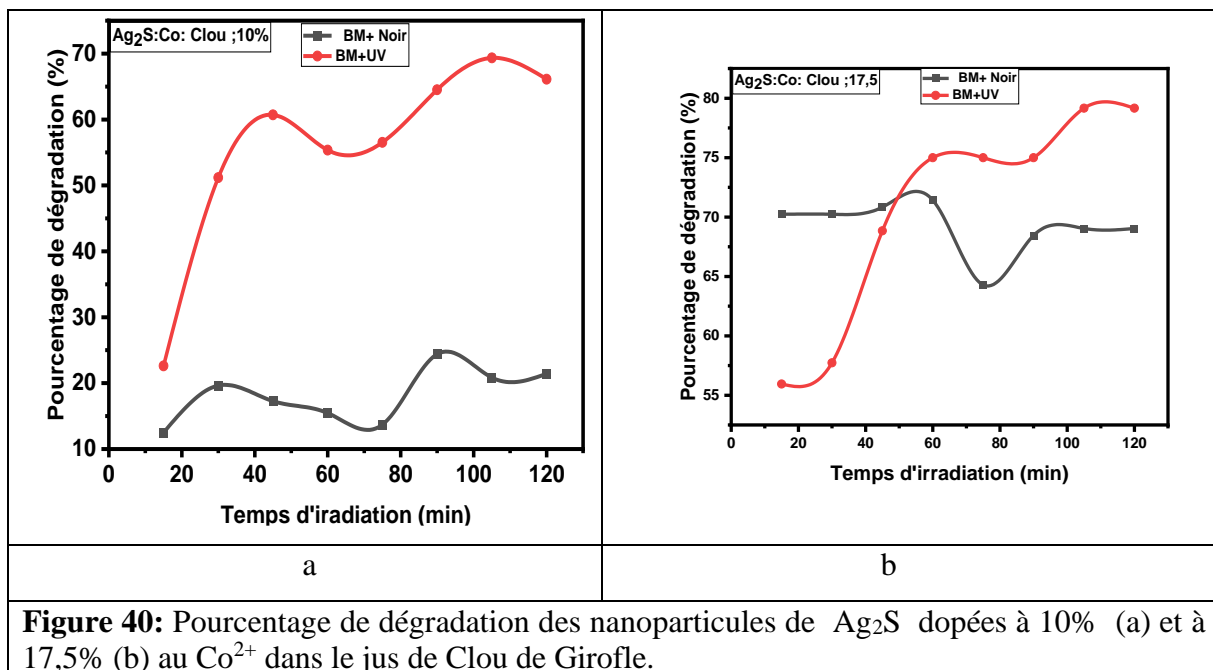
L'influence du pourcentage de dopage sur les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % et 17,5 % au  $\text{Co}^{2+}$  dans le jus de Clou de Girofle a été étudiée et est illustrée aux Figures 40(a) et 40(b). Les résultats montrent que les nanoparticules dopées à 10 % présentent un taux de dégradation du bleu de méthylène de 66,12 %, tandis que celles dopées à 17,5 % atteignent un taux de 79,16 %, indiquant une amélioration significative avec l'augmentation du pourcentage de dopage. Cette amélioration s'explique par l'intensité des pics d'émission PL, à 1046 et à 356 respectivement pour les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10 % et à 17,5 %. La plus faible intensité 356 favorise une meilleure séparation des charges photogénérées et une formation accrue de radicaux libres, essentiels pour la dégradation des polluants. Le dopage à 17,5 % améliore également la réponse à la lumière UV en élargissant le domaine d'absorption ( $E = 2,96 \text{ eV}$ ), optimisant ainsi l'absorption d'énergie lumineuse, comme le confirment les propriétés optiques [25-28]. De plus, ce dopage prolonge la durée de vie des porteurs de charges (électrons et trous), réduisant leur recombinaison et augmentant

l'efficacité photocatalytique, comme le montrent les propriétés photoluminescentes [22,37,59]. L'utilisation du jus de Clou de Girofle contribue également à une morphologie sphérique homogène, augmentant la surface d'interaction et conduisant à l'efficacité photocatalytique améliorée comme le confirme l'analyse MEB. Les analyses DRX révèlent une taille cristalline de 19,58 nm, optimisant encore davantage les interactions avec les polluants. Ces résultats mettent en évidence l'impact positif du pourcentage de dopage à 17,5 % au  $\text{Co}^{2+}$ , associé à la méthode de synthèse, sur l'amélioration des performances photocatalytiques des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , atteignant 79,16 % de dégradation, et démontrant leur potentiel pour des applications écologiques prometteuses.

Par ailleurs, les nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 17,5 % au  $\text{Co}^{2+}$  présentent des performances photocatalytiques remarquables grâce à une meilleure séparation des charges photogénérées et à un élargissement du spectre d'absorption lumineuse, comme le confirment les analyses optiques et photoluminescentes. Synthétisées dans le jus de clou de girofle, elles atteignent un taux de dégradation de 79,16 % du bleu de méthylène sous irradiation UV.



**Figure 39:** Pourcentage de dégradation des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  non dopées dans le jus de Clou de Girofle.



➤ **L'influence de la nature du dopant sur les taux de dégradation des nanoparticules de  $Ag_2S$  non dopées et dopées à 10% au  $Fe^{3+}$  et dans le jus de Clou de Girofle**

L'étude de l'influence de la nature du dopant sur les nanoparticules de  $Ag_2S$ , non dopées et dopées à 10 % au  $Fe^{3+}$ , dans le jus de Clou de Girofle, a révélé une amélioration significative des performances photocatalytiques. Les taux de dégradation du bleu de méthylène ont atteint 61,12 % pour les nanoparticules non dopées et 98,28 % pour celles dopées, soulignant l'impact majeur du dopage au  $Fe^{3+}$ . Ce dopage améliore la réponse à la lumière UV en élargissant le domaine d'absorption ( $E = 2,00$  eV), optimisant ainsi l'absorption énergétique, comme le confirment les propriétés optiques. Les analyses PL montrent que, les nanoparticules dopées présentent un pic d'émission à 1030, favorisant une meilleure séparation des charges photogénérées et réduisant la recombinaison des électrons et les trous, ce qui augmente leur durée de vie et la disponibilité des sites actifs. En revanche, les nanoparticules non dopées, avec un pic d'émission à 2544, montrent une recombinaison accrue, limitant leur efficacité. Ces observations confirment que l'agent stabilisant et le dopage au  $Fe^{3+}$  améliorent la gestion des charges et optimisent les propriétés photocatalytiques, rendant ces nanoparticules particulièrement efficaces pour des applications environnementales [35,37].

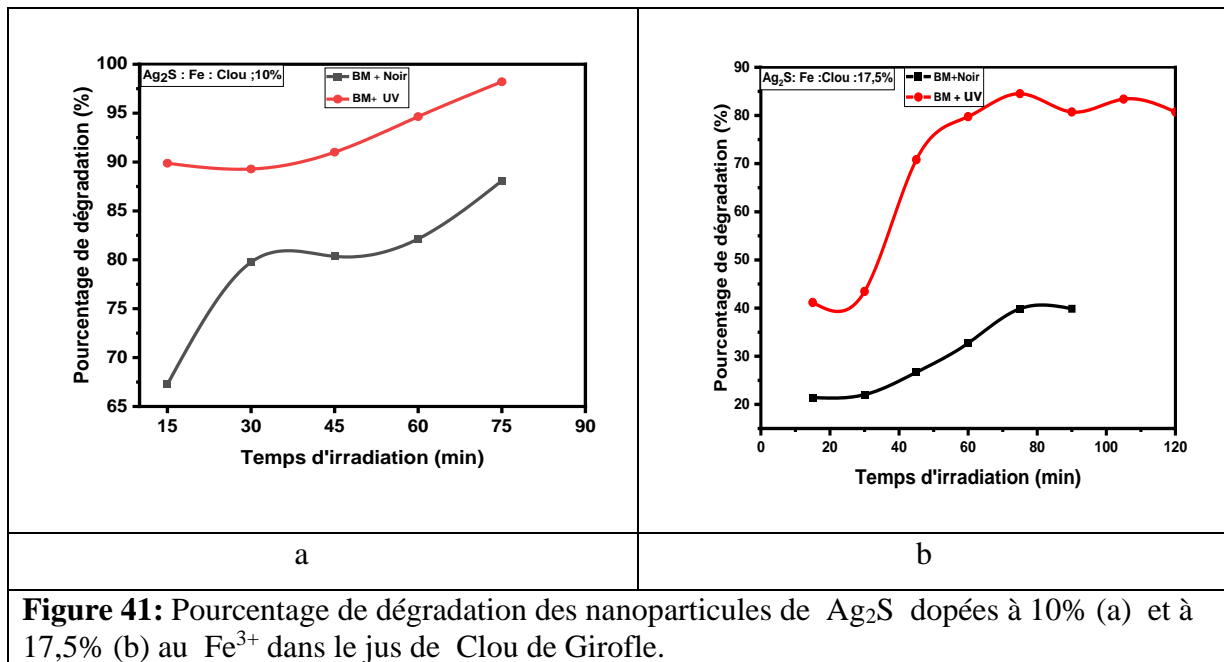
➤ **L'influence de la nature de l'agent stabilisant : jus d'Alovera et de Clou de Girofle sur les taux de dégradation des nanoparticules de  $Ag_2S$  dopées à 10 % au  $Fe^{3+}$**

L'étude a présenté que la nature de l'agent stabilisant influence significativement les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de  $Ag_2S$  dopées à 10 % au  $Fe^{3+}$ . Les nanoparticules

stabilisées dans le jus d’Alovera ont atteint un taux de dégradation de 38,69 % contre 98,28 % pour celles stabilisées dans le jus de Clou de Girofle. Cette différence s’explique par les propriétés photoluminescentes : les nanoparticules dans le jus d’Alovera présentent un pic d’émission à 1228 subissent une recombinaison plus rapide des charges, limitant leur efficacité. En revanche, celles stabilisées dans le jus de clou de girofle, avec un pic à 1030 , favorisant une meilleure séparation des charges photogénérées et réduisant leur recombinaison, ce qui prolonge la durée de vie des porteurs de charge et améliore la réactivité photocatalytique Le jus le jus de Clou de Girofle, grâce à ses composés bioactifs, améliore la stabilité et la dispersion des nanoparticules, tout en favorisant une morphologie sphérique optimale pour maximiser l’interaction avec les polluants sous irradiation UV, contribuant ainsi à une performance photocatalytique supérieure[22,35,37].

➤ **L’influence du pourcentage de dopage sur les taux de dégradation des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % et à 17,5 % au Fe<sup>3+</sup> dans le Jus de Clou de Girofle**

L’augmentation du pourcentage de dopage des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % et à 17,5 % au Fe<sup>3+</sup> dans le Jus de Clou de Girofle influence leur performance photocatalytique. Les nanoparticules dopées à 10 % ont montré un taux de dégradation de 98,28 %, tandis que celles dopées à 17,5 % ont présenté un taux de 80,73 %, indiquant une amélioration à 10 %, suivie d’une légère diminution à 17,5 %. Ce phénomène peut être expliqué par la diminution de l’intensité des pics d’émission, de 1030 à 356, affectant la recombinaison des charges photogénérées et la formation de radicaux libres. Le pic d’émission à 1030 est plus favorable que celui à 356, ce qui est en accord avec le taux de dégradation observé. L’amélioration des performances photocatalytiques des nanoparticules dopées à 10 % est attribuée à une meilleure séparation des charges et à un élargissement de l’absorption lumineuse, confirmés par les propriétés optiques et photoluminescentes. Ces nanoparticules, synthétisées dans le jus de Clou de Girofle, apparaissent comme des nanophotocatalyseurs efficaces pour la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV. Le dopage au Fe<sup>3+</sup> à 10% améliore la réponse à la lumière UV en élargissant le domaine d’absorption (E = 2,00 eV), favorisant ainsi une meilleure irradiation de l’énergie lumineuse, ce qui met en évidence l’importance du pourcentage de dopage pour optimiser les propriétés photocatalytiques [30,37].



En conclusion, les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % et 17,5 % au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> montrent des améliorations significatives de leurs propriétés photocatalytiques par rapport aux nanoparticules non dopées. Les résultats indiquent que les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10 % au Fe<sup>3+</sup> dans le jus de Clou de Girofle, avec un taux de dégradation atteignant 98,28 %, sont des nanophotocatalyseurs prometteurs pour la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV en accord avec les travaux de Nkwe et al. (2021) [30]. Ces nanoparticules représentent ainsi une alternative respectueuse de l'environnement pour les applications de photocatalyse, offrant un potentiel important pour le traitement des polluants dans l'eau et d'autres applications écologiques.

# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif d'élargir la gamme des nanomatériaux d'argent sulfure non dopés et dopés en utilisant la méthode de synthèse par thermolyse afin d'étudier l'influence du dopage sur les nanoparticules d'argent sulfure non dopées ; les utiliser dans la dégradation du bleu de méthylène dans l'eau. La synthèse des complexes métalliques à base de potassium éthyl xanthate (KEX) a été réalisée avec succès, et ces complexes ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques physico-chimiques et spectroscopiques. Ces complexes métalliques ont ensuite été utilisés comme précurseurs pour la synthèse de nanoparticules d'argent sulfure non dopées et dopées, en utilisant la méthode de synthèse par thermolyse.

Les résultats obtenus ont révélé une influence de la variation du dopant, de l'agent stabilisant et du pourcentage du dopant sur les propriétés optiques, et photocatalytiques des nanoparticules synthétisées. Les nanoparticules étaient principalement sous forme sphériques et légèrement agglomérées, avec des tailles variantes entre 14,59 nm et 34,59 nm.

Les nanoparticules dopées synthétisées ont montré dans l'ensemble de bonnes propriétés optiques comparées aux nanoparticules non dopées. Les nanoparticules dopées au fer (III) ont démontré les taux de dégradation les plus élevés atteignant 98,21% après 75 min d'irradiation sous UV. Les résultats ont montré le potentiel de ces nanoparticules comme nanophotocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques, avec des performances améliorées grâce au dopage.

Dans l'optique d'améliorer notre travail, nous envisageons :

- ❖ Faire l'analyse élémentaire du ligand et des complexes dans le but de connaître les pourcentages en C, H, N, O contenus dans les composés afin de corroborer les formules brutes avec les structures proposées.
- ❖ Poursuivre la culture des monocristaux dans le but d'avoir une idée exacte sur la structure des composées à travers la diffraction des rayons x sur monocristal.
- ❖ Effectuer l'analyse BET des nanoparticules synthétisées afin de déterminer la surface spécifique de ces nanoparticules.
- ❖ Effectuer l'analyse MET des nanoparticules synthétisées afin de déterminer la taille des nanoparticules obtenues
- ❖ Evaluer les propriétés antimicrobiennes des nanoparticules dopées synthétisées en comparaisons avec les nanoparticules non dopées sur les souches bactériennes et fongicides.
- ❖ Etendre ce travail sur la dégradation des autres colorants organiques des eaux usées industriels en utilisant ces nanoparticules sous la lumière UV et visible.

# REFERENCES

## REFERENCES

- [1] M. Chartier, Les types de pollutions de l'eau. *Norvois*, (1974), **82**(1), 183-193.
- [2] S. Shahriar, B. D. Lund, N. R. Mannuru, M. A. Arshad, K. Hayawi, R. V. K. Bevara, L. Batool, Putting gpt-4o to the sword: A comprehensive evaluation of language, vision, speech, and multimodal proficiency. *Applied Sciences*, (2024), **14**(17), 7782.
- [3] V. Sharma, A. Kumar, P. Jaswal, C. Porwal, A. Gaur, R. Vaish, Nanophotocatalyst-infused textile composites for environmental remediation. In *Smart and Sustainable Applications of Nanocomposites*, IGI Global Scientific Publishing, (2024), 130-160.
- [4] U. Kumar, A. Shekhar, V. Arora, P. Singh, Synthesis and Photocatalytic Applications of Silver Sulfide Nanostructures: Recent Advancement. In *Smart Nanosystems-Advances in Research and Practice*. IntechOpen, (2024).
- [5] D. Ayodhya, G. Veerabhadram, Green synthesis, characterization, photocatalytic, fluorescence and antimicrobial activities of Cochlospermum gossypium capped Ag<sub>2</sub>S nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, (2016), **157**, 57-69.
- [6] I. Hwang, K. Yong, Environmentally benign and efficient Ag<sub>2</sub>S-ZnO nanowires as photoanodes for solar cells: comparison with CdS-ZnO nanowires. *ChemPhysChem*, (2013), **14**(2), 364-368.
- [7] Sahu, M. K., Yadav, R., & Tiwari, S. P., Recent advances in nanotechnology. *International Journal of Nanomaterials, Nanotechnology and Nano medicine*, (2023), **9**, (1), 015-023.
- [8] Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, L. Lim, Y. Li, W. Deng, Z. Chen, Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review. *RSC advances*, (2015), **5**(97), 79479-79510.
- [9] F. Luo, Y. Wang, L. Han, K. Tao, Amorphous/Crystalline CoS<sub>x</sub>/NiCo Layered Double Hydroxide Nanosheet Arrays for Asymmetric Supercapacitors. *ACS Applied Nano Materials*, (2025), **8**(8), 4179-4187.
- [10] H. Poulami, S. Saha, D. Diptiman, U. Das, S. Ghorai, M. Soumyadip, Sulfure d'argent dopé au nickel : un électrocatalyseur efficace, stable à l'air, pour l'évolution de l'hydrogène à partir de l'eau. *ACS Omega* (2018), **3**(12), 17070-17076.
- [11] A. Yepseu, T. Girardet, L. Nyamen, S. Fleutot, K. Ketchemen, F. Cleymand, P. Ndifon, Copper (II) Heterocyclic Thiosemicarbazone Complexes as Single-Source Precursors for the Preparation of Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> Nanoparticles: Application in Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *Catalysts*, (2024), **12**, 1-20.
- [12] W. Kun, P. McNaughton, L. Nyamen, B. Spencer, P. O'Brien, P. Ndifon, N. Revaprasadu, Synthesis of (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solid solutions via thermal decomposition of bismuth and antimony piperidinedithiocarbamates. *RSC advances*, (2019), **9**(28), 15836-15844.

- [13] K. Ketchemen, V. Lapalikar, E. Carrillo-Aravena, L. Nyamen, P. Ndifon, Ruck, M. Thiourea-Derived Single-Source Molecular Precursor For Spin-Coated PbS Thin Films. *ChemistryOpen*, (2023), **12**(4), 45.
- [14] G. Tigwere, Khan, L. Nyamen, F. Souza, W. Lin, R. Gupta, P. Ndifon, Transition metal (Ni, Cu and Fe) doped MnS nanostructures: effect of doping on supercapacitance and water splitting. *Materials Science in Semiconductor Processing*, (2023), **158**, 107365.
- [15] Z. Huang, X. Feng, J. Xia, P. Zhao, Y. Wang, X. Zhang, Advanced inorganic nanomaterials for high-performance electrochromic applications. *Nanoscale*, (2024), **16**(5), 2078-2096.
- [16] A. Arias, L. Palomino, M. Gakiya, P. Areche, J. Rodriguez, Nanoparticles as Carriers in Medical Applications: A Review Focusing on the Preparation and Use of Nanoparticles in Tissue Regeneration. *Nano Biomedicine & Engineering*, (2022), **14**(1).
- [17] U. Padhyay, C. Kothari, Anti-oxidant and anti-inflammation activities of nanostructured assemblies of silver sulfide nanoparticles using an extract of Cinnamomum tamala leaves. *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, (2023), **15**, 65-79.
- [18] O. Gohar, M. Khan, I. Bibi, N. Bashir, U. Tariq, M. Bakhtiar, M. Motola, Nanomaterials for advanced energy applications: Recent advancements and future trends. *Materials Design*, (2024), 241, 112930.
- [19] V. Kumar, P. Kumar, A. Pournara, K. Vellingiri, K. Kim, Nanomaterials for the sensing of narcotics: Challenges and opportunities. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, (2018), **106**, 84-115.
- [20] M. Sumathi, P. Rekha, M. Mohan, A. Prakasam, P. Anbarasan, V. Aroulmoji, Review on the Recent Applications of Nanomaterials in Energy, Environment and Health Care. *International journal of advanced Science and Engineering*, (2024), **10**(4), 3655-3671.
- [21] N. Botha, A. Peter, Effect of temperature on crystallite sizes of copper sulfide nanocrystals prepared from copper (II) dithiocarbamate single source precursor. *Materials Science in Semiconductor Processing*, (2016), **43**, 149-154.
- [22] M. Maswanganye, G. Kabongo, M. Dhlamini, Modulating charge mobility in microwave synthesized Ti-doped ZnS nanoparticles for potential photoanode applications. *Nanomaterials*, (2022), **13**(1), 77.
- [23] F. Wang, F. Huang, F. Yu, Metal-sulfide photocatalysts for solar-fuel generation across the solar spectrum. *Cell Reports Physical Science*, (2022), **4**(6).
- [24] F. Wang, F. Huang, F. Yu, X. Kang, W. Qingxia, Y. Liu, Photocatalyseurs à base de sulfure de métal pour la production de combustible solaire sur l'ensemble du spectre solaire, *Cell Reports Physical Science*, (2023), **4** (6), 101450.

- [25] A. Parveen, S. Agrawal, A. Azam, Band gap tuning and fluorescence properties of lead sulfide Pb0. 9A0. 1S (A: Fe, Co, and Ni) nanoparticles by transition metal doping. *Optical Materials*, (2018),**76**, 21-27.
- [26] H. Huang, J. Wu, P.Chiang,Y.Chou, Y. Lin, Y. Wang, Review of experimental setups for plasmonic photocatalytic reactions. *Catalysts*, (2019),**10**(1), 46.
- [27] Y.Wang, S.Jin, F.Liu, Z. Jin, Cd 0.9 La 0.1 S/graphdiyne type-II heterojunction structure for efficient photocatalytic hydrogen production. *Catalysis Science , Technology*, (2024),**14**(6), 1595-1604.
- [28] P.Hota, S. Bose, D. Dinda, P. Das, U. Ghorai, , S. Bag, S.Saha, Nickel-doped silver sulfide: An efficient air-stable electrocatalyst for hydrogen evolution from neutral water. *ACS omega*, (2018),**3**(12), 17070-17076.
- [29] G.Murugadoss,M.Rajesh Kumar Synthesis and optical properties of monodispersed Ni <sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles. *Applied Nanoscience*, (2014), **4**, 67-75.
- [30] V.Nkwe, D. Onwudiwe, A. Mayowa Solvothermal synthesis of pure and Sn-doped Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and the evaluation of their photocatalytic activity on the degradation of methylene blue. *BMC chemistry*, (2021),**15**(1), 65.
- [31] M. Shkir, M. Khan, I. Ashraf, S. AlFaify, A. El-Toni, A. Aldabahi,Khan Rapid microwave-assisted synthesis of Ag-doped PbS nanoparticles for optoelectronic applications. *Ceramics International*, (2019),**45**(17), 21975-21985.
- [32] T.azi, A. Paca, Synthesis and crystal structures of bis (diallyldithiocarbamate) zinc (II) and silver (I) complexes: precursors for zinc sulfide and silver sulfide nanophotocatalysts. *ACS omega*, (2023),**8**(28), 24750-24760.
- [33] J. Morin, K.Fujimoto, A. Preston, D. Guillen, Synthesis Methods for Nanoparticle Morphology Control in Energy Applications. In *REWAS 2022: Energy Technologies and CO2 Management* Cham: Springer International Publishing, (2022),**2**,21-31
- [34]T.Tsai,U.D’Haenens,T.Smith,C.Zhou,W.Xu,Multi-excitation photoluminescence spectroscopy system for gemstone analysis. *Optics Express*, (2024),**32**(14), 24839-24855.
- [35] Y. Liu, H.Wang, X. Yuan, Y. Wu, H.Wang, Y. Tan, J.Chew, Roles of sulfur-edge sites, metal-edge sites, terrace sites, and defects in metal sulfides for photocatalysis. *Chem Catalysis*, (2021), **1**(1), 44-68.
- [36] W.Chen,D.Cao, Luminescence nanomaterials and applications. *Nanomaterials*, (2023), **13**(6), 1047.
- [37] M. Zhang, A. Veerabhadrapa, J. Shaikh, A. Kumar, The Intrinsic Relationship between Photoluminescence and Photocatalysis of MMoO<sub>4</sub>/MWO<sub>4</sub> (M= Mg, Ca, Sr and Ba)

- Heterojunctions: Heterojunction Construction, Mechanism Insight and Development Tendency. *Micromachines*, (2024), **15**(7), 878.
- [38] Chauhan, R., Kumar, A., & Chaudhary, R. P. Photocatalytic degradation of methylene blue with Fe doped ZnS nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2013), **113**, 250-256.
- [39] M.Bawendi, M. Steigerwald, L. Brus, The quantum mechanics of larger semiconductor clusters quantum dots. *Annu. Rev. Phys. Chem*, (1990), **41**(1), 477-496.
- [40] A. Benchaabane, Z.Hamed, A.Telfah, M.Sanhoury, F. Kouki, K. Zellama, H. Bouchriha, Effect of OA-ZnSe nanoparticles incorporation on the performance of PVK organic photovoltaic cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, (2017), **64**, 115-123.
- [41] R.Wang, G. Shan, T. Wang, D. Yin, Y. Chen, Photothermal enhanced photocatalytic activity based on Ag-doped CuS nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, (2021), **864**, 158591.
- [42] P.Ajibade, T.Mbuyazi, A.Paca, Synthesis and crystal structures of bis (diallyldithiocarbamate) zinc (II) and silver (I) complexes: precursors for zinc sulfide and silver sulfide nanophotocatalysts. *ACS omega*, (2023), **8**(28), 24750-24760.
- [43] N.Al-Enazi, (2023). Structural, optical, morphological, sun-light driven photocatalytic and antimicrobial investigations of Ag<sub>2</sub>S and Cu/Ag<sub>2</sub>S nanoparticles. *Saudi Journal of Biological Sciences*, **30**(12), 103840.
- [44] P.Ajibade, T.Mbuyazi, A.Paca, Synthesis and crystal structures of bis (diallyldithiocarbamate) zinc (II) and silver (I) complexes: precursors for zinc sulfide and silver sulfide nanophotocatalysts. *ACS omega*, (2023), **8**(28), 24750-24760.
- [45] H. Wang, Y.Cao, L.Wu, S. Wu, A.Raza, N. Liu, T. Miyazawa, ZnS-based dual nano-semiconductors (ZnS/PbS, ZnS/CdS or ZnS/Ag<sub>2</sub>S,): A green synthesis route and photocatalytic comparison for removing organic dyes. *Journal of environmental chemical engineering*, (2018), **6**(6), 6771-6779.
- [46] J. Jia, Ruan, Y. Gu, Z. Zhang, S. Zhang, R. Guo, P. Tian, Numerical simulation of deep ultraviolet LED, micro-LED, and nano-LED with different emission wavelengths based on FDTD. *Optics Express*, (2024), **32** (13), 22321-22330.
- [47] S.Kayed, M. Almeataq, Photocatalytic activity and thermal stability of hybrid metal–polymer-coordinated complexes derived from gallic acid and ethylenediamine, *Langmuir*, (2023), **39** (30), 10445-10452.
- [48] B. Isaacoff, K. Brown, Progress in top-down control of bottom-up assembly. *Nano Letters*, (2017), **17**(11), 6508-6510.

- [49] M. Hammad, Y. Mouder, A. Moudir, *Formulation d'une crème cicatrisante à base de produits biosourcés: analyse de quelques activités biologiques des composants et de la crème* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri), (2024).
- [50] S.Tripathy, J.Rodrigues, N.Shimpi, Top-down and Bottom-up Approaches for Synthesis of Nanoparticles. *Nanobiomaterials Perspect. Med. Appl. Diagn. Treat. Dis*, (2023), **145**, 92-130.
- [51] R.Guangmin H.Hongtao X.Saton L.Jianyong C. Xiang, L.Zizhen *Nanomatériaux à base de semi-conducteurs pour applications photocatalytiques*, (2021), **11**(7), 1804.
- [52] M.Nouf A.Enazi, Études photocatalytiques et antimicrobiennes basées sur la lumière solaire, structurales, optiques, morphologiques, des nanoparticules  $Ag_2S$  et  $Cu/Ag_2S$ , *Journal Saoudien des sciences Biologiques*, (2023), **30**(12), 1942.
- [53] T.Wang, Z.Shi, F. Wang, J. He, Y.Zhong, Y. Ma, Y.Wu, Advanced bifunctional catalyst design for rechargeable zinc–air batteries. *EES Catalysis*, (2024), **2**(3), 696-726.
- [54] F. Ibarra, Green silver nanoparticles: Synthesis, characterization and applications. *Materials Research Foundations*, (2024), **169**.
- [55] N. Sugihartini, R.Prabandari, T.Yuwono, D.Rahmawati, The anti-inflammatory activity of essential oil of clove (*Syzygium aromaticum*) in absorption base ointment with addition of oleic acid and propylene glycol as enhancer. *Int. J. Appl. Pharm*, (2019), **11**, 106-109.
- [56] S.Karunamay, S.Badhe, N.Singh, S.Patil, Application de l'huile essentielle de Clou de Girofle dans l'industrie alimentaire, *J Food Res Technol*, (2022), **07**(23), 5.
- [57] F.Plati A.Paraskevopoulou Micro- et nano-encapsulation comme outils pour l'exploitation des avantages des huiles essentielles dans des applications alimentaires : le cas de l'huile essentielle d'origan., *Technologie des bioprocédés alimentaires*, (2022), **15**, 949-977.
- [58] G. Conzatti, *Biomatériaux pour application chirurgicale : élaboration et fonctionnalisation pour une bioadhésion thermorégulée* (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III) (2017).
- [59] P.Ajibade, B. Sikakane, N. Botha, A. Oluwalana, B. Omondi, Synthesis and crystal structures of bis (dibenzyl dithiocarbamate) Cu (II) and Ag (I) complexes: Precursors for  $Cu_1.8S$  and  $Ag_2S$  nano-photocatalysts. *Journal of Molecular Structure*, (2020), **1221**, 128791.
- [60] L. Nyamen, N.Revapasadu, R.Pullabhotla, A. Nejo, P.Ndifon, M. Malik, P.O'Brien, Synthesis of multi-podal CdS nanostructures using heterocyclic dithiocarbamate complexes as precursors. *Polyhedron*, (2013), **56**, 62-70.
- [61] Boča, R. Diamagnetic cobalt (III) tris (o-ethylxanthate) and nickel (II) bis (o-ethylxanthate). *Nova Biotechnologica et Chimica*, (2017), **16**(2), 138-146.

- [62] G.Bonnecaze, A.Lichanot,S. Gromb, Propriétés électrochimiques et électroniques du sulfure d'argent  $\beta$ : Domaine d'existence. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (1978),**39**(3), 299-310.
- [63] A. Osman, Y. Zhang, M. Farghali, A. Rashwan, A. Eltaweil, E.,Abd El-MonaemYap, Synthesis of green nanoparticles for energy, biomedical, environmental, agricultural, and food applications: A review. *Environmental Chemistry Letters*, (2024),**22** (2), 841-887.
- [64] M. Danaei, M. Dehghankhold, S. Ataei, F. Hasanzadeh, R.Javanmard, A.Dokhani, M.Mozafari, Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems. *Pharmaceutics*, (2018),**10**(2), 57.
- [65] A.Osman, Y.Zhang, M. Farghali, A. Rashwan, A. Eltaweil, E.Abd El-Monaem, P.Yap, Synthesis of green nanoparticles for energy, biomedical, environmental, agricultural, and food applications: A review. *Environmental Chemistry Letters*, (2024),**22** (2), 841-887.
- [66] A. Pawar, S. Mlowe, S. Garje, M. Akerman, N.Revapasadu, Zinc thiosemicarbazone complexes: Single source precursors for alkylamine capped ZnS nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*, (2017),**463**,7-13.
- [67] E. Vakalopoulou, C. Buchmaier, A. Pein, R. Saf, R.Fischer, A.Torvisco, G.Trimmel, Synthesis and characterization of zinc di (O-2, 2-dimethylpentan-3-yl dithiocarbonates) bearing pyridine or tetramethylethylenediamine coligands and investigation of their thermal conversion mechanisms towards nanocrystalline zinc sulfide. *Dalton Transactions*, (2020),**49**(41), 14564-14575.
- [68] H. Seleem, G. El-Inany, B. El-Shetary, M. Mousa, F. Hanafy, The ligational behavior of an isatinic quinolyl hydrazone towards copper (II)-ions. *Chemistry Central Journal*, (2011), **5**, 1-9.
- [69] A. Abouserie, G. El-Nagar, B.Heyne, C.Günter, U. Schilde, M. Mayer, A.Taubert, Facile synthesis of hierarchical CuS and CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> structures from an ionic liquid precursor for electrocatalysis applications. *ACS applied materials, interfaces*, (2020),**12**(47), 52560-52570.
- [70] F. Habashi, Physical and Chemical Properties. *Encyclopedia of metalloproteins* (2013).
- [71] I.Kostova,V.Atanasova, M.Kondeva-Burdina, V. Tzankova,Vibrational Characterization and Antioxidant Activity of Newly Synthesized Gallium (III) Complex. *Peertechz J Med Chem Res*, (2016), **2**(1), 001-008.
- [72] S. Z. Zard, Discovery of the RAFT/MADIX process: mechanistic insights and polymer chemistry implications. *Macromolecules*, (2020),**53**, (19), 8144-8159.
- [73] A. Sergueï, V. Svetlana, A. Svetlana , Y. Olga Fétisova, M. Sergueï , S. Alexandre , N. Maxime, et Youri L. Mikhline, nanoparticules colloïdales et immobilisées de xanthates de plomb, *ACS Omega* (2019),**4** (7), 11472-11480.

- [74] A. Al-Fahdawi, E. Alsalihi, Synthesis and characterization of iron (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II), and zinc (II) complexes using diphenylmethyl xanthate ligand. *ARO-The Scientific Journal of Koya University*, (2018),**6**(1), 33-37.
- [75] K. Mili, *Préparations et caractérisation de nanoparticules de semi-conducteurs II-VI: application aux capteurs* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I; Université de Monastir (Tunisie), (2022).
- [76] C. Buchmaier, M. Glänzer, A. Torvisco, P. Poelt, K. Wewerka, B. Kunert, T. Rath, Nickel sulfide thin films and nanocrystals synthesized from nickel xanthate precursors. *Journal of Materials Science*, (2017),**52**, 10898-10914.
- [77] J. Parsons, M. Alotaibi, The application of transition metal sulfide nanomaterials and their composite nanomaterials in the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: A review. *Applied Sciences*, (2023),**13**(5), 3023.
- [78] A. Shetty, H. Lang, S. Chandra, Metal sulfide nanoparticles for imaging and phototherapeutic applications. *Molecules*, (2023), **28**(6), 2553.
- [79] Q. Liu, A. Wei, Structure design for light-extraction enhancement of UVC-LED. *Nano Select*, (2024).
- [80] C. Rajnák, F. Varga, J. Titiš, J. Moncol', R. Boča, Field-Supported Single-Molecule Magnets of Type [Co (bzimpy) X<sub>2</sub>]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2017), **13**, 1915-1922.
- [81] S. Srinivasan, K. Ramalingam, C. Rizzoli, Synthesis, NMR and single crystal X-ray structural studies on planar NiS<sub>4</sub> and NiS<sub>2</sub>PN chromophores: Steric and electronic effects. *Polyhedron*, (2012),**33**(1), 60-66.
- [82] J. Song, X. Zhang, X. Wang, J. Feng, Y. Liu, Spin thermoelectric effects on aluminum or phosphorus doped zigzag silicene nanoribbons. *Characterization and Application of Nanomaterials*, (2021), **4**(2), 56-62.
- [83] A. Vogel, G. Jeffery, H. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis, (1989).
- [84] AL-Jarah, F. K., & AL-Mukhtar, S. E. Preparation and characterization of some transition metal complexes with OleylXanthate and 1,10-phenanthroline. *Rafidain Journal of Science*, (2019), **28**(2), 228-234.
- [85] B. Molla, M. Khalid, S. Al-mukhtar, Synthesis, Characterization, and Computational Study of Novel 2-Phenoxyethyl Xanthate Ligand and Complexes with some Transitions Metals. *Oriental Journal of Chemistry*, (2023), **39**(6).
- [86] A. Rane, K. Kanny, V. Abitha, S. Thomas, Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In *Synthesis of inorganic nanomaterials*, (2018), 121-139.

- [87] A.Valeeva,S.Sadovnikov,A. Gusev, Polymorphic phase transformations in nanocrystalline Ag<sub>2</sub>S silver sulfide in a wide temperature interval and influence of nanostructured Ag<sub>2</sub>S on the interface formation in Ag<sub>2</sub>S/ZnS heteronanostructure, *Nanomaterials*, (2022),**12**(10), 1668.
- [88] M. Mrad, *Nouveaux procédés de synthèse en milieu aqueux de quantum dots ternaires AgInS<sub>2</sub> (AIS) et quaternaires AgInS<sub>2</sub>/ZnS (AIZS). Dopage de ces nanocristaux par Ni<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup>. Application à la photocatalyse hétérogène* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine ; Université de Carthage, (2021).
- [89] M.Molla, M. Khalid, S. E AL-Mukhtar,Synthesis, characterization and DFT study of novel xanthate ligand complexes with manganese (II), iron (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II), and zinc (II) and their adducts with nitrogen base ligands. In *AIP Conference Proceedings*, (2024),**2944**, (1).
- [90] F. Chioma, A. Ekennia, C. Ibeji S. Okafor, D. Onwudiwe, A. Osowole, O.Ujam, Synthesis, characterization, antimicrobial activity and DFT studies of 2-(pyrimidin-2-ylamino) naphthalene-1, 4-dione and its Mn (II), Co (II), Ni (II) and Zn (II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, (2018), **1163**, 455-464.
- [91] M. Gulumian, C. Andraos, A. Afantitis, T. Puzyn, N. Coville, Importance of Surface Topography in Both Biological Activity and Catalysis of Nanomaterials: Can Catalysis by Design Guide Safe by Design *Int J Mol*, (2021),**22**(15),8347.
- [92] P. Hota, S. Bose, D.Dinda, P. Das, U. Ghorai, S. Bag,S. K Saha, Nickel-doped silver sulfide: An efficient air-stable electrocatalyst for hydrogen evolution from neutral water. *ACS omega*, (2018),**3**(12), 17070-17076.
- [93] S. Sadovnikov, A.Gusev, Recent progress in nanostructured silver sulfide: from synthesis and nonstoichiometry to properties. *Journal of Materials Chemistry A*, (2017),**5**, (34), 17676-17704.
- [94] A. Parveen, S. Agrawal, A. Azam, Band gap tuning and fluorescence properties of lead sulfide Pb<sub>0.9</sub>A<sub>0.1</sub>S (A: Fe, Co, and Ni) nanoparticles by transition metal doping. *Optical Materials*, (2018),**76**, 21-27.

# ANNEXES

## **ANNEXE 1 : Analyse Quantitative**

L'analyse quantitative effectuée par dosage de l'ion métallique au cours de ce travail permet de déterminer le pourcentage en masse de l'ion métallique dans les complexes (Annexe 1).

### **➤ Préparation des solutions**

Les solutions préparées pour les dosages ont été faites suivant la méthode décrite par Vogel et al. (1989) [83].

### **➤ Solution de xylénol orangé**

Une masse de 0,1 g de xylénol orangé est dissoute dans 20 mL d'eau distillée tout en homogénéisant pendant quelques minutes, puis une pincée de potassium nitrate est ajoutée pour conserver la solution préparée.

### **➤ Solution de noir ériochrome T (NET)**

Une masse ( $m=0,1\text{g}$ ) de noir ériochrome T est dissoute dans 7 mL de triéthylethanolamine et 2,5 mL d'éthanol absolu, le mélange est agité pendant 5 minutes.

### **➤ Solution de l'EDTA 0,01M**

Dans une fiole jaugée de 500 mL, une masse de 1,9 g d'EDTA est dissoute puis complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue a été étalonnée à l'aide d'une solution de Zinc sulfate en présence du NET comme indicateur coloré et le tampon ammoniacal dans le but de vérifier la concentration. La solution vire du rouge vin au bleu.

### **➤ Solution tampon ammoniacal pH= 10**

Dans une fiole jaugée de 100 mL, une masse de 3,5g d'ammonium chlorure est dissoute avec 28,4 mL d'ammoniac, puis complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le pH de la solution obtenue est ajusté entre 9 et 10 grâce à un PH-mètre en y ajoutant quelques gouttes de solution de NaOH, 3M.

### **➤ Solution d'amidon**

Une masse de 0,10 g de poudre d'amidon est dissoute dans 100 mL d'eau chaude sous agitation pendant quelques minutes. Après refroidissement 2 à 3 g de potassium iodure (KI) sont ajoutés [92].

### **➤ Solution de thiosulfate**

Dans un bécher de 200 mL, une masse de 0,113 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  est dissoute avec de l'eau distillée, puis introduite dans une fiole jaugée de 500 mL et complétée avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge [89].

➤ **Préparation des solutions des complexes à analyser**

Les solutions des complexes sont préparées en dissolvant respectivement 0,1g de complexe dans 5 mL d'acide nitrique (98%) ceci dans le but de rompre les liaisons métal-ligand. Le mélange est agité à chaud jusqu'à la libération de l'ion métallique. Après refroidissement, la solution obtenue est versée dans une fiole jaugée 50 mL et complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

## ANNEXE 2 : Teneur en ion métalliques

### Détermination de la teneur en ion argent ( $\text{Ag}^+$ )

La teneur en ion  $\text{Ag}^+$  est déterminée par la méthode de Mohr comme décrite au paragraphe II.3.5.2. du chapitre II. L'équation de la réaction est la suivante :



Le chromate de potassium sert d'indicateur de fin de réaction pour le dosage, car il réagit avec  $\text{Ag}^+$  pour former un précipité rouge brique de chromate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) au point d'équivalence suivant l'équation ci-après.



Avec  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  étant le précipité rouge brique qui se forme. Au point équivalent, la relation ci-dessous est obtenue :  $n_{\text{initiale}}(\text{Cl}^-) = n_{\text{versée}}(\text{Ag}^+)$  Soit  $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_{\text{éq}}$  avec :

$C_0$  représentant la concentration connue de la solution de KCl ( $2,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ).

$V_0$  représentant le volume prélevé de la solution de KCl (5 mL).

$C_1$  représentant la concentration inconnue de la solution d'argent.

$V_{\text{éq}}$  représentant le volume de la solution d'argent à l'équivalence (26 mL).

De cette relation on détermine la concentration  $C_1$  :

$$C_1 = \frac{C_0 \times V_0}{V_{\text{éq}}}$$

L'application numérique nous donne :

$$C_1 = \frac{2,15 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-3}}{2,6 \cdot 10^{-3}} = 4,13 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

Ainsi la masse de l'argent est donnée par la formule :

$$m_{\text{Ag}^+} = C_1 \times V_2 \times M_{\text{Ag}}$$

Où

$V_2$  représente le volume de la solution du complexe d'argent initialement préparé (50 mL) et

$M_{\text{Ag}}$  est la masse molaire moléculaire de l'argent.

L'application numérique de cette relation nous donne :

$$m_{\text{Ag}^+} = 4,13 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3} \times 108 = 2,223 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Pour une masse de 0,1 g de complexe pesé, on obtient une teneur de :

$$\%Ag^+ = \frac{100 \times 2,22 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 22,3\%$$

$$\%Ag^+ = 22,3\%$$

**% théorique**

$$\%Ag^+ = \frac{107,87 \times 100}{490,45} = 21,99\%$$

$$\%Ag^+ = 21,99\%$$

**✚ Détermination de la teneur en ion  $Co^{2+}$**

La teneur en ion  $Co^{2+}$  a été déterminée par dosage complexiométrique direct comme décrit au paragraphe II.3.5.2 du chapitre II. À partir de l'équation de réaction (2), nous avons à l'équivalence :

$$[Co^{2+}] \times V (Co^{2+}) = [H_2Y^{2-}] \times V (H_2Y^{2-}) \dots\dots\dots(3)$$

De cette relation on obtient :

$$[Co^{2+}] = \frac{H_2Y^{2-} \times V(H_2Y^{2-})}{V_{Co^{2+}}} \dots\dots\dots(4)$$

Or la masse des ions cobalt  $m (Co^{2+})$  s'obtient par la relation :

$$m_{Co^{2+}} = Co^{2+} \times V_0(Co^{2+}) \times MCo \dots\dots\dots(5)$$

La combinaison des relations (5) et (6) nous donne :

$$m_{Co^{2+}} = \frac{H_2Y^{2-} \times V_0(Co^{2+}) \times MCo}{V(Co^{2+})} \dots\dots\dots (6)$$

Avec :

→  $[Co^{2+}]$  représentant la concentration des ions  $Co^{2+}$  ;

→  $[H_2Y^{2-}]$  représente la concentration de la solution d'EDTA ( $10^{-2}$  mol/L) ;

→  $V(Co^{2+})$  représente le volume de la solution du complexe pipeté pour le titrage (10 mL) ;

→  $V_0(Co^{2+})$  représente le volume de la solution mère du complexe (50 mL) ;

→  $M(Co)$  représente la masse molaire du cobalt ( $58,933$  g.  $mol^{-1}$ ).

L'application numérique nous donne :

$$m(Co^{2+}) = \frac{10^{-3} \times 3 \times 10^{-3} \times 58,933}{10 \times 10^{-3}} = 17,67 \cdot 10^{-3} g$$

Pour une masse de 0,1 g de complexe pesé, on obtient une teneur de :

$$\%(Co^{2+}) = \frac{17,67 \cdot 10^{-3}}{0,1} \times 100 = 17,68$$

$$\%(Co^{2+}) = 17,68$$

**% théorique**

$$\%(Co^{2+}) = \frac{58,933}{337,34} \times 100$$

$$\%(Co^{2+}) = 17,47$$

### ✚ Détermination de la teneur en ion Fer (Fe<sup>3+</sup>)

La teneur en ion Fe<sup>3+</sup> a été déterminée par dosage iodométrie. L'ion Fe<sup>3+</sup> réagit avec les ions iodures pour former le diiode qui est par la suite dosé à l'aide d'une solution de sodium thiosulfate (10<sup>-3</sup> M). Ainsi nous aurons à partir de cette équation les relations suivantes :

$$2 \times [I_2] \times V(I_2) = [Fe^{3+}]V(Fe^{3+}) = [S_2O_3^{2-}] \times V(S_2O_3^{2-})$$

On obtient:

$$[Fe^{3+}] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V(S_2O_3^{2-})}{V(Fe^{3+})} \dots\dots\dots(7)$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{10^{-2} \times 0,75}{10} = 7,5 \cdot 10^{-4}$$

$$[Fe^{3+}] = 7,50 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Où, [Fe<sup>3+</sup>] représentent respectivement les concentrations des ions Fe<sup>3+</sup>.

V(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) représente le volume de la solution de sodium thiosulfate versé à l'équivalence (mL).

V (Fe<sup>3+</sup>) est le volume de la solution du complexe pipeté pour le titrage (5 mL).

V représentent les volumes de la solution mère du complexe (50 mL).

M (Fe<sup>3+</sup>) représente la masse molaire du cuivre (55,85 g. mol<sup>-1</sup>)

La masse de l'ion Fe<sup>3+</sup> dans 50 mL de solution de complexe préparée est donnée par la relation (15).

$$\begin{aligned} m(Fe^{3+}) &= [Fe^{3+}] \times V \times M(Fe^{3+}) \dots\dots\dots(8) \\ &= (7,500 \cdot 10^{-4}) \times (50 \cdot 10^{-3}) \times (55,85) \\ &= (2,094 \cdot 10^{-3})g \end{aligned}$$

Le pourcentage de fer dans le complexe est donné par la relation (18) où m représente la masse d'échantillon de complexe ayant permis la préparation des 50 mL de solution.

$$\begin{aligned} \%Fe^{3+} &= \frac{m(Fe^{3+})}{m} \times 100 \dots\dots\dots(9) \\ &= \frac{2,094 \cdot 10^{-3}}{0,01} \times 100 \end{aligned}$$

$$\%Fe^{3+} = 20,94\%$$

### % théorique

$$\%Fe^{3+} = \frac{2 \times 55,85}{531,9} \times 100$$

$$\%Fe^{3+} = 21,03\%$$

### ✚ Mesure de la conductivité

La conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique.

La conductance molaire  $\Lambda_m$  se calcule à partir de la conductivité mesurée au moyen de la formule suivante :

$$\Lambda_m = \frac{1000 \kappa}{c} \dots\dots\dots(10)$$

$$\text{Avec } \kappa = G \cdot K$$

Où,

K = conductivité (S/cm)

G = conductance (S), avec  $G = 1/R$

K = constante de cellule ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\Lambda_m$  = conductance molaire en  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

C = concentration de la solution en mol /L

### ✚ Cas du complexe de Co(II)

On a obtenu :  $\kappa = 350 \mu\text{S}/\text{cm}$  ;

$$C_{\text{Co}} = \frac{0,25}{337,34 \times 10 \times 10^{-3}}$$

$$C_{\text{Co}} = 7,41092 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times (350 \cdot 10^{-6})}{(7,41092 \cdot 10^{-2})} = 4,722 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m = 4,722 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

### ✚ Cas du complexe d'Ag(I)

$$C_{\text{Ag}} = \frac{0,25}{426 \times 10 \times 10^{-3}}$$

$$C_{\text{Ag}} = 5,8685 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times (350 \cdot 10^{-6})}{(5,943 \cdot 10^{-2})} = 5,96 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m = 5,96 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

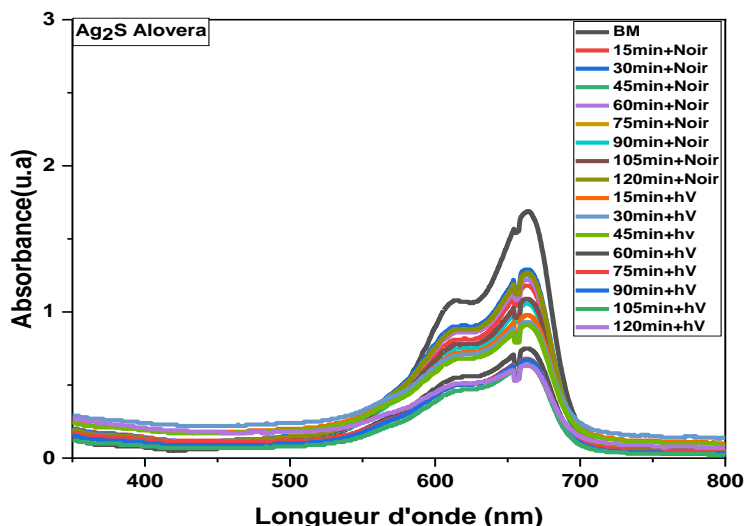
### ✚ Cas du complexe de Fe(III)

$$C_{\text{Fe(III)}} = \frac{0,25}{531,90 \times 10 \times 10^{-3}}$$

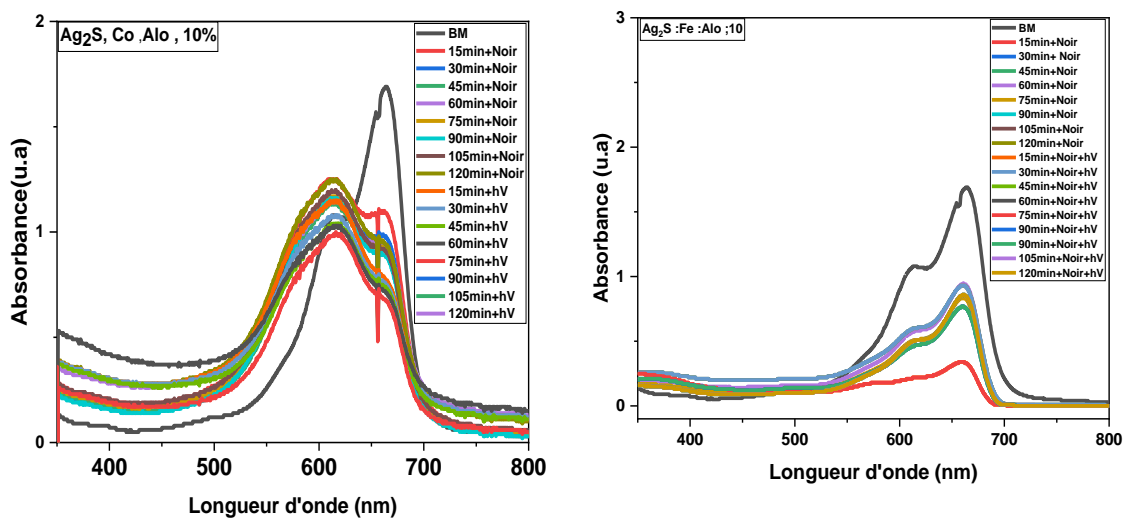
$$C_{\text{Fe(III)}} = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times (350 \cdot 10^{-6})}{(4,7 \cdot 10^{-2})} = 7,44 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

**ANNEXE 3 : Spectre d'absorption UV-visible de la photodégradation du bleu de méthylène en utilisant les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10 % au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> dans le jus d'Alovera à 120 min d'irradiation**

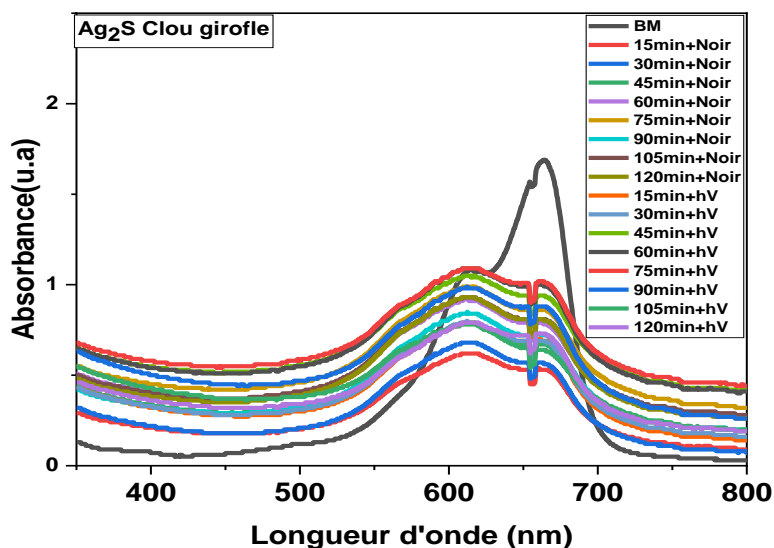


**Figure 42:** Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées dans le jus d'Alovera.

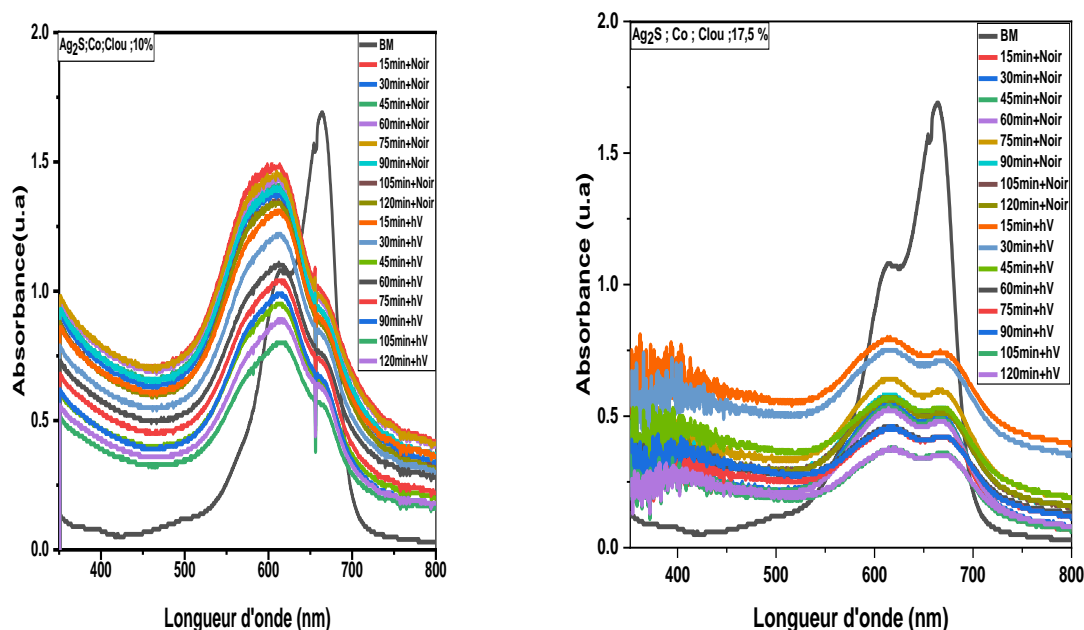


**Figure 43:** Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> dans le jus d'Alovera.

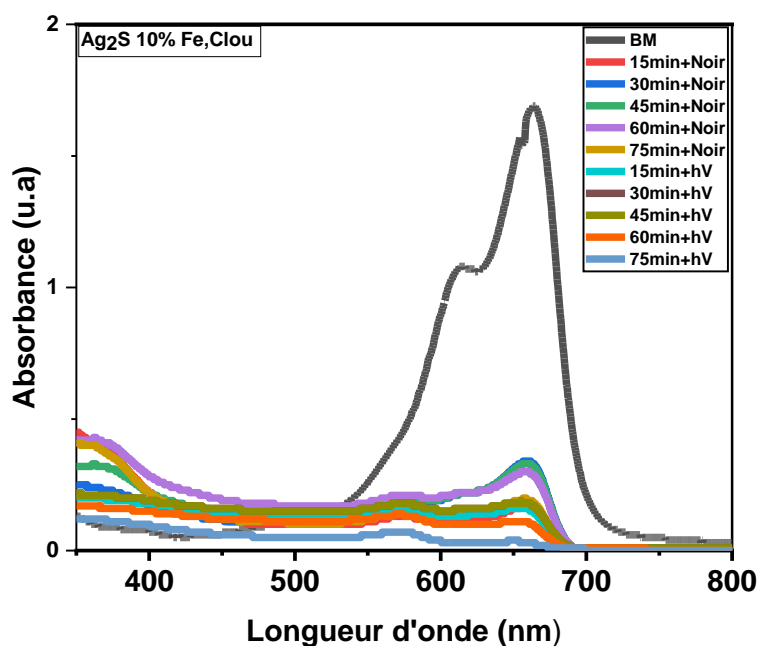
**ANNEXE 4 : Spectre d'absorption UV-visible de la photodégradation du bleu de méthylène en utilisant les nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées et dopées à 10% et à 17,5% au Co<sup>2+</sup> et au Fe<sup>3+</sup> dans le jus de Clou de Girofle à 75 et 120 min d'irradiation**



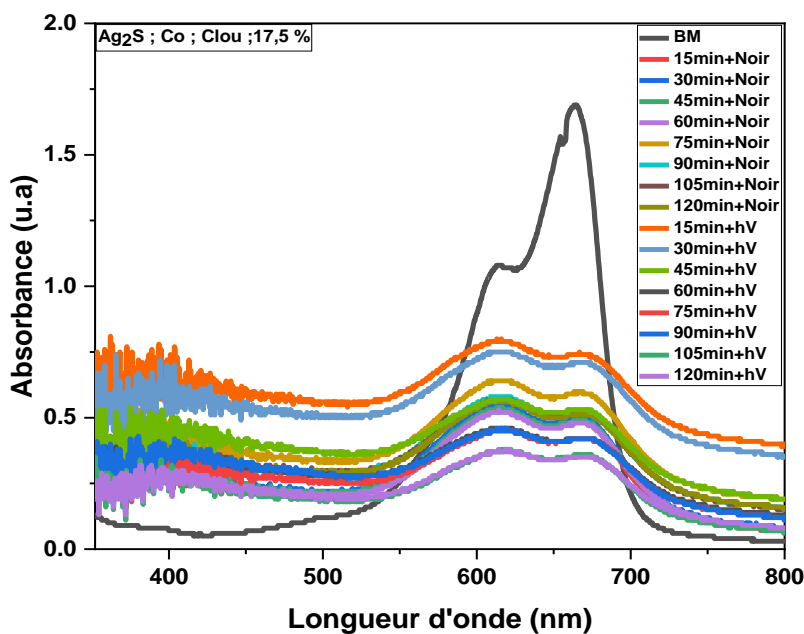
**Figure 44:** Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S non dopées dans le jus de Clou de Girofle.



**Figure 45:** Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de Ag<sub>2</sub>S dopées à 10% (a) et à 17,5 % (b) au Co<sup>2+</sup> dans le jus de Clou de Girofle.



**Figure 46:** Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 10% au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus de Clou de Girofle.



**47:** Spectre UV visible de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dopées à 17,5% au  $\text{Fe}^{3+}$  dans le jus de Clou de Girofle.