

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I



FACULTE DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

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

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de Zinc sulfure dopées au Cobalt et au Nickel : Application photocatalytique

Mémoire présenté et soutenu en vue de l'obtention du diplôme de Master en
Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Par :

FOTIO NOUMESSI Aquilas

Matricule : 16J2751

Licencié en chimie (UYI)

Sous la direction de :

NDIFON Peter TEKE

Professeur



Année 2024

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I



FACULTE DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

**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

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de Zinc sulfure dopées au Cobalt et au Nickel : Application photocatalytique

Mémoire présenté et soutenu en vue de l'obtention du diplôme de Master en
Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Par :

FOTIO NOUMESSI Aquilas

Matricule : 16J2751

Licencié en chimie (UYI)

Sous la direction de :

NDIFON Peter TEKE

Professeur

Année 2024

DEDICACE

Je dédie très affectueusement ce travail à mes parents :

Mr NOUMESSI Anatole

&

Mme TCHOUMELOU Regine, epse Noumessi

REMERCIEMENTS

J'adresse ma profonde reconnaissance :

Au Dieu tout puissant pour m'avoir accompagné tout au long de mes études.

Je tiens particulièrement à exprimer mes vifs remerciements :

- ❖ Au Chef de Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, le Pr. NDI JULIUS NSAMI pour sa disponibilité.
- ❖ Au Pr. NDIFON Peter TEKE, Chef de laboratoire 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 et pour avoir accepté encadrer ce mémoire, pour ses encouragements permanents, sa rigueur scientifique, sa disponibilité, sa confiance et surtout son aide précieuse tout au long de ce travail.
- ❖ Au Pr. PABOUDAM GBAMBIE Awawou, Maître de Conférences à l'Université de Yaoundé I, pour ses conseils et sa disponibilité.
- ❖ Au Pr. NYAMEN DYORISSE Linda Maître de Conférences à l'Université de Yaoundé I, pour ses encouragements et sa disponibilité.
- ❖ Aux enseignants du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I en particulier : Pr. AGWARA ONDOH Moïse, Pr. NENWA Justin, Pr. LAMINSI Samuel, Dr. NCHIMI NONO Katia pour leurs enseignements et leurs encadrements.
- ❖ Aux membres du jury qui ont bien voulu examiner ce travail.
- ❖ A Dr. YEPSEU Adrien pour sa disponibilité, son aide et ces conseils pratiques.
- ❖ A mes aînés du laboratoire : Dr. NGOUNOUE Francis, Dr. FEUDJIO Chimaine, Dr. NGOUDJOU Line, NJIKE René, FANDO Idriss, TATSAHA Bertille, KUATE Jocelyn, KOUAM Pamela, FONYE Gildas, NYA Florette pour leur chaleureux accueil, leur disponibilité, leur aide et leurs conseils pratiques dans l'élaboration de ce travail.
- ❖ A tous mes camarades de promotion et de laboratoire en particulier : NGOUMBE Aoudou, BOGNE Yves, NGO KOMA Hélène, Bella marie, KOUADJI Charles pour la solidarité et les échanges fructueux tout au long de notre formation.
- ❖ A mes frères et sœurs pour leur encouragement, leur affection et leur soutien financier, logistique et moral.
- ❖ A mes amis pour leur soutien moral.

A tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail qu'ils reçoivent l'expression de ma profonde gratitude.

Table de matières

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS.....	ii
LISTE DES ABREVIATIONS	vi
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
RESUME	x
ABSTRACT.....	xi
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE	4
I-1 Nanomatériaux semi-conducteurs	4
I-2 Classifications des nanomatériaux	4
I-2-1 Classification sur la base de leurs dimensions.....	5
I-2-2 Classification sur la base de leurs origines	5
I-2-3 Classification sur la base de leur structure.....	5
I-3 Propriétés des nanomatériaux.....	6
I-4 Méthodes de synthèse des nanomatériaux de métaux sulfures	10
I-4-1 Méthodes descendantes ou approche physique (Top-down)	10
I-4-2 Méthode ascendante ou approche chimique (Bottom-up)	11
I-4-2-1 Méthode colloïdale	11
I-4-2-2 Méthodes solvothermiques/Hydrothermiques	12
I-4-2-3 Méthode par chauffage	12
I-4-2-4 Méthode de synthèse verte	13
I-4-2-5 Méthode par thermolyse utilisant les précurseurs à source unique	13
I-5 Les précurseurs à source uniques	14
I-5-1 Dithiocarbamates	14
I-5-2 Aniline.....	15

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de Zinc sulfure dopées au Cobalt et au Nickel : Application photocatalytique

I-5-3 Disulfure de carbone (CS ₂)	16
I-6 Complexes métalliques de dithiocarbamates comme précurseur à source unique pour la préparation des nanoparticules de métaux sulfures.	16
I-7 Nanoparticules de métaux sulfure	18
I-7-1 Nanoparticules de ZnS	18
I-7-2 Nanoparticules de ZnS Comme photocatalyseur	18
I-8 Dopage du ZnS	19
I-9 Photocatalyse hétérogène	20
I-10 Modèle de polluant (Blue de méthylène)	21
I-11 Problématique	22
I-12 But et Objectif	22
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	24
II-1 Produits chimiques	24
II- 2 Synthèse des précurseurs	24
II-2-1 Synthèse du ligand dithiocarbamate (L)	24
II-2-2 Synthèse des complexes de Zn (II), Co (II), Ni (II) avec le ligand (L)	24
II-3 Caractérisation des composés (Ligand, complexes de Zn (II), Co (II), et Ni (II))	25
II-3-1 Point de fusion	25
II-3-2 Test de solubilité	25
II- 3-3 Spectroscopie infrarouge (IR)	25
II- 3-4 Spectroscopie UV-visible	26
II-4 Analyse quantitative : détermination de la teneur en ion métallique	26
II-4-1 Préparation des solutions	26
II-4-2 Indicateurs colorés	26
II- 4-3 Dosage des ions métalliques	27
II- 5 Mesure de la conductivité	28
II-6 Synthèse des nanoparticules	28

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de Zinc sulfure dopées au Cobalt et au Nickel : Application photocatalytique

II- 7 CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE ZnS SYNTHETISEES	31
II- 7-1 La spectroscopie UV-visible.....	31
II-7-2 La Photoluminescence (PL).....	31
II-7-3 Diffractométrie aux rayons X	31
II-8 EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE	32
II-8-1 Préparation de la solution aqueuse du bleu de méthylène (BM)	32
II-8-2 Evaluation des propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnS	32
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	33
III-1 Caractérisation des précurseurs synthétisés.....	33
III-1-1 Propriétés physiques du ligand et des Complexes	33
III-2 Test de solubilité	34
III-3 Spectroscopie infrarouge (IR)	35
III-3-1 Spectroscopie du ligand (L)	35
III-3-2 Spectre infrarouge des complexes de dithiocarbamates synthétisés.	36
III-4 Spectre UV-Visible des complexes de Co (II) et Ni (II).....	38
III-6 Détermination de la conductivité molaire	41
III-7 Proposition des structures	42
III-8 Diffraction aux rayons X sur poudre des nanoparticules obtenues	43
III-9 Propriétés optiques des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) et au Ni (II)	47
III-13 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) et au Ni (II)	59
CONCLUSION GENERALE.....	70
REFERENCES	71
Annexe 1	82
Annexe 2	83
Annexe 3	85

LISTE DES ABREVIATIONS

L : Sodium phenylcarbomodithioate

Zn (II) : Complexe de Zinc

Co (II) : Complexe de cobalt

Ni (II) : Complexe de nickel

NPs : Nanoparticules

ZnS-HO : Zinc sulfure synthétisé dans l'huile d'olive

ZnS-Co-5%-HO : Zinc sulfure dopé au Cobalt à 5% synthétisé dans l'huile d'olive

ZnS-Co-10%-HO : Zinc sulfure dopé au Cobalt à 10% synthétisé dans l'huile d'olive

ZnS-Co-20%-HO : Zinc sulfure dopé au Cobalt à 20% synthétisé dans l'huile d'olive

ZnS-Ni-5%-HO : Zinc sulfure dopé au Nickel à 5% synthétisé dans l'huile d'olive

ZnS-Ni-10%-HO : Zinc sulfure dopé au Nickel à 10% synthétisé dans l'huile d'olive

ZnS-Ni-20%-HO : Zinc sulfure dopé au Nickel à 20% synthétisé dans l'huile d'olive

ZnS-HR : Zinc sulfure synthétisé dans l'huile de ricin

ZnS-Co-5%-HR : Zinc sulfure dopé au Cobalt à 5% synthétisé dans l'huile de ricin

ZnS-Co-10%-HR : Zinc sulfure dopé au Cobalt à 10% synthétisé dans l'huile de ricin

ZnS-Co-20%-HR : Zinc sulfure dopé au Cobalt à 20% synthétisé dans l'huile de ricin

ZnS-Ni-5%-HR : Zinc sulfure dopé au Nickel à 5% synthétisé dans l'huile de ricin

ZnS-Ni-10%-HR : Zinc sulfure dopé au Nickel à 10% synthétisé dans l'huile de ricin

ZnS-Ni-20%-HR : Zinc sulfure dopé au Nickel à 20% synthétisé dans l'huile de ricin

BM : Bleu de Méthylène

TCML : Transfert de Charge entre le Métal et le Ligand

PL : photoluminescence

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Classification des nanomatériaux selon leurs dimensions	5
Figure 2: Rapport surface/volume.	7
Figure 3: Effet du confinement quantique de taille	8
Figure 4: Approches d'élaborations des nanomatériaux.....	11
Figure 5: principe de la méthode colloïdale	12
Figure 6: Equation de synthèse des dithiocarbamates	15
Figure 7: Aniline.....	15
Figure 8: Structures cristallines des complexes de diaryle-dithiocarbamate de cuivre (II)....	17
Figure 9: Structure du complexe de Zn (II)	17
Figure 10: Processus photocatalytique hétérogène	21
Figure 11: Structure du Blue de méthylène (MB).....	22
Figure 12: Protocole de synthèse des nanoparticules par thermolyse.....	29
Figure 13: Equation de synthèse de l'aniline dithiocarbamate (L)	33
Figure 14: Equation de synthèse des complexes.....	33
Figure 15: Spectre IR du ligand aniline dithiocarbamate	36
Figure 16: Spectres infrarouges des complexes superposés à celui du ligand (L)	37
Figure 17: Spectre UV-Visible des complexes de Co (II) et Ni (II)	Erreur ! Signet non défini.
Figure 18: Structures proposées des complexes de Co (II), Ni (II) et Zn (II)	43
Figure 19: Diffractogrammes des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) à 5%, 10% et 20% préparées dans l'huile d'olive (HO).....	44
Figure 20: Diffractogrammes des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à 5%, 10% et 20% préparées dans l'huile d'olive (HO).....	45
Figure 21: Diffractogrammes des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées aux Ni (II) à 5%, 10% et 20% préparées dans l'huile de ricin (HR)	46
Figure 22: Diffractogrammes des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à 5%, 10% et 20% préparées dans l'huile de ricin (HR)	47
Figure 23: Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de τ_{auc} des NPs de : a) ZnS simples ; b) ZnS dopées au Ni (II) à 5% ; c) ZnS dopées au Ni (II) à 10% ; e) ZnS dopées au Co (II) à 5% ; f) ZnS dopées au Co (II) à 10% préparées dans l'huile d'olive	49
Figure 24: Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de τ_{auc} des nanoparticules de : a) ZnS simples ; b) ZnS dopées au Ni (II) à 5% ; c) ZnS dopées au Ni (II) à 10%; e) ZnS dopées au Co (II) à 5%; f) ZnS dopées au Co (II) à 10% préparées dans l'huile de ricin	52

Figure 25: Spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à 5%,10% et 20% synthétisées dans l'huile de ricin (HR).....	55
Figure 26: Spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) à 5%,10% et 20% synthétisées dans l'huile de ricin.....	56
Figure 27: Spectres photoluminescents des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à 5%,10% et 20% synthétisées dans l'huile d'olive	57
Figure 28: Spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) à 5%,10% et 20% synthétisées dans l'huile d'olive	58
Figure 29: Courbes de dégradation du BM sous irradiation UV par les NPs de ZnS dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR).....	60
Figure 30: Courbes de dégradation du BM sous irradiation UV par les NPs de ZnS dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR)	63
Figure 31: Courbes de dégradation du BM sous irradiation UV par les NPs de ZnS non dopées et dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive (HO)	65
Figure 32: Courbes de dégradation du BM sous irradiation UV par les NPs de ZnS dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive (HO).....	68
Figure 33: Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de tauc des nanoparticules de : d)ZnS dopées au Ni (II) à 20% préparées dans l'huile d'olive ; g) ZnS dopées au Co (II) à 20% préparées dans l'huile d'olive.....	82
Figure 34: Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de tauc des nanoparticules de : d) ZnS dopées au Ni (II) à 20% préparées dans l'huile de ricin ; g) ZnS dopées au Co (II) à 20% préparées dans l'huile de ricin	82
Figure 35 : Spectre UV-Visible des Nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin.....	85
Figure 36 : Spectre UV-Visible des Nanoparticules de ZnS dopées Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin.	86
Figure 37 : Spectre UV-Visible des Nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive.....	87
Figure 38 : Spectre UV-Visible des Nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive.	87

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Liste des réactifs utilisés.....	24
Tableau II: Paramètres de synthèse des nanoparticules de ZnS obtenus.....	30
Tableau III: Quelques propriétés physiques du ligand et des complexes	34
Tableau IV: Test de solubilité du ligand et les complexes dans quelques solvants organiques	35
Tableau V: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des composés	38
Tableau VI: Assignations des spectres électroniques des complexes de Co(II) et de Ni(II)..	39
Tableau VII: Teneur des ions métalliques dans les complexes	40
Tableau VIII: Conductance molaire dans les complexes	42
Tableau IX: Valeurs comparatives des écarts énergétiques des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) et au Co (II) préparées dans l'huile d'olive	50
Tableau X: Valeurs des écarts énergétiques (E_g) des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) et au Co (II) synthétisées dans l'huile de ricin	53
Tableau XI: Pourcentage de dégradation des nanoparticules de ZnS simples et dopées au Co (II) synthétisées en utilisant l'huile de ricin en fonction du temps de réaction	61
Tableau XII: Pourcentage de dégradation des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) synthétisées dans l'huile de ricin en fonction du temps d'irradiation UV	64
Tableau XIII: Pourcentage de dégradation des nanoparticules de ZnS simples et ZnS dopées au Co (II) synthétisées dans l'huile d'olive en fonction du temps de réaction	66
Tableau XIV: Pourcentage de dégradation des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) synthétisées en utilisant l'huile d'olive en fonction du temps de réaction	69
Tableau XV: Taille des NPs de ZnS simples et dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive	83
Tableau XVI: Taille des NPs de ZnS dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive.....	83
Tableau XVII: Taille des NPs de ZnS simples et dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR)	84
Tableau XVIII: Taille des NPs de ZnS dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR)	84

RESUME

Les complexes de Zn (II), Co (II) et de Ni (II) avec le ligand aniline dithiocarbamate (Sodium phenylcarbomodithioate) ont été synthétisés dans le méthanol pour les complexes de Co (II), Ni (II) et dans le mélange méthanol/eau pour le complexe de Zn (II) suivant les proportions 1 :2 (M-L) avec des rendements variants entre 25,4-74,0. Ces complexes ont été caractérisés par quelques méthodes physicochimiques et spectroscopiques. La mesure du point de fusion a montré que le ligand fond à une température de 181°C différente de ceux des complexes synthétisés (Zn (II) (160°C), Co (II) (220°C) et Ni (II) (>300°C (température limite du thermomètre utilisé)), preuve qu'il y a eu réaction entre les précurseurs utilisés. Les résultats du test de solubilité ont montré que, le complexe de Co (II) est soluble dans l'acétone, le THF et le méthanol tandis que, les complexes de Zn (II) et Ni (II) sont peu solubles dans ces solvants. L'analyse IR a confirmé la formation de l'aniline dithiocarbamate et l'existence d'une coordination entre le métal central et les atomes S donneurs du ligand. La mesure de la conductance molaire indique que les complexes synthétisés sont tous moléculaires en solution. Au regard des analyses effectuées, associées à la spectroscopie UV-Visible et sur la base de la littérature, les structures tétraédriques ont été proposées.

Ces différents complexes ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation des NPs de ZnS non dopées et dopées par thermolyse en faisant varier les paramètres de réaction tels que : la nature de l'agent stabilisant (l'huile d'olive et l'huile de ricin), le type de dopant (Co (II), Ni (II)) et le pourcentage de dopage (5%, 10% et 20%). L'analyse UV-Visible des NPs de ZnS non dopées et dopées a montré un Red-shift dans leurs bandes d'absorption. L'analyse DRX sur poudre a révélé une phase cubique pour les NPs de ZnS non dopées et dopées préparées dans l'huile d'olive ou l'huile de ricin. La taille des NPs calculée à partir de l'équation de Debye Scherrer a donné des valeurs comprises entre 12,00 nm-56,60 nm pour les NPs de ZnS non dopées et dopées au Co (II), ou Ni (II). L'analyse de photoluminescence a révélé la présence des défauts et des phénomènes de recombinaison au sein des NPs. La variation des paramètres de réaction a eu un effet sur l'énergie de la bande interdite, la cristallinité et la taille, des NPs dopées et non dopées.

Les propriétés photocatalytiques des NPs de ZnS non dopées et dopées ont été évaluées sur la dégradation d'un effluent synthétique contenant le bleu de méthylène. Ces résultats ont montré que, tous les NPs de ZnS non dopées et dopées synthétisées dans différents agents stabilisants possèdent des propriétés photocatalytiques avec des pourcentages de dégradation comprises entre 22,22% - 78,33% après 90 min d'irradiation UV. La variation des pourcentages de dégradation montre que les paramètres de réaction ont une influence sur les propriétés photocatalytiques des NPs de ZnS synthétisées.

Mots clés : complexes de dithiocarbamate, nanoparticules, dopage, propriétés photocatalytiques.

ABSTRACT

Zn (II), Co (II) and Ni (II) complexes were synthesized using aniline dithiocarbamate (sodium phenylcarbomodithioate) as ligand. Co (II) and Ni (II) complexes were synthesized in methanol while the Zn (II) complex was synthesized in methanol/water mixture in a ratio 1:2 (M-L), with yields ranging from 25.4-74.0. These complexes were characterized by known physicochemical and spectroscopic methods. Melting point measurements showed that the ligand melted at a temperature of 181°C different from those of the synthesized complexes (Zn(II) (160°C), Co(II) (220°C) and Ni(II) (>300°C (temperature limit of apparatus))), indicating that new compounds have been formed. The results of the solubility test showed that the Co (II) complex was soluble in acetone, THF and methanol, while the Zn (II) and Ni (II) complexes were sparingly soluble in these solvents. IR analysis confirmed the formation of aniline dithiocarbamate and the existence of coordination bond between the central metal and the donor S atoms of the ligand. Molar conductance measurements indicate that the complexes synthesized are all molecular in nature. On the basis of these analyses, combined with UV-Visible spectroscopy and the literature, tetrahedral structures were proposed.

These different complexes were used as precursors for the preparation of undoped and thermolysed-doped ZnS NPs by varying reaction parameters such as: the nature of the stabilizing agent (olive oil and castor oil), the type of dopant (Co (II), Ni (II)) and the percentage of doping (5%, 10% and 20%). UV-Visible analysis of undoped and doped ZnS NPs showed a red-shift in their absorption bands. Powder XRD analysis revealed a cubic phase for undoped and doped ZnS NPs prepared in olive oil or castor oil. NP size calculated from the Debye Scherrer equation gave values between 12.00-56.60 nm for undoped and Co (II) or Ni (II)-doped ZnS NPs. Photoluminescence analysis revealed the presence of defects and recombination phenomena within the NPs. Varying reaction parameters affected the energy bandgap, crystallinity and size of doped and undoped NPs.

The photocatalytic properties of undoped and doped ZnS NPs were evaluated by the degradation of a synthetic effluent of methylene blue. The results obtained showed that, all undoped and doped ZnS NPs synthesized with the different capping agents are photocatalytic active with degradation percentages ranging from 22.22% - 78.33% after 90 min of UV irradiation. The variation in the reaction parameters of synthesis of the doped and undoped ZnS NPs had an influence on the photocatalytic properties of the nanoparticles.

Key words: dithiocarbamate complexes, nanoparticles, doping, photocatalytic properties.

INTRODUCTION GENERALE

L'un des défis les plus importants auquel la communauté mondiale est confrontée est l'approvisionnement en eau potable, fiable et rentable. La pollution des eaux par les colorants toxiques, cancérigènes constitue un danger grave pour l'Homme et son environnement [1]. A cet égard, les nanoparticules de métaux sulfures se présentent comme des matériaux de choix pour la résolution des problèmes de pollution des eaux en raison de leur grande réactivité, leurs propriétés optiques et catalytiques intéressantes qui leurs confèrent des applications potentielles notamment dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques des eaux usées, les cellules solaires et le stockage de l'énergie [2].

Parmi les applications des nanoparticules de métaux sulfures, la photocatalyse a attiré une attention particulière car elle s'est avérée être une méthode simple, peu coûteuse, écologique et très efficace pour la dégradation des polluants organiques des eaux usées [1,2]. Parmi les nanoparticules de métaux sulfures, les nanoparticules de ZnS ont un intérêt particulier en raison de son efficacité de dégradation élevée des colorants organiques, sa non toxicité et de sa stabilité chimique [3, 4]. Le ZnS est particulièrement important en raison de ses propriétés optiques et électroniques qui peuvent être adaptées en contrôlant leur taille et forme. Cependant, son taux de recombinaison des porteurs photogénérés est élevé et sa large bande interdite (environ 3,68 eV) limite l'utilisation de la lumière du soleil dans les applications industrielles [5, 6]. Il est donc très important de développer des photocatalyseurs efficaces et de les appliquer pour éliminer les polluants toxiques des eaux usées.

Le dopage avec les métaux de transition appropriés est l'un des moyens les plus prometteurs pour améliorer les performances photocatalytiques des nanoparticules de ZnS dans la région du visible [7]. Les métaux de transition utilisés comme dopants est une méthode appropriée pour régler les états de surface, les niveaux d'énergie et les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs dans le but d'améliorer leurs activités photocatalytiques [8]. C'est le cas de, Jayanti et al (2019) qui ont rapporté la synthèse des nanoparticules de ZnS dopées au Zr. Il en ressort que, le dopage des NPs de ZnS par le Zr a amélioré les propriétés optiques comparé au ZnS non dopé. Les nanoparticules dopées au Zr à 0,4 mol ont été utilisées comme photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène (MB) avec une efficacité de dégradation de 76,1% [9]. Ces dernières années, une gamme de différentes formes de nanoparticules de ZnS, dopées aux métaux de transition a été préparée grâce à un choix judicieux de méthodes de synthèse et au contrôle des paramètres de réaction. Cependant, ces méthodes utilisent des sources de soufre qui sont parfois toxiques et peuvent entraîner des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine [10]. Il est donc important de développer des

méthodes fiables pour obtenir des nanoparticules de ZnS de haute qualité, mono-dispersées et cristallines avec des tailles et des morphologies contrôlées. L'utilisation des précurseurs à source unique (SSP) est plus attrayante du point de vue de la synthèse car elle permet de contrôler plus précisément la taille et la forme des nanoparticules de métaux sulfure. Cette méthode s'est montrée très intéressante pour la synthèse des nanoparticules de ZnS de haute qualité, monodisperses et cristallines en raison de la liaison métal-soufre (M-S) préformée. Ce qui conduit à un matériau présentant moins de défauts et/ou une meilleure stœchiométrie, tout en évitant les précurseurs toxiques [11].

Le choix des précurseurs dans la synthèse des nanomatériaux joue aussi un rôle très important dans le contrôle de la taille, la morphologie, les propriétés optiques et photocatalytiques. Diverses classes de composés organiques notamment les xanthates, les thiourées, les thiosemicarbazones et les dithiocarbamates ont été employées comme précurseur à source unique pour la préparation des nanoparticules de ZnS [11]. Nyamen et al (2014) ont effectué la synthèse des nanoparticules de ZnS en utilisant les complexes hétérocycliques de dithiocarbamates de Zn (II) comme précurseurs à source unique [12]. Des recherches approfondies ont été menées sur les complexes métalliques de dithiocarbamate en raison de leur grande affinité avec métaux de transitions. Ceci est dû à la présence d'atomes de soufre donneurs de deux électrons qui déterminent la stabilité du complexe résultant [12,13].

Cependant, l'une des difficultés dans la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures est le contrôle de leur taille, forme et composition en faisant varier les paramètres de réaction tels que : la température de réaction, type précurseur, nature de l'agent stabilisant et le dopage [10,14,15]. Il s'avère donc nécessaire d'étudier l'effet de la variation de ces paramètres de réaction sur la taille, la forme et les propriétés optiques et photocatalytiques des nanoparticules de ZnS en utilisant les complexes de dithiocarbamates comme précurseurs.

Dans ce travail, nous rapportons l'utilisation des complexes de dithiocarbamates de Zn (II), Co (II) et Ni (II) comme précurseurs à source unique pour la préparation des nanoparticules de ZnS dopées aux Co (II), Ni (II) et l'étude de leurs propriétés photocatalytiques sur la dégradation du bleu de méthylène. L'effet, de la nature de l'agent stabilisant, le type de dopant et le pourcentage de dopage sur la taille, les propriétés optiques et photocatalytiques des nanoparticules de ZnS, dopées aux Co (II), Ni (II) seront également investigués dans ce travail. Ce travail est divisé en trois parties. Le premier chapitre présente une revue de la littérature. Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des précurseurs, des nanomatériaux et leurs applications photocatalytiques, notamment les techniques instrumentales utilisées. Enfin, le chapitre trois

présente et discute les résultats obtenus. Il sera suivi d'une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

I-1 Nanomatériaux semi-conducteurs

Ces dernières années, la préparation, la caractérisation et l'application des nanomatériaux semi-conducteurs ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés optiques et électroniques remarquablement intéressantes [16]. Grâce à ces propriétés, les nanomatériaux jouent un rôle très important dans plusieurs nouvelles technologies. Ils sont utilisés dans la fabrication des appareils tels que : les téléphones portables, les radios, les téléviseurs et les ordinateurs. L'étude des nanomatériaux semi-conducteurs occupe une place importante pour des avancées majeures dans le domaine de la science [17]. Un semi-conducteur est un matériau qui possède une conductivité électrique entre un conducteur et un isolant. Il est constitué d'une bande de valence complètement remplie d'électrons et une bande de conduction vide [18]. L'écart énergétique entre sa bande de valence et sa bande de conduction est plus grande que celui des conducteurs métalliques [17,18]. Dans un conducteur métallique, le courant est transporté par le flux d'électrons alors que dans le cas des semi-conducteurs, le courant peut être transporté soit par le flux d'électrons, soit par le flux de trous chargés positivement dans la structure électronique du matériau [19].

Les nanomatériaux sont des matériaux dont la taille ou la structure comporte au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres. Lorsque la taille des matériaux est réduite à l'échelle nanométrique (<100 nm), au moins dans une dimension, leurs propriétés changent de manière significative par rapport à celles des matériaux massifs [20]. Les nanomatériaux semi-conducteurs sont des matériaux intéressants en raison de leurs propriétés optiques et électroniques remarquables à cause de leur taille comprise entre 1-100 nm [20]. Le contrôle et la conception de nanomatériaux dotés de propriétés intéressantes (taille, morphologie, porosité, propriétés chimiques et photocatalytique) sont devenus un sujet de recherche très exploré pour des applications dans de nombreux domaines, tels que : les cellules solaires, les dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique, les diodes électroluminescentes, la technologie laser et la photocatalyse [21].

I-2 Classifications des nanomatériaux

Grâce à leurs propriétés et applications importantes, les nanomatériaux peuvent être classés en différents groupes selon plusieurs critères. Généralement, ils sont classés en fonction de leur dimension, leur origine, et leur composition [22].

I-2-1 Classification sur la base de leurs dimensions

En fonction de leur dimension, les nanomatériaux sont classés en quatre types : 0D, 1D, 2D et 3D, comme le montre la Figure 1 ci-dessous.

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 [23]. 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. C'est le cas par exemple des nanotubes, des nanotiges, nanofibres et les nanofilaments [23]. Par contre, les nanomatériaux bidimensionnels (2D) sont des matériaux dont les deux dimensions sont supérieures à 100 nm. Ils ont des formes semblables à celles d'une plaque. Comme exemple des couches minces : les nano-couches [23]. En outre, les nanomatériaux tridimensionnels (3D) sont des matériaux dont les trois dimensions sont en dehors de l'échelle nanométrique. Comme exemple, nous avons les mousses, les fibres, les tubes de carbone [23].

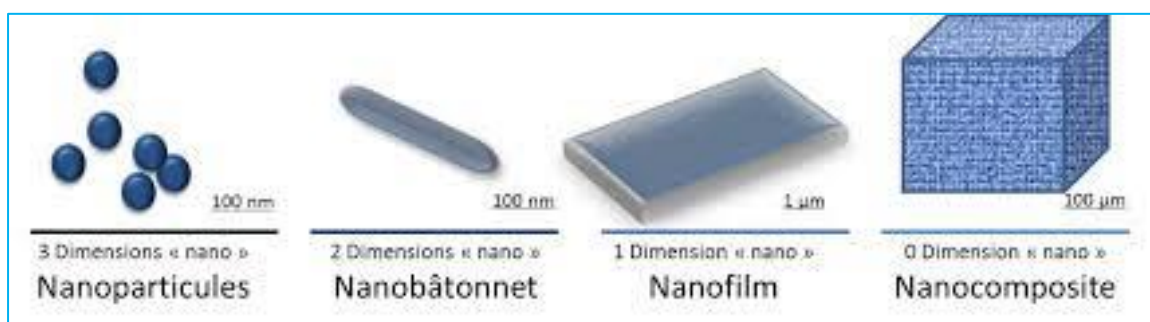


Figure 1: Classification des nanomatériaux selon leurs dimensions [24]

I-2-2 Classification sur la base de leurs origines

De nos jours, les nanomatériaux peuvent être produits accidentellement en raison des activités humaines, de manière indirecte, ou d'un produit d'efforts industriels et domestiques aboutissant à la libération involontaire des nanomatériaux dans l'environnement [25,26]. Certains existent dans le monde naturel et peuvent être trouvés partout sur la terre. D'autre part, les nanomatériaux artificiels dotés de nouvelles propriétés pourraient être synthétisés en réorganisant les atomes d'un objet. Par conséquent, les nanomatériaux peuvent être classés comme accidentels, synthétiques ou naturelles [25-27].

I-2-3 Classification sur la base de leur structure

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 [28]. Comme exemple des nanomatériaux à base de carbone nous avons : les nanotubes de carbone, le graphène, et les fullerènes [28,29]. 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 [30]. 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 [29]. 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. Les nanomatériaux composites sont utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des produits allant des pièces automobiles aux matériaux d'emballages [28,29]. 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 [23].

I-3 Propriétés des nanomatériaux

Les propriétés des nanomatériaux semi-conducteurs ont fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années. En raison des effets de taille quantique et de surface, les nanomatériaux peuvent présenter de nouvelles propriétés intéressantes comparer à ceux des matériaux massifs [31].

- **Rapport surface/volume**

Le rapport surface/volume a un effet significatif sur leurs propriétés chimiques et physiques des nanomatériaux. Les nanomatériaux ont une surface relativement plus grande comparée au matériau massif [32]. Lorsque la taille d'un matériau diminue jusqu'à l'échelle nanométrique, le rapport surface/volume augmente de manière significative, ce qui leur confère des propriétés uniques par rapport aux matériaux massifs [33]. Le rapport surface/volume joue un rôle très important, car il influence les propriétés et les applications des nanomatériaux. Leur grande surface spécifique favorise une meilleure réactivité, ce qui est bénéfique pour des applications telles que : la catalyse, la détection et l'administration de médicaments [33,34]. La Figure 2 illustre le rapport surface/volume du matériau massif.

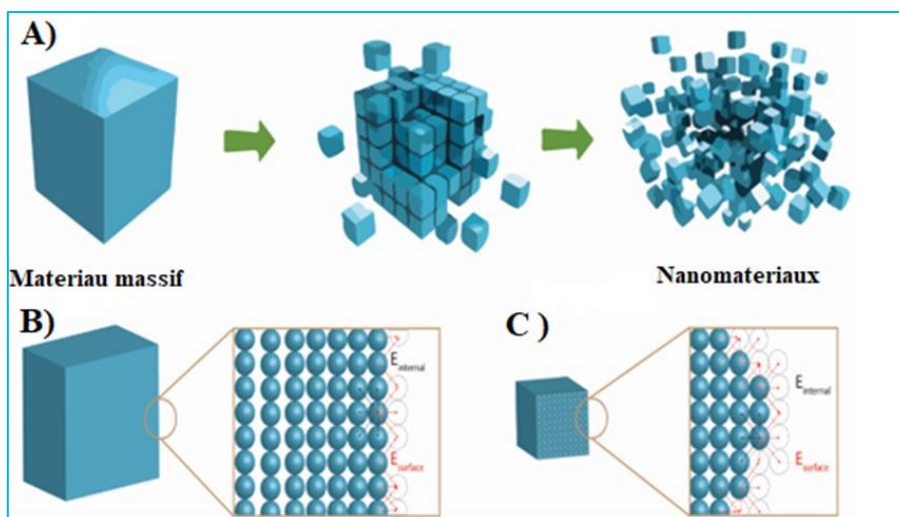


Figure 2: Rapport surface/volume [35].

- **Effet de confinement quantique de taille**

Le confinement quantique se produit lorsque la taille et la forme des nanomatériaux sont réduites de 100 à 10 nm, voire moins [33,36]. Cet effet apparaît lorsque, la taille de la particule se rapproche de la longueur d'onde de Broglie des électrons, ce qui entraîne des changements ou la discrétisation des niveaux d'énergie [33]. Ces changements sont dus à un ensemble discret de niveaux d'énergie des électrons et conduisent à un confinement de la taille. Par conséquent, les niveaux d'énergie des électrons des nanomatériaux ne resteront pas continus comme dans le cas des matériaux massifs [37]. Par ailleurs, les fonctions d'onde des électrons confinés deviennent un ensemble discret de niveaux d'énergie comme le montre la Figure 3 [38].

L'effet de confinement quantique a une influence sur les propriétés électriques, optiques et catalytiques des nanomatériaux [37,38]. Cela est dû à la particularité des nanomatériaux qui possèdent des électrons de plus haute énergie comparée au matériau massif. Selon la taille des nanoparticules, les électrons confinés ont une énergie plus élevée que les électrons des matériaux massifs. Les bandes électroniques sont divisées en niveaux d'énergie discrets, ce qui entraîne un confinement tridimensionnel des porteurs de charge [33,36]. Ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite avec la diminution de la taille des particules [33]. Lorsque, la taille des particules se réduit à l'échelle nanométrique, des propriétés telles que : le point de fusion, la fluorescence, la conductivité électrique, la perméabilité magnétique et la réactivité chimique changent en fonction de la taille de la particule [39]. La Figure 3 illustre l'effet du confinement quantique de taille [40].

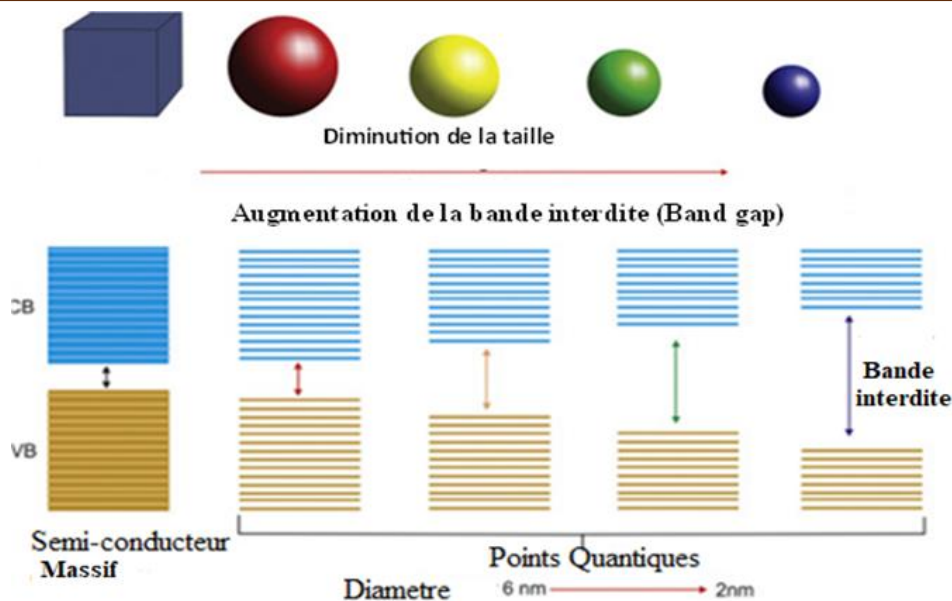


Figure 3: Effet du confinement quantique de taille [40]

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 [32,36].

- **Propriétés optiques**

Les propriétés optiques sont étroitement liées aux propriétés électriques et électroniques du matériau [41]. En effet, lorsqu'on parle de propriétés optiques, on fait généralement référence à l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière [42,44]. Ce rayon peut être réfléchi, transmis (réfracté) ou absorbé. Si on considère un spectre de fréquences plus large, une partie du spectre peut être absorbée tandis que les autres fréquences peuvent être diffusées [41]. En ce qui concerne l'absorption, il implique essentiellement l'activation d'un processus dans le matériau pour le faire passer à un état excité. Ces processus sont des excitations électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. Si l'énergie absorbée est dissipée sous forme de chaleur, on parle d'absorption dissipative [43]. Les propriétés optiques sont principalement basées sur l'absorption et la diffusion, mais seulement, ces propriétés dépendent de la structure électronique, la morphologie et la taille des nanomatériaux [44]. Les propriétés optiques telles que : l'émission et l'absorption se déroulent lorsque la transition électronique se produit entre la bande de valence et la bande de conduction. La manifestation la plus évidente de ces propriétés est l'émission de la lumière optique dans la région spectrale bleu-rouge, caractérisée par un décalage vers le bleu lorsque la taille des nanomatériaux sont plus petites [41,43]. Ainsi, les nanomatériaux absorbent et émettent de la lumière à une certaine longueur d'onde qui dépendent fortement de la taille et de la forme des particules [42-44]. Horikoshi et al en (2013)

ont découvert que, au fur et à mesure que la taille des nanomatériaux diminuait, l'émission maximale se déplaçait vers des longueurs d'onde plus courtes. Ces propriétés optiques intéressantes permettent de moduler la lumière émise et de changer la couleur des matériaux, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications telles que : dans les détecteurs optiques, les capteurs, les cellules solaires, la photocatalyse et la biomédecine [45].

- **Propriétés électroniques**

Les propriétés électroniques 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 [46]. Les propriétés électroniques des nanomatériaux concernent principalement la mobilité des porteurs de charge. Lorsque, la taille d'un matériau est réduite à l'échelle nanométrique, cela entraîne une augmentation de la bande interdite due à l'effet du confinement quantique [44]. Les propriétés électroniques des nanomatériaux peuvent être modifiées de manière significative lorsque la taille diminue et en raison des changements de structure électronique qui en résultent [42-44]. Les propriétés électroniques des nanomatériaux ne sont pas influencées seulement par la diminution de la taille des particules mais aussi, par le rapport d'aspect, le dopage, la composition chimique et la structure cristalline [42,47]. Ces propriétés électroniques pourraient conduire à de futures applications dans la fabrication des transistors, des capteurs à gaz et des piles à hautes performances [43].

- **Propriétés photoluminescentes**

La photoluminescence (PL) est un mécanisme au cours duquel les électrons photoexcités passent à un niveau d'énergie élevé. En raison de l'instabilité des niveaux d'énergie élevés, ces électrons passent généralement à un niveau d'énergie faible en émettant des photons [48]. On distingue différents processus de relaxation qui peuvent se produire. À savoir : i) un trou dans la bande de valence (BV) et un électron dans la bande de conduction (BC) peuvent se recombiner pour donner une émission UV, ii) un trou dans la bande de valence peut être piégé sur les sites vacantes et revenir dans la particule pour se recombiner avec un électron dans la bande de conduction pour donner une émission, iii) le trou et l'électron peuvent être piégé à la surface des nanocristaux et se recombiner de manière non radiative pour produire une émission non radiative [49]. Par ailleurs, le contrôle de la morphologie et la taille des nanoparticules permet d'étudier leurs propriétés photoluminescentes [48]. Periyasamy et al en (2020), ont rapporté la synthèse et l'étude des propriétés photoluminescentes des nanoparticules de SnO₂.

Les résultats ont montré que, les propriétés photoluminescentes ont été influencées par la taille des nanoparticules [50].

- **Propriétés catalytiques**

Les nanomatériaux ont des propriétés catalytiques uniques. Ils sont souvent utilisés comme catalyseurs en raison de leur structure unique, leurs propriétés électroniques et leurs grandes surfaces qui favorisent les réactions chimiques [31]. Les nanoparticules de très petites tailles et possédant un rapport surface/volume élevé, présentent une grande activité catalytique. En effet, la grande surface spécifique des nanoparticules permet d'élargir les sites de réaction et renforce l'efficacité de séparation des électrons et des trous [36]. La morphologie des nanoparticules permet également d'améliorer l'activité catalytique des nanoparticules [31,51]. Par exemple, lorsque les nanoparticules en forme de fleur sont dispersées dans une solution, ils peuvent éviter une agglomération grâce à leur architecture 3D et conserver leur rapport surface/volume élevée. Ce qui favorise une activité catalytique élevée [50]. Plus la surface du catalyseur est grande, meilleures sont ses propriétés catalytiques. La présence de nombreux atomes à la surface du catalyseur augmente considérablement l'activité catalytique des nanomatériaux [51]. Swati et al en (2021) ont rapporté la biosynthèse des nanoparticules d'Ag et ont montré que, ces nanoparticules avaient un potentiel catalytique efficace pour la réduction du colorant vert Malachite en raison d'une surface élevée [52].

I-4 Méthodes de synthèse des nanomatériaux de métaux sulfures

Les nanomatériaux de métaux sulfures peuvent être synthétisés selon deux approches : l'approche top-down (descendante ou physique) et l'approche Bottom-up (ascendante ou chimique) [53].

I-4-1 Méthodes descendantes ou approche physique (Top-down)

L'approche descendante implique la décomposition du matériau massif en structures ou particules nanométriques. Cette approche est plus simple et dépend de la fragmentation du matériau massif, et de la miniaturisation des processus de fabrication afin de produire les nanomatériaux souhaités avec les propriétés appropriées [54]. Cependant, l'inconvénient de cette approche est l'imperfection de la surface des nanomatériaux. Par exemple, les nano-fils fabriqués par lithographie ne sont pas lisses et peuvent contenir beaucoup d'impuretés et des défauts structuraux à la surface [53]. L'approche descendante regroupe plusieurs méthodes parmi lesquelles on peut citer le traitement mécano-chimique, l'ablation au laser, la pulvérisation cathodique et la décomposition thermique [53,54].

I-4-2 Méthode ascendante ou approche chimique (Bottom-up)

L'approche ascendante fait référence à la construction d'un nanomatériau à partir d'un assemblage d'atomes par atome, molécules par molécule. Contrairement à l'approche physique, l'approche chimique a l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, car elle est moins coûteuse et plus adaptable à l'environnement [55]. Elle est utilisée pour obtenir diverses formes de nanoparticules. Elle regroupe une variété de méthodes de synthèses à savoir : la méthode colloïdale, la méthode par injection à chaud, la méthode sol-gel, méthode solvothermique/hydrothermique, la méthode de synthèse verte, la méthode par chauffage et la méthode par thermolyse utilisant les précurseurs à source unique [56]. La Figure 4 illustre les deux approches de préparation des nanomatériaux.

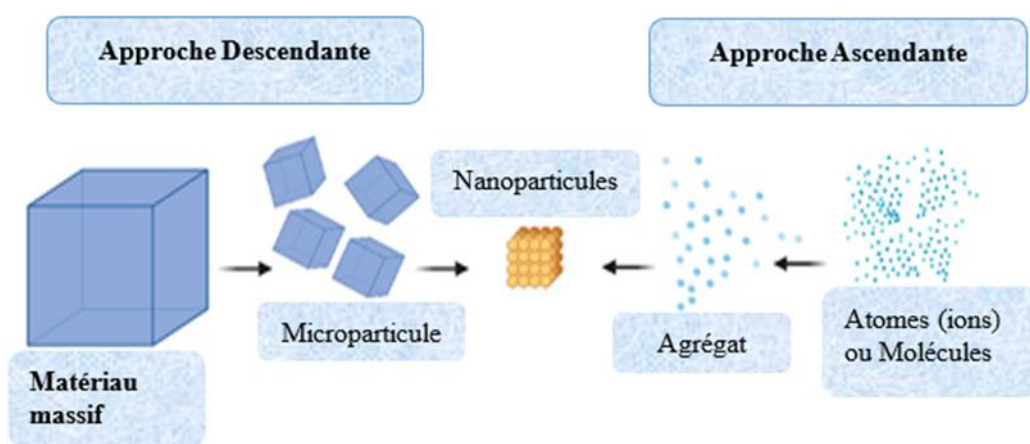


Figure 4: Approches d'élaborations des nanomatériaux [53].

I-4-2-1 Méthode colloïdale

La production des nanoparticules colloïdales dépend à la fois du matériau cible et de l'environnement du liquide. En effet, dans la procédure générale, un précurseur de sel métallique est réduit en solution par un réducteur qui fournit des électrons au métal [57]. Le réducteur peut parfois jouer plusieurs rôles, comme celui d'agent stabilisant, de stabilisateur colloïdal ou de solvant. Le choix minutieux du réducteur est essentiel, car ses propriétés physicochimiques influencent la cinétique de réduction et le résultat ultérieur de la synthèse des nanoparticules. De façon plus explicite, la théorie de LaMer (1950) est la théorie prédominante qui explique la formation des nanoparticules en solution [58]. De ce fait, la synthèse des nanoparticules se déroule en deux étapes distinctes à savoir, la nucléation et la croissance. Dans la première étape, le précurseur métallique est rapidement réduit, et lorsque la concentration en atomes métalliques atteint une concentration critique, le point de nucléation par éclatement, de nombreux noyaux métalliques se forment en abondance. Ensuite, les particules continuent de croître par coalescence des noyaux, suivie d'une croissance lente par

diffusion [59]. Un contrôle précis de la taille et de la forme des nanoparticules peut être obtenu en ajustant finement les étapes de nucléation et de croissance soit par un réglage thermodynamique (température de réaction, potentiels de réduction), ou par un contrôle cinétique (concentration des réactifs, vitesse de la réaction, solubilité) [60]. Cette méthode présente plusieurs avantages comparés à d'autres méthodes de synthèse. Elle est facile et moins chère. Cependant les principaux inconvénients de cette méthode sont que, les agents stabilisants diminuent la performance catalytique des nanoparticules. Aussi, la dispersion uniforme des nanoparticules est difficile si tous les paramètres de synthèse n'ont pas été optimisés. [59,60]. La Figure 5 présente le principe de la méthode colloïdale.

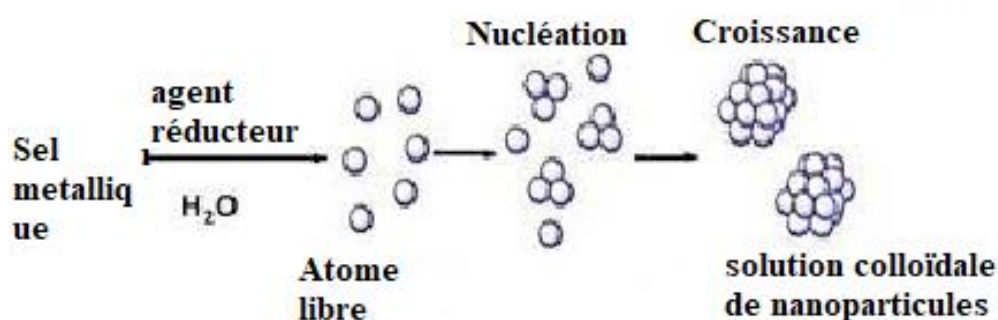


Figure 5: principe de la méthode colloïdale [60]

I-4-2-2 Méthodes solvothermiques/Hydrothermiques

Depuis plusieurs années, les méthodes solvothermique/Hydrothermique sont l'une des méthodes chimiques très utilisées pour la synthèse des nanoparticules de petites dimensions. Elles mettent en jeu des réactions chimiques dans l'eau (hydrothermique) ou un solvant organique (solvothermique) dans un autoclave à température élevée et sous pression élevée. Plusieurs chercheurs ont donc utilisé cette méthode pour la synthèse contrôlée des nanoparticules [61,62]. Cette méthode s'est avérée être plus avantageuse pour le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules comparée à d'autres méthodes. Bien que ce soit une méthode ayant beaucoup d'avantage, elle possède quelques inconvénients comme par exemple un faible rendement, implique des températures et pressions élevées. [61,63,64].

I-4-2-3 Méthode par chauffage

La méthode de chauffage est une approche sans injection qui consiste à chauffer régulièrement les précurseurs en présence ou non d'un solvant [65]. Elle est généralement considérée comme une approche efficace pour la préparation des nanomatériaux, car elle permet de les préparer dans un ballon sans étape d'injection [54]. La majorité des méthodes de synthèse par chauffage donne lieu à une distribution polydispersée de la taille des particules,

car les étapes de nucléation sont étalées sur une période de temps appréciable. Dans une stratégie similaire à l'approche d'injection à chaud, la clé est d'employer un processus de nucléation homogène grâce à l'utilisation de précurseurs qui ne sont hautement réactifs que lorsqu'ils atteignent une certaine température [65]. En général, les précurseurs doivent présenter une réactivité très faible, en dessous de la température souhaitée pour permettre la prédominance de la croissance dans les nanocristaux cibles [63].

I-4-2-4 Méthode de synthèse verte

La synthèse verte de nanoparticules peut être définie comme un ensemble de techniques utilisant des réactifs non chimiques ou des méthodes non dangereuses pour la production de nanoparticules [66]. Cette méthode vise principalement à réduire la toxicité environnementale et les risques liés à la santé. Dans la synthèse verte des nanoparticules, la réduction des espèces ioniques présents est généralement réalisée par des composés d'origine biologique dérivés d'un type souhaité de plante ou d'organisme [53]. Cette méthode présente plusieurs avantages qui font sa particularité à savoir : procédé simple à réaliser, peu coûteuse, respect de l'environnement, utilise des réactifs non toxiques. Bien que, elle possède plusieurs atouts, nous pouvons aussi remarquer comme inconvénient l'observation des mécanismes inconnus affectant le processus de synthèse [67].

I-4-2-5 Méthode par thermolyse utilisant les précurseurs à source unique

La thermolyse d'un précurseur à source unique est une méthode qui permet de réguler la taille et la morphologie des nanoparticules en faisant varier les paramètres de réaction telles que : la température, la concentration du catalyseur, l'agent stabilisant, le temps de la réaction, et le type de précurseur [74]. Généralement, la méthode par thermolyse fait référence à l'injection rapide pendant la réaction, d'une solution de précurseur à source unique dans un ballon monté à reflux contenant un solvant à haute température et en présence d'un gaz inerte (azote ou argon), provoquant ainsi une grande quantité instantanée de nucléation [68]. Parmi toutes ces méthodes, celle utilisant les précurseurs à source unique présente de nombreux avantages par exemple, elle permet une purification aisée parce qu'il n'y a qu'un seul précurseur impliqué [72]. De plus, elle offre également la possibilité d'obtenir des nanoparticules stables à l'air, plus faciles à manipuler ainsi qu'à caractériser [69,73]. En raison de ces avantages cette méthode a reçu une attention particulière dans ce travail. Cette méthode permet de contrôler plus précisément la taille, et la morphologie des nanoparticules. De plus, les nanoparticules obtenues sont de haute qualité, monodisperses et cristallines avec un bon rendement [69].

Plusieurs travaux ont été développées dans la littérature en utilisant cette méthode. Li et al (2011) ont rapporté, la synthèse des nanoparticules de CdS et CdSe en utilisant comme précurseur a source unique les complexe de N, N-diethyl-N0-benzoylthiourea et N, N-diethyl-N0-benzoylselenourea de Cd (II) par thermolyse en faisant varier la température de la réaction. Les nanoparticules de taille différentes avec de morphologie identique ont été obtenues [70]. Nyamen et al (2011) ont rapportées la synthèse par thermolyse des nanoparticules de CdS obtenues dans l'hexadécylamine (HDA) et l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) en utilisant des complexes de dithiocarbamate de pipéridine de cadmium (DTC) et de tétrahydroquinoline de cadmium comme précurseurs à source unique. Ils ont montré que, en faisant varier les paramètres de réactions tel que la température de la réaction et la quantité de l'agent stabilisant, ils ont obtenu les nanoparticules de CdS sous forme de bâtonnets, de bipodes et de tripodes avec l'agent stabilisant HDA. Tandis que, les nanoparticules de CdS sphériques ont été observées lorsque le TOPO a été utilisé comme agent stabilisant [71].

I-5 Les précurseurs à source uniques

Les précurseurs à source unique sont des composés qui possèdent la liaison métal-chalcogène disponible. Ils ont aussi la capacité de former les liaisons métalliques avec les atomes donneurs tels que : le soufre, l'azote et l'oxygène (M-S, M-N, M-O) [68]. L'utilisation des précurseurs à source unique présentent de nombreux avantages comparés à l'utilisation des précurseurs à source multiple. Ils éliminent les réactions secondaires entre les sources distinctes de métal et de chalcogène. Ils sont généralement moins toxiques et non pyrophoriques ce qui les rendent faciles à manipuler. Leurs taux de décomposition peuvent être réglés par le contrôle des paramètres de réaction tels que : la température, le temps, la concentration, le solvant, l'agent stabilisant et le type de précurseur [61]. Ces avantages ont permis la synthèse des nanoparticules de métaux sulfures de haute qualité, monodisperses et cristallines en utilisant les complexes métalliques de dithiocarbamate comme précurseurs à source unique [72].

I-5-1 Dithiocarbamates

Les dithiocarbamates sont des ligands organosulfurés qui forment des complexes stables avec les métaux de transition [75]. On distingue deux types de dithiocarbamates les mono- et les dialkyl-dithiocarbamates. Ils sont facilement formés à partir d'une série d'amines primaires ou secondaires par réaction avec le CS₂ dans une solution basique, notamment de l'eau, l'éthanol ou d'autre solvants organiques [76]. L'équation générale de synthèse des dithiocarbamates est donnée par la Figure 6 ci-dessous.

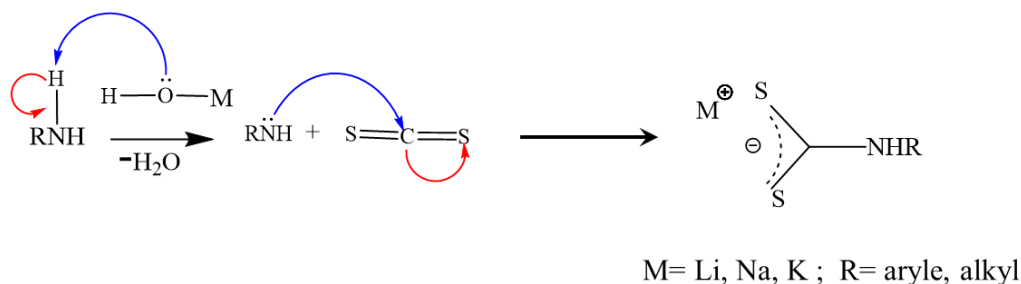


Figure 6: Equation de synthèse des dithiocarbamates [75]

Les dithiocarbamates trouvent leurs applications dans différents domaines à savoir : l'agriculture (pesticides), la biologie, et la médecine [75,76]. Ils sont également utilisés comme ligand pour la synthèse des précurseurs à source unique. Walter et al (2016) ont utilisé les dithiocarbamates hétérocycliques comme ligand pour la formation des complexes hétérocycliques de Bismuth (III). Ces complexes ont été utilisés comme précurseur à source unique pour la préparation des nanotiges de Bi_2S_3 à différentes températures [77]. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux dithiocarbamates car ils possèdent des atomes donneurs de soufre qui peuvent se lier aux métaux de transition par des liaisons de coordination [75].

I-5-2 Aniline

L'aniline de formule brute $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (Figure 7) est un composé aminé aromatique dans lequel un cycle phényle (C_6H_5) est attaché à un groupe amino ($-\text{NH}_2$). Il a suscité un grand intérêt ces dernières années en raison de sa faible basicité attribuée à une combinaison de résonance et d'effets inductifs [79]. Les atomes de carbone présents dans l'aniline ont une électronégativité moindre que les atomes d'azote et ont donc tendance à éloigner certains électrons de l'azote de l'anneau par effet inductif. En outre, l'aniline joue un rôle important dans plusieurs domaines. Dans le domaine pharmaceutique, il est utilisé pour la fabrication de nombreux médicaments à l'exemple du paracétamol [78]. Il est également utilisé comme réactif dans la synthèse des dithiocarbamates. Felicia et al (2019) ont effectué la synthèse des ligands dithiocarbamates en utilisant comme réactifs les dérivés d'aniline tels que : le N-phénylaniline, la 4-méthylaniline et la 4-éthylaniline. Les ligands dithiocarbamates synthétisés ont été utilisés pour la préparation des complexes de Ni (II), Pd (II), et Pt (II) [79].

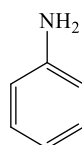


Figure 7: Aniline [79]

I-5-3 Disulfure de carbone (CS₂)

Carbone disulfure de (CS₂) est un composé soufré qui est largement utilisé comme matière première ou solvant dans divers processus industriels pour la fabrication des caoutchoucs, des résines et des fibres. De plus, il est souvent appliqué comme insecticide efficace pour protéger les cultures contre les ravageurs. Bien qu'il soit utilisé comme solvant dans différents processus industriels, il a également été utilisé comme source de soufre dans la synthèse des ligands dithiocarbamates [80].

I-6 Complexes métalliques de dithiocarbamates comme précurseur à source unique pour la préparation des nanoparticules de métaux sulfures.

Les complexes dithiocarbamates sont des complexes très polyvalents qui ont attiré l'attention des chimistes de coordination depuis plusieurs années [75]. Ces composés, sont généralement formés d'un métal central qui est lié au ligand de manière symétrique via les deux atomes de soufre du ligand, formant des complexes métalliques stables avec une large gamme de métaux ayant des états d'oxydation différents [81]. Les complexes dithiocarbamates ont une grande importance dans les applications biologiques. Ils peuvent être utilisés comme agents antimicrobiens, antitumoraux, antipaludiques et antioxydants [82]. Ces composés n'ont pas seulement d'applications biologiques, mais trouvent également leur importance dans l'agriculture comme pesticides, herbicides, fongicides et comme précurseurs à source unique pour la préparation des nanoparticules de métaux sulfures [81,82].

Sarker et al (2023) ont effectué la synthèse des complexes de diaryle-dithiocarbamates de cuivre de formule, **(a)** [Cu(S₂CN(p-MeC₆H₄)₂)₂] et **(b)** [Cu(S₂CN(p-MeOC₆H₄)₂)₂]. Ces derniers ont été utilisés comme précurseur à source unique pour la préparation des nanoparticules de cuivre sulfure de phase covellite et digénite (Cu_{1,8}S) dans l'oléylamine par décomposition thermique. La Figure 8 représente les structures cristallines des différents complexes **(a)** et **(b)** utilisées respectivement [83].

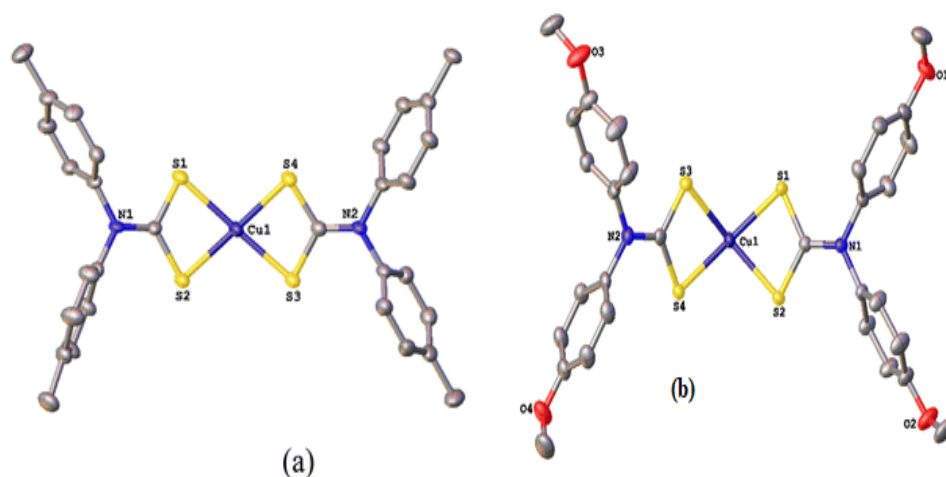


Figure 8: Structures cristallines des complexes de diaryle-dithiocarbamate de cuivre (II) [83]

De même, Peter et al (2023) ont rapporté la synthèse des nanoparticules de ZnS à partir du complexe de bis(diallyldithiocarbamate) de Zn(II) illustré à la Figure (9) en faisant varier la nature de l'agent stabilisant à savoir : la dodécylamine (DDA), l'hexadécylamine (HDA) et l'octadécylamine (ODA). Les nanoparticules de ZnS ainsi synthétisées ont été utilisées comme photocatalyseur pour la dégradation du bleu de bromothymol et du bleu de bromophénol. Les nanoparticules de ZnS obtenus dans l'octadécylamine ont montré un pourcentage de dégradation de 87% du bleu de bromothymol et 91% du bleu de bromophénol [84].

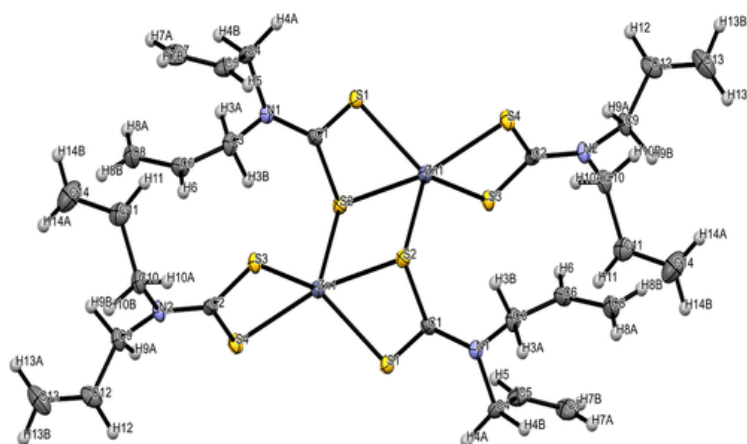


Figure 9: Structure du complexe de Zn (II) [84]

En raison de ces caractéristiques importantes, les complexes de dithiocarbamates ont été utilisés comme précurseurs à source unique pour la synthèse des nanomatériaux de Zinc sulfure (ZnS) non dopés et dopés aux métaux de transition dans ce travail.

I-7 Nanoparticules de métaux sulfure

Les nanoparticules de métaux sulfure ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs propriétés optiques et catalytiques intéressantes [83]. L'un des aspects les plus attrayants des nanoparticules de métaux sulfures est la diversité de leurs compositions chimiques, de leurs tailles, de leurs formes et de leurs propriétés [85]. Les nanoparticules de métaux sulfures trouvent des applications dans plusieurs domaines en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques. Ils sont utilisés dans la fabrication des batteries, des diodes électroluminescentes, des cellules solaires et comme photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées [85,86]. Parmi les nanoparticules de métaux sulfure, les nanoparticules de ZnS ont montré un intérêt grâce à leurs propriétés optiques et photocatalytiques intéressantes [83].

I-7-1 Nanoparticules de ZnS

Les nanoparticules de zinc sulfure (ZnS) ont suscité un intérêt en raison de leur non toxicité [83], leurs excellentes propriétés luminescentes, photochimiques, et optiques [84,85]. Leur bande interdite est de 3,68 eV [83]. Grâce à leurs propriétés optiques et électroniques intéressantes, les nanoparticules de ZnS sont utiles dans plusieurs domaines. Dans le domaine optique, elles sont employées comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé. Par contre, dans le domaine optoélectronique, ils servent de matériaux dans la fabrication des diodes luminescentes, et des tubes cathodiques [87]. Les nanoparticules de ZnS ont un potentiel exceptionnel en photocatalyse et pour la division de l'eau en raison de leur effet de confinement quantique, de leur séparation efficace des charges sous la lumière, de leur surface spécifique élevée et de leur composition [84].

I-7-2 Nanoparticules de ZnS Comme photocatalyseur

Le développement rapide de l'industrie textile et pharmaceutique a provoqué des conséquences sur l'environnement [88]. Des résidus de ces industries comme des colorants sont accumulés dans la nature, entraînant des problèmes de pollution des eaux [80]. Plusieurs méthodes ont été développées dans l'objectif de décontaminer et de catalyser la réaction de dégradation des colorants organiques des eaux usées. Parmi ces méthodes, la photocatalyse via un matériau semi-conducteur comme le ZnS[89], le ZnO[90] et le TiO₂[89] activé par une source lumineuse a suscité un intérêt particulier. Cependant, parmi ces photocatalyseurs, le ZnS est un candidat potentiel en photocatalyse grâce à ces propriétés physicochimiques intéressantes et de sa non toxicité [91]. En raison de ses propriétés optiques, électroniques, catalytiques intéressantes, plusieurs chercheurs ont rapporté la synthèse des nanoparticules de

ZnS comme photocatalyseur pour la dégradation des colorants organiques des eaux usées. Ajibade et al (2022) ont présenté la dégradation du colorant de bleu de méthylène par des nanoparticules de ZnS préparées par décomposition thermique des précurseurs à source unique bis(Nmethylbenzylidithiocarbamato)Zn(II) (ZnS₁) et bis(2,3dimethyldibenzylidithiocarbamato)Zn(II) (ZnS₂). Les résultats montrent que, les nanoparticules de ZnS₁ ont dégradé 55,97 % le bleu de méthylène par photocatalyse. Tandis que 65,92 % de bleu de méthylène a été dégradé par les nanoparticules de ZnS₂ [92]. Les nanoparticules de ZnS sont des photocatalyseurs efficaces pour la dégradation des colorants organiques dans les eaux usées. Seulement, leur utilisation est limitée dans la lumière du visible à cause de sa large bande interdite [89]. Alors, l'une des méthodes utiles pour pallier à ce problème est le dopage des nanoparticules ZnS par les métaux de transition [97].

I-8 Dopage du ZnS

Le dopage est l'introduction de manière intentionnelle d'une impureté dans un matériaux dans le but d'améliorer ses propriétés [98]. Lors du dopage du ZnS par les ions métalliques, nous avons au niveau de la bande interdite soit un niveau donneur au-dessus de la bande de valence d'origine ou un niveau accepteur en dessous de la bande de conduction d'origine [99]. Les dopants présents dans le photocatalyseur agissent non seulement comme des centres d'absorption de la lumière visible, mais aussi comme des sites évitant la recombinaison en piégeant les électrons ou les trous [98,99]. Ce qui en retour, favorise la séparation des charges nécessaire à la réaction photocatalytique [89]. Le ZnS trouve leurs utilisations dans plusieurs domaines d'applications. Cela est dû à sa capacité à générer et à transférer rapidement des porteurs de charges photoexcités mobiles, à son potentiel de bande de conduction très négatif et à l'abondance de sites actifs [100]. La large bande interdite et le taux de recombinaison rapide des porteurs de charges des nanoparticules de ZnS limite l'utilisation de la lumière du soleil dans les applications industrielles [101]. Ainsi, la synthèse des nanoparticules de ZnS dopées aux métaux de transition afin d'améliorer ses propriétés catalytiques a été un atout important ces derniers années [102]. Masood et all (2017) ont rapporté la synthèse des films minces de nanoparticules de ZnS dopées au Cu (II). L'étude de la variation de la concentration du Cu (II) dans les films minces de nanoparticules de ZnS a montré que, l'échantillon contenant 2% de Cu (II) est très efficace pour la dégradation des molécules de colorant. Ainsi, l'efficacité de la dégradation des films minces du photocatalyseur après 30 minutes d'irradiation était d'environ 36 %. Une efficacité de dégradation plus élevée (56 %) a été obtenue en augmentant le temps d'exposition à 360 minutes [91]. Selvaraj et al

(2022) ont rapporté la synthèse des nanoparticules de ZnS dopées à l'Al (III) pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène. Il en ressort que, le ZnS dopé à Al (III) décompose mieux le colorant MB lorsqu'il est exposé à la lumière du visible [102]. Ruby et al (2013) ont proposé la synthèse des nanoparticules de ZnS dopées au Fe (II) à 3%, 5% et 10% et ont obtenu des nanomatériaux cubiques avec une dimension autour de 2 à 5 nm. Les nanoparticules obtenues ont été utilisées comme photocatalyseur pour la dégradation du bleu de méthylène. Le pourcentage de dégradation des nanoparticules de ZnS dopées était plus important que les nanoparticules de ZnS non dopées [101].

Parmi les métaux de transition, le Ni (II) et le Co (II) se sont révélés être des dopants particulièrement adaptés pour améliorer les performances photocatalytiques des nanoparticules de ZnS c'est pourquoi ils ont suscité un grand intérêt dans ce travail. Ils possèdent des structures de couches électroniques abondantes avec un rayon ionique inférieur au Zinc, ce qui signifie que, ces dopants peuvent facilement pénétrer dans le réseau cristallin des nanoparticules de ZnS [100]. Alors, plusieurs travaux ont été réalisés en utilisant les métaux de transition de Co (II) et Ni (II) comme dopants pour améliorer les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnS [100,101]. Jothibas et al (2018) ont rapporté la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II). Il ressort de cette étude que, la bande interdite des nanoparticules après dopage a augmenté de 3,58 à 3,97 eV augmentant ainsi l'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnS [88]. Othman et al (2021) ont effectué la synthèse des nanoparticules de ZnS dopées aux Co (II). La diffractométrie de rayons X a révélé l'incorporation d'ions Co^{2+} par substitution d'ions Zn^{2+} dans la structure du ZnS induisant la diminution de la taille des cristallites. Le dopage des nanoparticules de ZnS par le Co (II) a favorisé la formation des nanoparticules de petites tailles [102].

I-9 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électrons/trous et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [93,94]. Ainsi, les processus photocatalytiques qui décomposent les contaminants organiques en espèces inorganiques simples est un atout pour résoudre divers problèmes de pollution environnementale [92]. Par ailleurs, les semi-conducteurs avec une bande interdite directe présentent un potentiel élevé en tant que, photocatalyseur efficace en raison de la capacité de génération rapide d'un trou

électronique par absorption de photons avec une énergie égale ou supérieure à sa bande interdite [95].

En effet, Sous excitation lumineuse, les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h^+) dans la bande de valence. Ces porteurs de charges paires peuvent se recombinaison en libérant de la chaleur (réaction), ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu [96]. En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O , HO^-) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles ($HO^\bullet$). Les radicaux libres qui en résultent sont des oxydants très efficaces des composés organiques et peuvent dégrader les polluants du milieu [95]. Le processus photocatalytique est illustré par la Figure 10 ci-dessous.

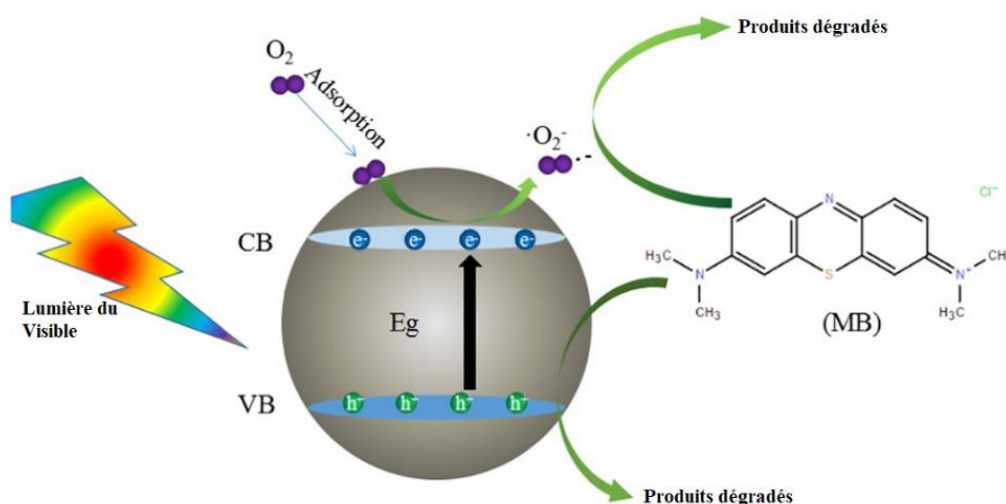


Figure 10: Processus photocatalytique hétérogène [97]

I-10 Modèle de polluant (Blue de méthylène)

Le bleu de méthylène est un colorant basique et cationique. Il est un composé hétérocyclique contenant des hétéroatomes azote et soufre dans sa structure avec une longueur d'onde d'adsorption maximale de 663 nm [93]. Il est le colorant le plus utilisé dans l'industrie du textile, l'imprimerie, la biologie et la chimie. Sa présence dans les eaux usées est abondante [104]. C'est un produit dangereux et lors de son inhalation il peut causer quelques effets secondaires tels que : des sensations de brûlures, des nausées, des vomissements, une transpiration excessive, et une difficulté à respirer [101]. Le traitement des effluents contenant ce colorant présente donc un grand intérêt en raison de ses effets néfastes pour la santé humaine et le système aquatique. [93,102,103]. La structure du Blue de méthylène est représentée par la Figure 11 ci-dessous.

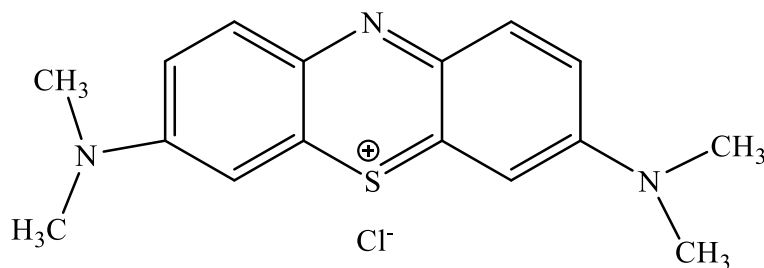


Figure 11: Structure du Blue de méthylène (MB) [93]

I-11 Problématique

La photocatalyse à base de nanomatériaux de métaux sulfures joue un rôle très important dans le traitement des eaux usées. Cependant, les précurseurs utilisés pour leur synthèse sont parfois toxiques et très coûteux. De plus, l'une des difficultés dans la préparation des nanomatériaux est le contrôle de leurs tailles, leurs formes et leurs compositions en faisant varier les paramètres de réactions tels que : la température de réaction, le temps de réaction, le type de précurseurs, la nature de l'agent stabilisant et le dopage. En outre, la large bande interdite du ZnS et son taux de recombinaison rapide des porteurs de charges limite son utilisation comme photocatalyseur dans la lumière du visible. Il s'avère donc nécessaire d'étudier l'effet de la variation de ces paramètres sur la taille, la forme, la composition, les propriétés optiques et photocatalytiques des nanoparticules de ZnS dopées aux métaux de transition (Co (II), Ni (II)) en utilisant les complexes de dithiocarbamates comme précurseur à source unique.

I-12 But et Objectif

L'objectif principal de ce travail est de développer les nanomatériaux de ZnS dopés aux Co (II) et Ni (II) comme photocatalyseurs pour le traitement des eaux usées.

Il sera question pour nous de synthétiser, caractériser les nanoparticules de ZnS dopées aux Co (II) et au Ni (II) en utilisant les complexes de dithiocarbamates comme précurseurs à source unique et étudier leurs propriétés optiques, photocatalytiques pour le traitement des eaux usées. Ce travail vise à élargir la gamme des nanomatériaux pouvant être utilisés comme photocatalyseur pour le traitement de l'eau. De manière spécifique, il sera question pour nous de :

- Synthétiser et caractériser le ligand (Phenylamino)-(1-sulfanyl) methanethiolate ;
- Synthétiser et caractériser les complexes de Zn (II), Co (II) et Ni (II) ;

- Synthétiser et caractériser les nanomatériaux de ZnS dopés aux métaux de transition en utilisant les complexes de dithiocarbamates de Zn (II), Co (II), et Ni (II) comme précurseurs par thermolyse ;
- Etudier les propriétés photocatalytiques des nanomatériaux de ZnS dopés aux Ni (II) et aux Co (II) sur la dégradation d'un colorant organique le bleu de méthylène ;
- Etudier l'effet du dopage sur la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques des nanomatériaux obtenus.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Dans cette section, les méthodes de synthèses des précurseurs (ligand et complexe) et les nanomatériaux ainsi que, leurs caractérisations seront présentées. De plus, l'application photocatalytique des nanomatériaux sera également décrites.

II-1 Produits chimiques

Les réactifs et solvants ont été utilisés sans purification préalable et sont présentés dans le Tableau I ci-dessous.

Tableau I: Liste des réactifs utilisés

Réactifs et solvants	Pureté	Producteur de produit chimique
Aniline	99%	GPR RECTAPUR
Disulfure de carbone (CS ₂)	99,5%	RIEDEL-DE HAËN
Huile D'Olive	100%	NAPA VALLEY
Huile de raisin	100%	JHD
Zinc acétate d'hydraté (C ₄ H ₆ O ₄ Zn. 2H ₂ O)	99,5%	RIEDEL-DE HAËN
Nickel nitrate-6-hydrate (Ni (NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	97%	RIEDEL-DE HAËN
Cobalt (II) Chloride-2-hydrate (CoCl ₂ .6H ₂ O)	97%	RIEDEL-DE HAËN

II- 2 Synthèse des précurseurs

Dans cette section, nous présenterons la synthèse du ligand (L) et des complexes de Zn (II), Co (II), et Ni (II) ainsi que, les méthodes de caractérisations.

II-2-1 Synthèse du ligand dithiocarbamate (L)

Une masse de 2g (0,05 mol) de NaOH dissoute dans 5 mL d'eau et 10 mL d'éthanol a été ajoutée dans un erlenmeyer contenant 4,6 mL (0,05 mol) d'aniline sous agitation continue. 3,01 mL (0,05 mol) de disulfure de carbone ont été ajoutés gouttes à gouttes au mélange précédent et l'ensemble laissé sous agitation pendant 4 heures dans un bain de Glace. La solution jaunâtre obtenue a été filtrée et laissée au repos à température ambiante. Le produit solide de couleur jaunâtre, obtenu après 24H laissé au repos, a été lavée à l'acétone, sécher à température ambiante puis à l'étuve pendant 2H. Le produit obtenu après lavage a été de couleur blanc jaunâtre [105].

II-2-2 Synthèse des complexes de Zn (II), Co (II), Ni (II) avec le ligand (L)

Les synthèses des complexes ont été faites dans un ratio M : L de 1 : 2. La synthèse du complexe de Zn (II) avec le ligand dithiocarbamate est décrit ici :

Une masse de 2g (0,01mol) de dithiocarbamate précédemment synthétisé a été dissoute dans 40 mL de méthanol à 50°C. La masse de 1,1g (0,005mol) de sel Zn(acétate). 2H₂O dissoutes dans 20 mL d'eau distillée, a été ajoutée gouttes à gouttes à la solution de ligand. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 4 heures à 60°C. Après filtration à froid, le produit obtenu de couleur blanche (complexes de Zn (II)) a été séché à l'étuve à 60°C jusqu'à masse constante puis pesé. Les synthèses des complexes de Co (II) et Ni (II) ont été réalisées en utilisant la même procédure avec 1,2g (0,005mol) de sel de CoCl₂. 6H₂O ou 1,5 g (0,005mol) de sel de Ni (NO₃)₂.6H₂O (dissout dans le méthanol) pour obtenir le complexe de Co (II) de couleur vert ou le complexe de Ni (II) de couleur vert olive.

II-3 Caractérisation des composés (Ligand, complexes de Zn (II), Co (II), et Ni (II))

Les composés ainsi synthétisés ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques et analytiques connues telles que la mesure du point de fusion, le test de solubilité, la conductivité, l'analyse quantitative, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible.

II-3-1 Point de fusion

La mesure du point de fusion a été faite afin de déterminer la pureté des composés synthétisés. Les points de fusion du ligand et des complexes ont été déterminés à l'aide d'un appareil de type STUART SCIENTIFIC de modèle SMP11 ayant une température maximale de 360 °C.

II-3-2 Test de solubilité

Le test de solubilité des composés synthétisés a été effectué dans plusieurs solvants notamment : le méthanol, l'éthanol, l'acétone, l'hexane et le THF. Ceci dans l'optique de connaître le type de solvant dans lequel les composés synthétisés se dissolvent de façon à procéder à leurs analyses physico-chimiques. Le test de solubilité consiste à peser 0,01g du composé, le dissoudre dans un bécher contenant un volume de 5 ml de solvant et placé sous agitation pendant 05 minutes à la température ambiante. Les résultats du test de solubilité sont présentés au Chapitre 3.

II- 3-3 Spectroscopie infrarouge (IR)

C'est une technique d'analyse qui donne des informations sur les fréquences de vibrations des principaux groupements fonctionnels présents au sein du composé. De même, elle permet de savoir s'il y'a complexation ou non, par comparaison du spectre du ligand libre avec celui du complexe obtenu. En effet le déplacement de certaines bandes confirmera la complexation. Les spectres IR du ligand et des complexes ont été enregistrés à l'aide d'un Spectromètre

ALPHA-P de marque BRUKER dans une région allant de 3800 à 400 cm^{-1} au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I.

II- 3-4 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption électronique est une technique d'analyse et de caractérisation qui permet d'avoir des informations sur les transitions électroniques présentes dans le matériau et par la même occasion des informations sur l'environnement géométrique du métal central dans les complexes des métaux de transitions. Les spectres électroniques d'absorption dans le domaine de l'UV (200-400 nm) et du visible (400-800 nm) des complexes (Co (II) et Ni (II)) ont été enregistrés dans le DMSO à l'aide d'un spectrophotomètre OFX00243 de marque OCEAN OPTIC.

II-4 Analyse quantitative : détermination de la teneur en ion métallique

L'analyse quantitative effectuée au cours de ce travail permet de déterminer le pourcentage en masse de l'ion métallique dans le complexe par dosage complexométrique.

II-4-1 Préparation des solutions

Pour déterminer la teneur en ions métalliques de chaque complexe synthétisé, les préparations et les dosages se feront suivant la méthode décrite par Jeffery et al. (1989)

II-4-2 Indicateurs colorés

➤ Solution de xylénol orangé

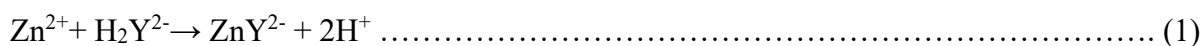
Une masse de 0,100 g de xylénol orangé est dissoute dans 20 mL d'eau distillée tout en homogénéisant pendant quelques minutes, puis une pincée de potassium nitrate est ajoutée pour conserver la solution préparée.

a- Solution de ZnSO_4 , 10^{-2}M

Une masse de 0,4g de ZnSO_4 est dissoute dans une fiole de 250 mL et complétée avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

b- Solution d'EDTA, 0,01 M

Une masse de 1,46 g d'EDTA a été dissoute totalement dans une fiole jaugée de 500 mL puis complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge tout en homogénéisant. La solution obtenue, est étalonnée à l'aide d'une solution de zinc sulfate en présence du NET comme indicateur coloré et du tampon ammoniacal dans le but de vérifier la concentration de la solution. Ladite solution vire du rouge vin au bleu selon l'équation 1 ci-dessous :



c- Solution de NaOH, 3 M

Une masse de 6 g de NaOH est dissoute dans 20 mL d'eau distillée contenue dans une fiole jaugée de 50 mL. La solution est agitée et le volume de la solution complété jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution de concentration 3 M

d- Solution tampon ammoniacal à PH=10

Dans une fiole jaugée de 100mL, une masse de 3,5g d'ammonium chlorure est dissoute avec 28,4 mL d'ammoniaque. Le PH de la solution obtenue est ajusté entre 9 et 10 grâce à un PH-mètre en y ajoutant quelques gouttes de solutions de NaOH, 3M.

e- Solution des complexes à analyser

Les solutions des complexes sont préparées en dissolvant respectivement 0,01g de complexes de Ni (II), Zn (II) et 0,10g de complexe de Co (II) 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 libération de l'ion métallique (qui se traduit par l'apparition de la couleur caractéristique de l'ion métallique). Après refroidissement la solution obtenue est versée dans une fiole jaugée de 50 mL contenant préalablement 20 mL d'eau distillée, puis la solution obtenue est complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II- 4-3 Dosage des ions métalliques

Le dosage des ions métalliques s'effectue en utilisant une solution étalonée D'EDTA.

a- Dosage des ions Co^{2+} par L'EDTA

Dans un bécher, un volume de 5 mL de la solution de complexe de Co (II) à analyser est prélevé à l'aide d'une pipette et versé dans un erlenmeyer. 0,4g de HTMA qui joue ici le rôle de tampon et 2 à 3 gouttes de xylénol orangé sont ajoutés à la solution de complexe de Co (II). La solution jaune sombre de départ est dosée par l'EDTA préalablement étalonée, jusqu'à l'obtention d'une solution jaune clair. La réaction de complexation est donnée par l'équation :

$$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{CoY}^{2-} + 2\text{H}^+ \dots\dots\dots (2)$$

b- Dosage des ions Zn^{2+} par l'EDTA

Pour un PH=10 on à effectuer un dosage direct à l'aide d'une solution D'EDTA à 10^{-2} M en utilisant le NET comme indicateur coloré selon l'équation :



Un volume de 5 mL de solution de complexe de Zn (II) préalablement pipeté avec une pipette de 5 mL est versé dans un erlenmeyer de 100 mL. Puis, sont ajoutés 5mL de tampon ammoniacal ($\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ à PH=10), et trois gouttes de NET. Le mélange obtenu est dosé par

une solution d'EDTA préalablement étalonnée et contenue dans une burette de 100 mL, l'équivalence est atteinte lorsque la couleur de la solution du bécher vire du rouge vin au bleu.

c- Dosage des ions nickel (II) par l'EDTA

Un volume de 5 mL d'une solution de complexe de Ni (II) est prélevé à l'aide d'une pipette de 5 mL et versé dans un erlenmeyer. Un volume de 5 mL de Tampon ammoniacal ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ à pH=10) et une pincée de murexide sont ajoutés. La solution jaune obtenue est dosée par une solution d'EDTA préalablement étalonnée. L'équivalence est atteinte lorsque la solution vire du jaune au violet. La réaction de complexation est donnée par l'équation (4).



II- 5 Mesure de la conductivité

La conductance molaire des composés solides dans des solvants à température ambiante évaluée par conductimétrie nous permet de déterminer la nature des complexes ioniques ou neutres. La mesure de la conductimétrie des complexes a été effectuée à l'aide d'un conductimètre nommé CONDUCTIVITY METER de type LABTECH du modèle AVI- 846. Les solutions des complexes synthétisés sont préparées en dissolvant 0,15 g de chaque complexe dans 10 mL de DMSO et la conductivité est mesurée.

II-6 Synthèse des nanoparticules

Les nanoparticules de ZnS ont été synthétisées par thermolyse du complexe Dithiocarbamate de Zn (II) dopés au Co (II) et au Ni (II). Ce dernier est utilisé comme précurseur à source unique dans les agents stabilisants à chaud d'après la Figure 12 ci-dessous.

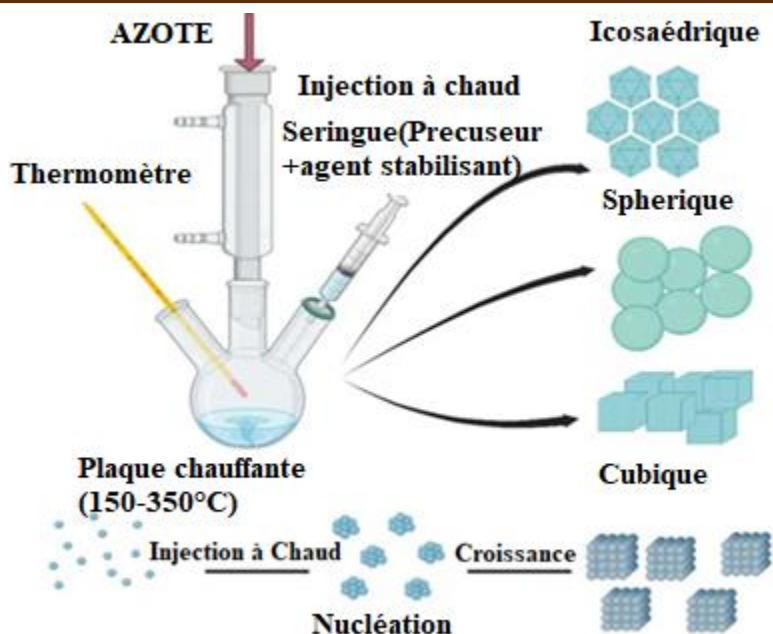


Figure 12: Protocole de synthèse des nanoparticules par thermolyse

La procédure de synthèse des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées aux Ni (II) et aux Co (II) sont presque similaires. La synthèse des nanoparticules de ZnS non dopées est décrite comme suit :

Une masse de 0,5 g de complexe de Zn (II) a été dispersée dans 4 mL d'huile d'olive, puis a été injecté dans un ballon tricolore porté à reflux. Le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à une température stable de 230°C. Après 1 heure d'agitation, le filtrat obtenu est refroidi et centrifugé dans l'hexane puis l'éthanol pour faire précipiter les nanoparticules. Le produit obtenu est séché dans un tube à l'air libre pendant plusieurs jours. La même réaction est répétée en maintenant la masse du précurseur constante, mais en faisant varier l'agent stabilisants (huile de ricin). La synthèse des nanoparticules de ZnS dopées au Co (II) et au Ni (II) a été réalisée suivant la même procédure. Seulement, une masse de complexe de Co (II) ou de Ni (II) est ajoutée à la masse du complexe de Zn (II) (0,5g) avant d'être dispersée dans 4 mL d'agent stabilisant.

Tableau II: Paramètres de synthèse des nanoparticules de ZnS obtenus.

Précurseurs	Masse (g) du complexe de Zn (II)	Masse (g) du dopant	Agent stabilisant	Température	Temps de réaction (minutes)
Zn (II)	0,5	0,0	Huile d'olive	230°C	60
Zn (II)+ 5% de Co (II)	0,5	0,025	Huile d'olive	230°C	60
Zn (II)+10% de Co (II)	0,5	0,05	Huile d'olive	230°C	60
Zn (II)+ 20% de Co (II)	0,5	0,1	Huile d'olive	230°C	60
Zn (II)+ 5% de Ni (II)	0,5	0,025	Huile d'olive	230°C	60
Zn (II)+ 10% de Ni (II)	0,5	0,05	Huile d'olive	230°C	60
Zn (II) +20% de Ni (II)	0,5	0,1	Huile d'olive	230°C	60
Zn (II)	0,5	0,0	Huile de raisin	230°C	60
Zn (II)+ 5% de Co (II)	0,5	0,025	Huile de raisin	230°C	60
Zn (II)+10% de Co (II)	0,5	0,05	Huile de raisin	230°C	60
Zn (II)+ 20% de Co (II)	0,5	0,1	Huile de raisin	230°C	60
Zn (II)+ 5% de Ni (II)	0,5	0,025	Huile de raisin	230°C	60
Zn (II)+ 10% de Ni (II)	0,5	0,05	Huile de raisin	230°C	60
Zn (II)+ 20% de Ni (II)	0,5	0,1	Huile de raisin	230°C	60

II- 7 CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE ZnS SYNTHETISEES

Les nanoparticules de ZnS ont été caractérisées par des méthodes d'analyses telles que : la spectroscopie UV-visible, Diffractométrie aux rayons X (DRX) et la Photoluminescence.

II- 7-1 La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été effectuée afin de déterminer l'énergie de l'espace de bande interdite et d'évaluer les propriétés optiques des nanoparticules. Le spectre électronique d'absorption dans le domaine de l'UV-Vis (200-800 nm) des composés a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de marque OFX00243 au laboratoire du groupe de recherche de chimie de coordination et des matériaux de l'Université de Yaoundé I en utilisant le DMSO comme solvant.

II-7-2 La Photoluminescence (PL)

La photoluminescence est une technique utilisée pour caractériser les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs. Ainsi pour étudier les propriétés photoluminescentes des échantillons, nous avons utilisé le spectrophotomètre UV-visible de type perkin-Elmer et de marque Lambda 1050 et les échantillons ont été placés dans des cellules de quartz de 1 cm de longueur avec l'utilisation du toluène comme solvant de référence. Les spectrofluorimètres de type perkin-Elmer LS 55 ont été utilisés pour enregistrer les spectres de PL au laboratoire du groupe de recherche de chimie de coordination et des matériaux de l'Université de Yaoundé I.

II-7-3 Diffractométrie aux rayons X

Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par la diffraction des Rayons X sur poudre (DRX). La DRX a été effectuée dans le but d'avoir les informations structurales sur les nanoparticules obtenues (cristallinité et phases). Cette analyse a été faite à l'aide d'un diffractomètre sur poudre de marque ARL EQUINOX 100 X-Ray Diffractometer au laboratoire du groupe de recherche de chimie de coordination et des matériaux de l'Université de Yaoundé I.

Les diamètres des particules ont été calculés en utilisant la formule de Debye Scherrer ci-dessous : [108]

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (5)$$

Avec :

D = taille moyenne de la particule (nm) mesurée dans la direction perpendiculaire au plan (hkl);

K = la constante de Scherrer $\approx 0,94$;

λ = longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) ;

β = largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction (radian) ;

θ = l'angle de diffraction de Bragg correspondant au plan (hkl) considéré (radian)

II-8 EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE

Les nanoparticules de ZnS ont été utilisées comme photocatalyseur pour la dégradation du polluant bleu de méthylène.

II-8-1 Préparation de la solution aqueuse du bleu de méthylène (BM)

Une solution de BM de concentration 10 ppm a été préparée. Pour cela, une masse de 0,01g de BM ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) a été dissoute dans 500 mL d'eau distillée contenue dans une fiole jaugée de 1000 mL. La solution est portée sous agitation, puis de l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait de jauge [107]. Quelques gouttes d'une solution NaOH préalablement préparée sont ajoutées dans la solution précédente afin de rendre le milieu basique (pH égale à 8).

II-8-2 Evaluation des propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnS

Un volume de 50 mL de la solution de BM précédemment préparée à température ambiante a été introduite dans un bécher de 100 mL contenant au préalable une masse de 0,02g de nanoparticules de Zinc sulfure (ZnS). Le mélange obtenu est agité à l'obscurité pendant 1h30 min à l'aide d'un agitateur magnétique, afin d'établir l'équilibre adsorption/désorption. Durant cet intervalle de temps (90 min), six prélèvements ont été effectués après 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min et 90 min d'agitation à l'aide d'une seringue de 5 mL. La même solution par la suite a été irradiée à l'aide d'une lampe UV (CA 91785 USA ; $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$) pendant 90 min. Des prélèvements ont été également effectués après 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min et 90 min de réaction à l'aide d'une seringue de 5 mL et centrifugés. Les solutions résultantes ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis- NIR. Les pourcentages de dégradation (η) du polluant ont été évalués en utilisant la formule suivante :

$$\eta (\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

Avec : A_0 = l'absorbance initiale de la solution de bleu de méthylène ($t = 0 \text{ min}$) ;

A_t = l'absorbance de la solution en un temps t .

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous présentons les résultats et discussions des différentes analyses effectuées sur les précurseurs et les nanomatériaux synthétisés ainsi que, l'évaluation de l'activité photocatalytique des nanomatériaux dans la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse comme effluent synthétique.

III-1 Caractérisation des précurseurs synthétisés

III-1-1 Propriétés physiques du ligand et des Complexes

➤ Cas du ligand aniline dithiocarbamate (L)

Le (phenylamino)-(1-sulfanyl)méthanethiolate a été synthétisé par une réaction de condensation entre l'aniline et le disulfure de carbone suivant un ratio 1 : 1 dans un mélange 1 : 1 eau : éthanol [84]. L'équation de la réaction est la suivante :

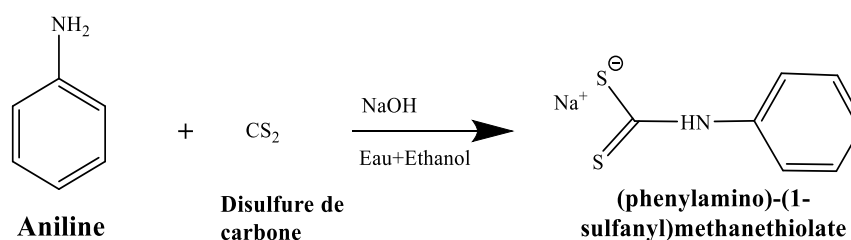


Figure 13: Equation de synthèse de l'aniline dithiocarbamate (L)

Après la synthèse, un composé sous forme de Payette blanche jaunâtre a été obtenu avec un rendement de 32,2 %. La différence observée au niveau de l'aspect physique du ligand obtenu et ceux des précurseurs (liquide) suggère que, la réaction de condensation a eu lieu, preuve qu'un nouveau composé a été formé qui est l'anilinedithiocarbamate [105]. Ceci laisse penser que la liaison –C-N a été formée ce qui sera confirmé par le spectre Infrarouge.

➤ Cas des complexes de Zn (II), Co (II) et Ni (II)

Les complexes de Zn (II), Co (II) et Ni (II) avec le ligand (L) ont été synthétisés par chauffage à reflux dans un ratio 1 : 2. L'équation générale de synthèse est illustrée à la Figure 14.

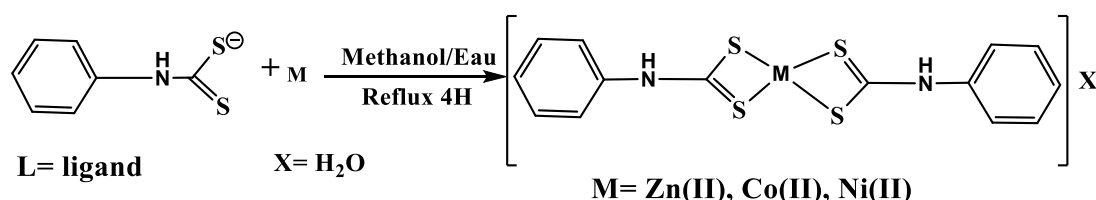


Figure 14: Equation de synthèse des complexes.

Le rendement de ces synthèses a été calculé par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{masse obtenue}}{\text{masse attendue}} \times 100 \dots\dots\dots (i)$$

Les résultats du calcul du rendement et quelques propriétés physiques du ligand (L) et des complexes sont résumés dans le Tableau III suivant :

Tableau III: Quelques propriétés physiques du ligand et des complexes

Composés	Aspect	Couleur	Solvant de synthèse	Ratio	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
L	Paillette	Blanc jaunâtre	Ethanol+ eau	1 : 1	181±2	32,2
[ZnL₂]4H₂O	Poudre	Blanche	Méthanol+ eau	1 : 2	160±2	74,0
CoL₂	Poudre	Marron	Méthanol	1 : 2	220±2	70,0
NiL₂	Poudre	Noire	Méthanol	1 : 2	>300	25,4

Il ressort de ce Tableau que les complexes sont sous forme de poudre, colorés et se sont révélés relativement stables à l'air. Les rendements des complexes et du ligand varient de 25,4 à 74,0 %. Les valeurs de rendements élevées des complexes de Co (II) et Zn (II) indiquent une grande affinité de chélation avec les atomes donneurs S du ligand [108]. La valeur faible de rendement du complexe de Ni (II) peut s'expliquer par la nature du solvant utilisé qui pourrait avoir un pouvoir de dissociation faible.

La mesure du point de fusion a été effectuée afin de déterminer la pureté et la stabilité des composés synthétisés. Les résultats obtenus montrent que le point de fusion du ligand (181 °C) est différent de ceux des complexes synthétisés (Zn (II) (160°C), Co (II) (220°C) et Ni (II) (>300°C (température limite du thermomètre utilisé)), preuve qu'il y a eu réaction entre les précurseurs utilisés. De plus, la différence observée au niveau de l'aspect physique et les couleurs des complexes et du ligand montre probablement qu'il y'a eu complexation.

III-2 Test de solubilité

L'étude de la solubilité permet de déterminer dans quel solvant les composés synthétisés sont solubles. Elle a été effectuée sur deux types de solvants notamment les solvants protiques polaires (H₂O, Ethanol, Méthanol) et les solvants aprotiques polaires (THF, Hexane, Acétone). Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau IV :

Tableau IV: Test de solubilité du ligand et les complexes dans quelques solvants organiques

Composés	Solvant utilisé à température ambiante					
	Méthanol ($\epsilon = 32,6$)	Ethanol ($\epsilon = 24,3$)	Eau ($\epsilon = 78,5$)	Hexane ($\epsilon = 2,02$)	Acétone ($\epsilon = 22,5$)	THF ($\epsilon = 7,6$)
L	+	-	-	-	+	++
[ZnL₂]4H₂O	±	-	-	-	±	±
CoL₂	++	±	-	-	++	++
NiL₂	±	±	-	-	±	±

- : pas soluble ; ± : peu soluble ; + : soluble ; ++ : très soluble

Il ressort de ce tableau que le ligand et le complexe de Co(II) sont solubles dans les solvants, aprotique polaire (Acétone, THF,) et protique polaire (méthanol) tandis que, les complexes de Zn(II) et Ni(II) sont peu soluble dans ces solvants. Par contre, tous les composés sont tous insolubles dans l'eau et l'hexane. Par conséquent, les solvants appropriés pour effectuer les analyses en solution sont : le méthanol, l'acétone et le THF.

III-3 Spectroscopie infrarouge (IR)

L'analyse spectroscopique a été effectuée dans le but de déterminer les fréquences de vibration des différents groupements fonctionnels présents dans les composés synthétisés.

III-3-1 Spectroscopie du ligand (L)

L'analyse du ligand(L) par spectroscopie Infrarouge a permis d'obtenir le spectre avec des bandes caractéristiques de vibration comme l'indique la Figure 15 ci-dessous.

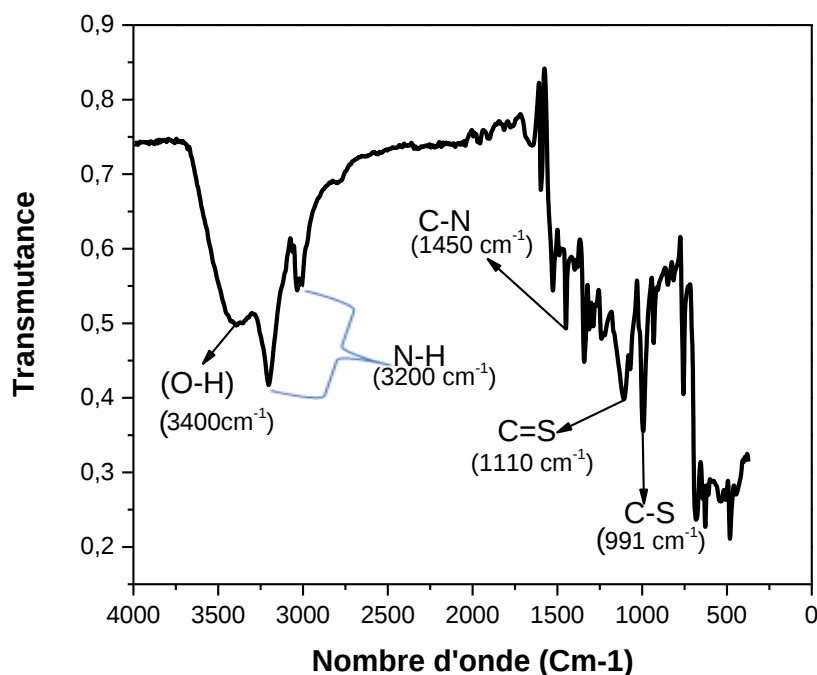


Figure 15: Spectre IR du ligand aniline dithiocarbamate

Le groupement caractéristique qui résulte de la formation des dithiocarbamates par condensation des réactifs de départ est la liaison C-N [83]. Dans le spectre IR du ligand la bande de vibration caractéristique de la liaison C-N est observée autour de 1450 cm^{-1} ce qui permet de confirmer qu'il y'a eu réaction entre les réactifs de départ [105,109]. Par ailleurs, les bandes de vibration apparaissant autour de 991 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} sont attribuables aux groupements fonctionnels C-S et C=S du disulfure de carbone. La présence de la bande de vibration vers 3200 cm^{-1} est attribuable au groupe -NH de l'amine [109]. Par ailleurs, la bande apparaissant à 3400 cm^{-1} dans le spectre du ligand pourrait être attribué au -OH de la molécule d'eau. La présence de cette molécule d'eau montre que le ligand n'a pas totalement séché [110].

III-3-2 Spectre infrarouge des complexes de dithiocarbamates synthétisés.

Dans le but de montrer qu'il y a effectivement eu formation des liaisons entre le ligand et les ions métalliques, les spectres IR des complexes ont été superposés à celui du ligand. Les spectres FTIR du ligand et leurs complexes correspondants sont présentés à Figure 16.

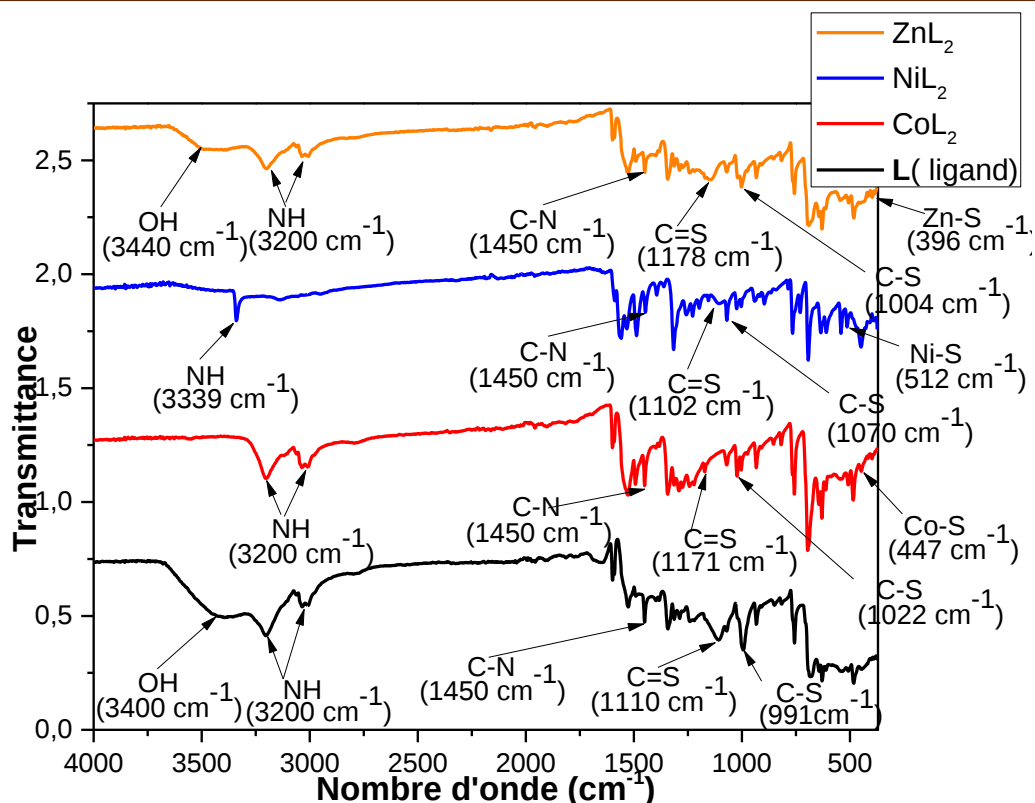


Figure 16: Spectres infrarouges des complexes superposés à celui du ligand (L)

L'examen des spectres IR des complexes en comparaison avec celui du ligand correspondant a permis de révéler une disparition de certaines bandes ainsi qu'une apparition de nouvelles bandes dans les complexes. En effet, la bande de vibration de C=S apparait dans le spectre du ligand vers 1110 cm^{-1} augmente vers 1178 cm^{-1} et 1171 cm^{-1} respectivement dans les spectres des complexes de Zn (II) et Co (II) et diminue dans le spectre du complexe de Ni(II) vers 1102 cm^{-1} . Tout ceci est une preuve de la participation du soufre du groupement thione (-C=S) à la complexation avec les ions métalliques.

De même, la bande observée autour de 991 cm^{-1} attribuable à la liaison C-S dans le spectre du ligand augmente vers 1004 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} respectivement dans les spectres des complexes de Zn (II), Co (II) et Ni (II). Ce qui montre qu'une liaison de coordination s'est établie entre le soufre de la liaison C-S et les ions métalliques. Ceci se justifie par la présence des bandes de vibration autour de 396 à 512 cm^{-1} attribuable à la liaison M-S [111,112]. Par ailleurs, la large bande apparaissant autour de 3440 cm^{-1} dans le spectre du complexe de Zn (II) est assignée à la molécule d'eau de coordination ou de cristallisation [113].

Fort de tout ce qui précède, on peut déduire des spectres infrarouges du ligand et de leurs complexes correspondants que, le ligand a complexé le métal sous une forme bidentée avec l'atome de soufre de la liaison C-S et l'autre atome de soufre de la fonction thione (-C=S)

comme atomes donneurs [113]. Le Tableau V récapitule toutes les bandes significatives observées dans les spectres du ligand et des complexes.

Tableau V: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des composés

$\text{V}(\text{cm}^{-1})$ Composés	V_{NH}	V_{OH}	$\text{V}_{\text{C-N}}$	$\text{V}_{\text{C-S}}$	$\text{V}_{\text{C=S}}$	$\text{V}_{\text{M-S}}$
L	3200	3400	1450	991	1110	/
[ZnL₂]4H₂O	3200	3440	1450	1004	1178	396
CoL₂	3200	/	1450	1022	1171	447
NiL₂	3339	/	1450	1070	1102	512

III-4 Spectre UV-Visible des complexes de Co (II) et Ni (II)

La spectroscopie UV-Visible des complexes nous permet de justifier la coloration prise par les complexes synthétisés. Cela s'explique par les différentes transitions dans les complexes, qui donnent aussi des informations sur l'environnement géométrique autour du centre métallique. La Figure 17 représente la superposition des spectres UV-Visibles des complexes de Co (II) et de Ni (II).

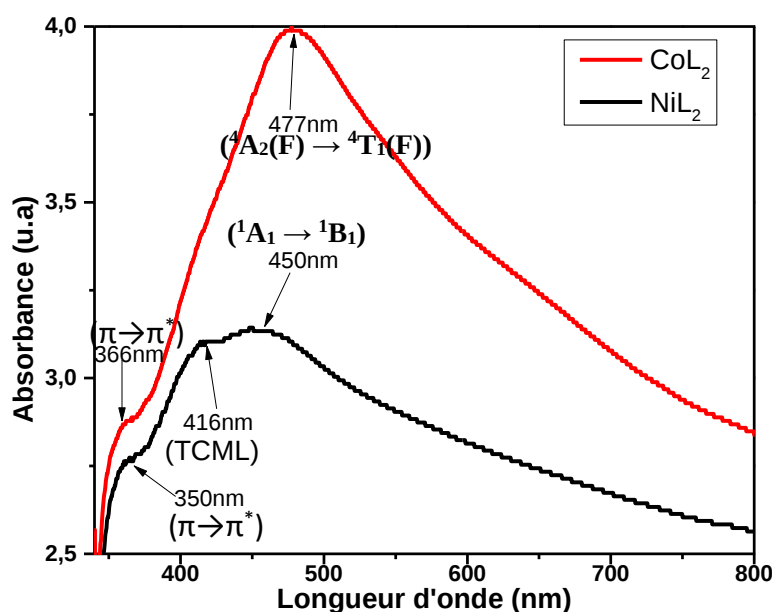


Figure 17: Spectre UV-Visible des complexes de Co (II) et Ni (II)

Le spectre UV-Visible du complexe de cobalt (II) montre deux bandes d'absorption autour de 366 nm et 477 nm. La bande apparaissant autour de 366 nm est attribuable à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique du groupement S-C-S [113]. La deuxième bande autour de 477 nm est attribuée à la transition $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$ qui est responsable de la couleur prise par le

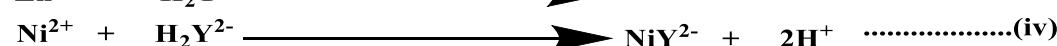
complexe et suggère à ce dernier une géométrie tétraédrique [114]. Par contre, le spectre UV-Visible du complexe de Nickel (II) présente trois bandes d'absorption. La première bande autour de 350 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique de groupement S-C-S. La deuxième bande apparaissant autour de 416 nm est attribuable au transfert de charge métal-ligand (M-L) [115]. La troisième bande apparaissant à 450 nm correspond à la transition $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ qui suggère une géométrie tétraédrique autour de l'ion Ni^{2+} et est responsable de la coloration [114]. Les principales bandes d'absorption sont résumées dans le Tableau VI.

Tableau VI: Assignations des spectres électroniques des complexes de Co (II) et de Ni(II)

Composés	Solvant	λ_{max} (nm)	$V(cm^{-1})$	Transitions	Géométrie
CoL ₂	DMSO	366	27322,4	$\pi \rightarrow \pi^*$ (S-C-S)	Tétraédrique
		477	20964,4	$^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$	
NiL ₂	DMSO	350	28571,4	$\pi \rightarrow \pi^*$ (S-C-S)	Tétraédrique
		416	24038,5	TCML	
		450	22222,2	$^1A_1 \rightarrow ^1B_1$	

III-5 Analyse quantitatives

Les teneurs des ions métalliques sont déterminées par dosage complexométrie direct à l'aide d'une solution d'EDTA à 0,01M préalablement étalonnée comme le présente les réactions suivantes :



A partir de ces équations on obtient les relations suivantes :

$$[Co^{2+}] \times V(Co^{2+}) = [H_2Y^{2-}] \times V(H_2Y^{2-}) \dots\dots\dots(1)$$

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

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

Or les masses des ions $m(M^{2+})$ s'obtiennent par la relation :

$$m(M^{2+}) = [M^{2+}] \times V_0(M^{2+}) \times M(métal) \dots\dots\dots(4)$$

De ces relations, nous trouvons la masse de chaque ion métallique contenu dans les différents complexes suivant les relations ci-après :

$$m_{Co^{2+}} = \frac{[H_2Y^{2-}] \times V(H_2Y^{2-}) \times V_0(M^{2+}) \times M_{Co}}{V_{Co^{2+}}} \dots\dots\dots(5)$$

$$m_{Zn^{2+}} = \frac{[H_2 Y^{2-}] \times V(H_2 Y^{2-}) \times V_0(M^{2+}) M_{Zn}}{V_{Zn^{2+}}} \dots\dots\dots(6)$$

$$m_{Ni^{2+}} = \frac{[H_2 Y^{2-}] \times V(H_2 Y^{2-}) \times V_0(M^{2+}) M_{Ni}}{V_{Ni^{2+}}} \dots\dots\dots(7)$$

- $V(Co^{2+})$, $V(Ni^{2+})$ et $V(Zn^{2+})$ sont les volumes de la solution du complexe pipeté pour le titrage (5mL).
- $[H_2 Y^{2-}]$ représente la concentration de la solution d'EDTA.
- $V(H_2 Y^{2-})$ représente le volume de la solution d'EDTA versé à l'équivalence pour chaque titrage (en mL).
- $V_0(M^{2+})$ représente le volume de la solution mère du complexe considéré (50 mL).
- M (métal) représente la masse molaire du métal en g/ mol (Co = 58,93g/mol, Zn= 65,38g/mol, Ni =58,69 g/mol)

Les applications numériques donnent :

$$m(Co^{2+}) = \frac{10^{-2} \times 2,5 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \times 58,93}{5 \times 10^{-3}} = 0,0147325 \text{ g}$$

$$m(Zn^{2+}) = \frac{10^{-2} \times 0,2 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \times 65,38}{5 \times 10^{-3}} = 0,0013076 \text{ g}$$

$$m(Ni^{2+}) = \frac{10^{-2} \times 0,25 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \times 58,69}{5 \times 10^{-3}} = 0,00146725 \text{ g}$$

Pour une masse de 0,1g du complexe de Co(II) et 0,01g des complexes de Zn(II), Ni(II) pesés, on obtient les teneurs expérimentales suivantes :

$$(\%Co^{2+}) = \frac{0,0147325}{0,1} \times 100 = 14,73$$

$$(\%Zn^{2+}) = \frac{0,0013076}{0,01} \times 100 = 13,07$$

$$(\%Ni^{2+}) = \frac{0,00146725}{0,01} \times 100 = 14,67$$

Les pourcentages théoriques et expérimentaux sont consignés dans le Tableau VII.

Tableau VII: Teneur des ions métalliques dans les complexes

Complexes	Masse molaire (g/mol)	% en ions métalliques	
		% expérimental	% théorique
$[Zn(L)_2]4H_2O$	473,94	13,07	13,79
CoL_2	395,44	14,73	14,90
NiL_2	395,20	14,67	14,84

Il ressort de ce tableau que les pourcentages expérimentaux et théoriques des complexes de Co(II), Ni(II) et de Zn(II) sont proches. Cela signifie que les complexes obtenus sont probablement ceux attendus.

III-6 Détermination de la conductivité molaire

La conductance molaire permet de connaître le nombre d'ions présents en solution, ceci dans le but de déterminer la nature ionique ou moléculaire des complexes. Elle se calcule à partir de la conductivité mesurée au moyen de la formule suivante :

$$\Lambda_m = \frac{1000 \cdot k}{C}$$

Avec $k = G \cdot K$

Où

κ = conductivité (S/cm)

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

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

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

C = concentration de la solution en $\text{mol} / \text{cm}^{-3}$

- **Cas du complexe de Zn (II)**

On a obtenu: $k = 1,2 \mu\text{S}/\text{cm} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$; $C = 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times (1,2 \times 10^{-6})}{3,16 \times 10^{-5}} = 38,0 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- **Cas du complexe de cobalt (Co)**

On a obtenu: $k = 1,1 \mu\text{S}/\text{cm} = 1,1 \times 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$ $C = 3,79 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times (1,1 \times 10^{-6})}{3,79 \times 10^{-5}} = 29,0 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- **Cas du complexe de Ni (II)**

On a obtenu: $k = 1,8 \mu\text{S}/\text{cm} = 1,8 \times 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$; $C = 3,80 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times (1,8 \times 10^{-6})}{3,80 \times 10^{-5}} = 47,4 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les valeurs de conductances molaires calculées se trouvent dans le Tableau VIII ci-dessous.

Tableau VIII: Conductance molaire dans les complexes

Complexes	Concentration (mol. L ⁻¹)	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Conductance molaire (s.cm ² .mol ⁻¹)	Nombre d'ion
[Zn(L) ₂] 4H ₂ O	3,16 × 10 ⁻⁵	1,2 × 10 ⁻⁶	38,0	0
[Co(L) ₂]	3,79 × 10 ⁻⁵	1,1 × 10 ⁻⁶	29,0	0
[Ni(L) ₂]	3,80 × 10 ⁻⁵	1,8 × 10 ⁻⁶	47,4	0

Il ressort de ce tableau que tous les complexes ont des faibles valeurs de conductance molaire (inférieures à 100 S.cm².mol⁻¹). Ce qui indique que ces composés présentent un caractère moléculaire en solution aqueuse. D'où la nature non électrolytique des complexes [116].

III-7 Proposition des structures

De ce qui précède des analyses faites sur les complexes : le spectre IR, a montré la nature bidentée du ligand et la présence de molécule d'eau dans le complexe de Zn (II), l'analyse quantitative indique que la réaction s'est déroulée dans les proportions 1 :2 (M-L) pour les complexes de Zn (II), Co (II) et Ni (II). Les résultats de la conductimétrie ont révélé une structure moléculaire pour les complexes de Zn (II), Co (II) et Ni (II). De même, la théorie de liaison de valence (PAULING) a révélé une hybridation sp³ pour l'ion Zn²⁺ qui correspond à une géométrie tétraédrique pour le complexe de Zn (II). Le spectre UV-Visible des complexes de Co (II) et Ni (II) a attesté une géométrie tétraédrique pour les complexes de Co (II) et Ni (II). En accord avec les résultats obtenus pour les différentes analyses effectuées et la littérature, les structures des complexes ont été proposées à la Figure 18.

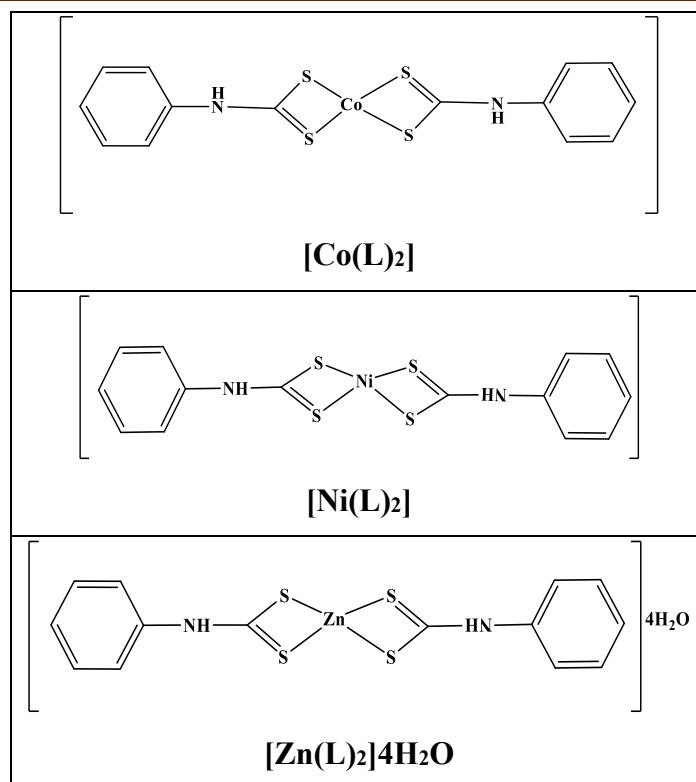


Figure 18: Structures proposées des complexes de Co (II), Ni (II) et Zn (II)

III-8 Diffraction aux rayons X sur poudre des nanoparticules obtenues

La DRX sur poudre a été effectué dans le but de déterminer les phases cristallines et la taille des nanoparticules. Les paramètres de réactions tels que : le pourcentage de dopage, le type de dopant et la nature de l'agent stabilisant, ont été variés dans le but d'étudier leur effet sur la phase cristalline, cristallinité et la taille des NPs obtenues.

Cas des nanoparticules de ZnS non dopé et dopé au Ni (II) (5%,10%,20%) préparées dans l'huile d'olive (HO)

Les diffractogrammes des NPs de ZnS avant et après le dopage à différentes teneurs (5%, 10% et 20%) de Ni (II) préparées dans l'huile d'olive (HO) sont présentés à la Figure 19. Les résultats montrent des pics correspondants aux valeurs (hkl), (111), (220), (311) attribuables à la phase cristalline cubique du ZnS de la référence JCPDS : 96-500-0089 [117,118]. Par ailleurs, les pics non indexé (*) pourraient être attribués aux impuretés. Cependant, nous observons une amélioration de la cristallinité en fonction du pourcentage de dopage. Ce qui pourrait être dû à la réorganisation des atomes dans la structure du ZnS grâce à la substitution du Zn (II) par les ions Ni²⁺ [119]. La taille moyenne des cristallites de ZnS simples et dopées calculée en utilisant l'équation de Debye Scherrer (Equation 5) à différent pourcentage de dopage varie entre 25,83-77,62 nm (Tableau XV de l'annexe 2) en utilisant le plan (111). Les

résultats révèlent que, la variation du pourcentage de dopage a eu une influence sur la cristallinité et la taille des nanoparticules de ZnS obtenues après dopage.

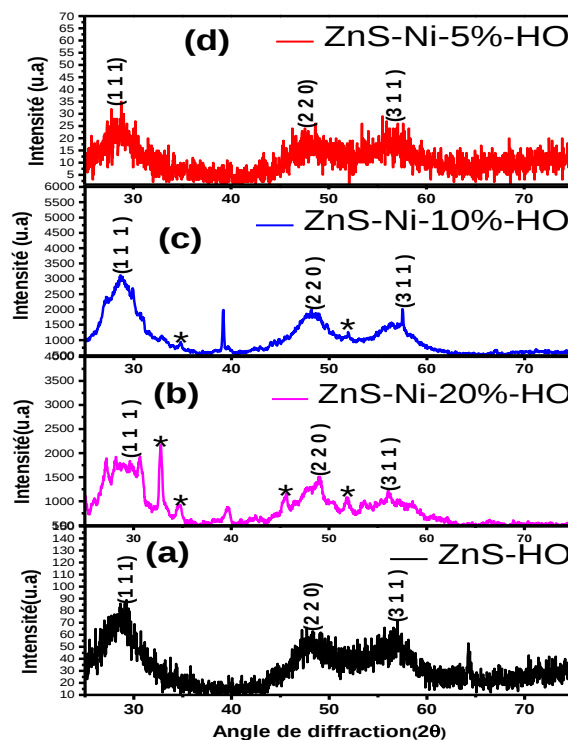


Figure 19: Diffractogrammes des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) à 5%, 10% et 20% préparées dans l'huile d'olive (HO)

Cas des nanoparticules de ZnS dopées au Co (II) (5%,10%,20%) préparées dans l'huile d'olive (HO)

Dans le but d'étudier l'influence du type de dopant sur les propriétés structurales des nanoparticules de ZnS, le Ni (II) a été remplacé par le Co (II) dans les conditions de réaction similaires et les résultats sont illustrés à la Figure 20. Les diffractogrammes des nanoparticules de ZnS dopées aux Co (II) à 5%,10% et 20% à 230 °C (Figures 20 (d, c, b)) montrent des pics de diffraction, (111), (220), (311). Correspondant à la phase cristalline cubique de ZnS de la référence JCPDS : 96-500-0089 [118]. Les pics non indexés matérialisés par (*) pourrait être attribués aux impuretés. La même tendance a été observée lorsque, le pourcentage de dopage a été augmenté. La taille moyenne des cristallites calculée en utilisant l'équation de Debye Scherrer (Equation 5) à différents pourcentages de dopage varie entre 12,00-53,60 nm (Tableau XVI de l'annexe 2) en utilisant le plan (111). La différence observée au niveau de la cristallinité et de la taille montre que, le type de dopant a une influence sur la cristallinité et la taille des NPs de ZnS obtenues. La variation de la taille des NPs dopées, en fonction du type de dopant pourrait être due à la différence des rayons atomiques entre le Ni (II) et le Co (II) [117].

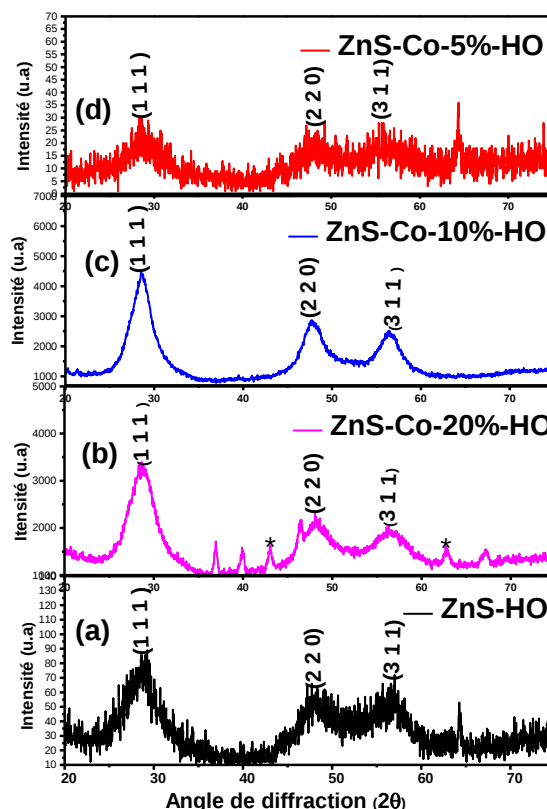


Figure 20: Diffractogrammes des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à 5%, 10% et 20% préparées dans l'huile d'olive (HO)

Cas des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) (5%, 10%, 20%) Synthétisées dans l'huile de ricin (HR)

Afin d'étudier l'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés structurales des nanoparticules de ZnS, l'huile d'olive (HO) a été remplacée par l'huile de ricin (HR) dans les conditions de réaction similaires. La structure des phases des NPs de ZnS simples et dopées au Ni (II) a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre comme le montre la Figure 21. Les résultats révèlent des plans de diffractions (111), (220), (311) caractéristiques de la phase cubique du ZnS de la référence JCPDS : 96-500-0089 [115]. Les résultats révèlent également que le dopage des NPs à 10% s'avère plus cristallisé que celle des NPs dopées à 5% et 20%. De plus, la taille moyenne des cristallites de ZnS simples et dopées calculée en utilisant l'équation de Debye Scherrer (Equation 5) à différents pourcentages de dopage varie entre 22,20-56,60 nm (Tableau XVII l'annexe 2) en utilisant le plan (111). Les résultats montrent que, la variation du pourcentage de dopage a eu une influence sur la cristallinité et la taille des nanoparticules de ZnS.

Lorsque l'huile d'olive est remplacée par l'huile de ricin, on observe une amélioration de la cristallinité du ZnS synthétisé dans l'huile de ricin (HR) par rapport au ZnS préparé dans

l'huile d'olive (HO) ce qui pourrait être dû à la modification de la nature de l'agent stabilisant. Par ailleurs, la taille des NPs de ZnS simples préparées dans l'huile d'olive (56,41 nm) est presque similaire à celle des NPs de ZnS simples synthétisées dans l'huile de ricin (56,60 nm). La différence observée au niveau de la cristallinité et de la taille des nanoparticules dopées lorsque l'huile de ricin est remplacée par l'huile d'olive révèle que la nature de l'agent stabilisant a une influence sur la cristallinité et la taille des NPs de ZnS dopées au Ni (II). Ce qui est en accord avec les travaux rapportés dans la littérature [120]

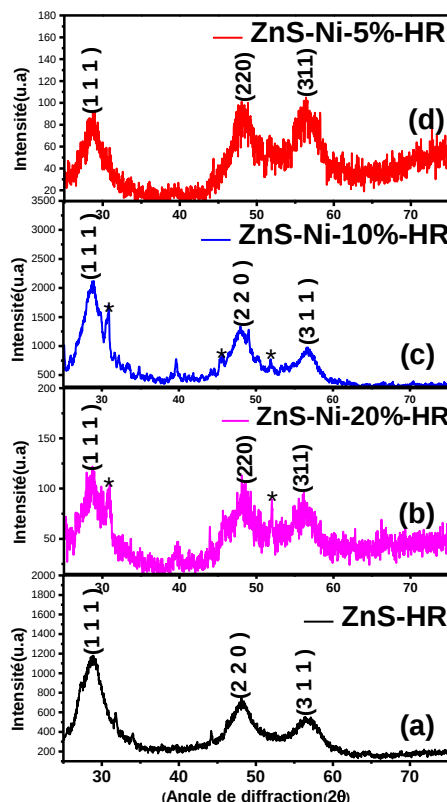


Figure 21: Diffractogrammes des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées aux Ni (II) à 5%, 10% et 20% préparées dans l'huile de ricin (HR)

Cas des nanoparticules de ZnS dopées au Co (II) (5%,10%,20%) préparées dans l'huile de ricin (HR)

La Figure 22 représente le diffractogramme des NPs de ZnS dopées aux Co (II) à 5%, 10% et 20% dans l'huile de ricin (HR). Les résultats montrent des pics correspondants aux valeurs (hkl), (111), (220), (311) attribuables à la phase cristalline cubique du ZnS de la référence JCPDS : 96-500-0089 [117,118]. Par ailleurs, les pics non indexés (*) pourraient être attribués aux impuretés. Lorsqu'on fait varier le pourcentage de dopage, une amélioration de la cristallinité à l'exception des NPs de ZnS dopées au Co (II) à 20% a été observée. La taille

moyenne des cristallites calculée en utilisant l'équation de Debye Scherrer (Equation 5) à différents pourcentages de dopage est dans l'intervalle 12,92-53,53 nm (Tableau XVIII de l'annexe 2) en utilisant le plan (111). Ces résultats indiquent que, la variation du pourcentage de dopage a une influence sur la cristallinité et la taille des nanoparticules de ZnS obtenues après dopage. Une variation de la taille des NPs de ZnS dopées préparées dans l'huile de ricin en fonction des différents dopants (Ni (II), Co (II)) (Tableau XVII et XVIII de l'annexe 2) a été également observée. Cette variation montre que le type de dopant influence sur la taille des nanoparticules de ZnS. La même tendance est observée lorsque l'huile d'olive est remplacée par l'huile de ricin dans la même condition pour les NPs de ZnS dopées au Co (II).

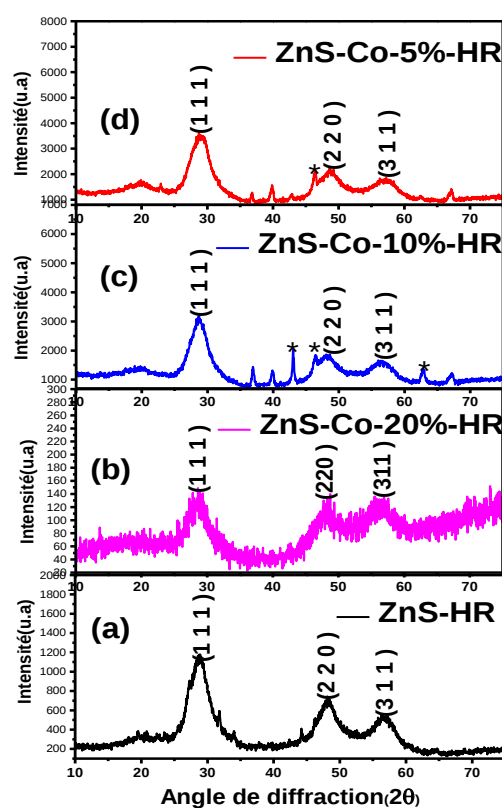


Figure 22: Diffractogrammes des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à 5%, 10% et 20% préparées dans l'huile de ricin (HR)

En définitif, il a été remarqué que, le type de dopant, a eu une influence plus prononcée sur la taille des NPs que sur leur cristallinité. Par contre, le pourcentage de dopage et la nature de l'agent stabilisant ont eu un effet sur la taille et la cristallinité des NPs de ZnS obtenues.

III-9 Propriétés optiques des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) et au Ni (II)

La Spectroscopie UV-Visible a été effectuée afin de déterminer l'énergie de la bande interdite des NPs de ZnS pures et dopées. Les paramètres de réactions tels que : le pourcentage

de dopage, le type de dopant et la nature de l'agent stabilisant, ont été effectués dans le but d'étudier leurs influences sur les propriétés optiques des NPs obtenues.

 Cas des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) (5%, 10%, 20%) synthétisées dans l'huile d'olive (HO)

L'effet du pourcentage de dopage (5%, 10%, 20%) sur les propriétés optiques des nanoparticules de ZnS préparées dans l'huile d'olive a été évalué. Les spectres UV-Visibles et leurs courbes de λ_{auc} des NPs de ZnS simples et dopées au Ni (II) synthétisées dans l'huile d'olive à 230 °C sont présentés à la Figure 23 (a-c) et la Figure 33(d) de l'annexe 1 respectivement. Les énergies de bandes interdites sont dans la gamme de 1,28-2,1 eV (Tableau IX). Ces valeurs correspondent à un décalage vers le rouge en comparaison avec la valeur du ZnS massif (3,68 eV) en raison de la grande taille des NPs [120]. Lorsqu'on varie le pourcentage de dopage (5%, 10% et 20%), on observe une augmentation des énergies de bande interdite des NPs de ZnS dopées comparées à celle du ZnS (Figure 23 (a-c)). Cette augmentation pourrait être due à la substitution du Zn (II) par les ions Ni^{2+} qui provoque un désordre de composition dans la structure de ZnS [121]. On observe également, un Blue shift plus prononcé pour les NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 5% (2,10 eV) que pour les NPs de ZnS dopées à 10% et 20% (1,83 eV et 2,00 eV). Ce qui montre qu'une augmentation du pourcentage de dopage affecte les propriétés optiques des NPs de ZnS obtenues après dopage. Les énergies des bandes interdites des NPs de ZnS simples et dopées au Ni (II) à 5%, 10%, et 20% sont petites comparées à celles rapportées dans la littérature, ce qui pourrait être très intéressante pour les applications photocatalytiques [121,122].

 Cas des nanoparticules de ZnS dopées au Co (II) (5%,10%,20%) synthétisées dans l'huile d'olive (HO)

Dans le but d'étudier l'influence du type de dopant sur les propriétés optiques des nanoparticules de ZnS, le Ni (II) a été remplacé par le Co (II) dans les conditions de réaction similaires et les résultats sont illustrés à la Figure 23 (e, f) et la Figure 33(g) de l'annexe 1. Les écarts énergétiques sont dans l'intervalle de 1,65-1,88 eV (Tableau IX). Ces valeurs correspondent à un Red-shift par rapport à la valeur du ZnS massif (3,68 eV) en raison de la grande taille des nanoparticules de ZnS dopées obtenues [122]. La même tendance dans les propriétés optiques est observée lorsque le pourcentage de dopage est varié. Cependant, nous remarquons que l'augmentation du pourcentage de dopage entraîne une diminution de la bande interdite dans les NPs de ZnS dopées au Co(II) Comparé aux NPs de ZnS dopées au Ni(II).

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de Zinc sulfure dopées au Cobalt et au Nickel : Application photocatalytique

Cette diminution observée au niveau des énergies de la bande interdite lorsque le Ni(II) est remplacé par le Co(II) dans des conditions de réaction similaire montre que, le type de dopants affecte l'énergie de la bande interdite des NPs de ZnS [122,123]. Cela pourrait être dû à l'inégalité des rayons atomiques des différents dopants [122,123]. Ces résultats révèlent également que, les énergies des bandes interdites des NPs de ZnS dopées au Co(II) sont inférieures à celles rapportées dans la littérature [123]. De plus, les résultats montrent que le dopage à 5% permet d'obtenir des énergies de bandes interdites plus grandes comparées aux NPs dopées à 10% et 20% respectivement.

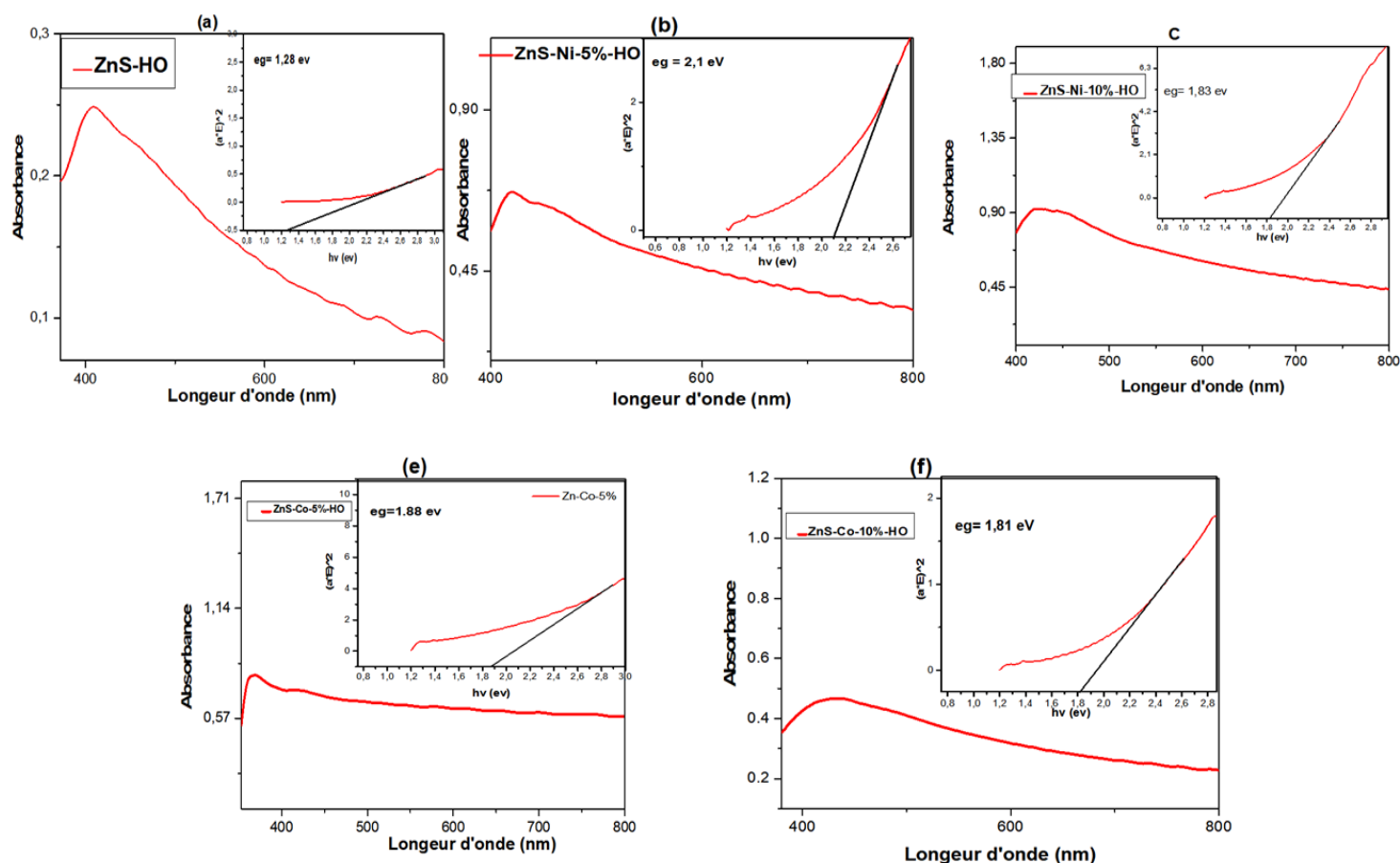


Figure 23: Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de tauc des NPs de : a) ZnS simples ; b) ZnS dopées au Ni (II) à 5% ; c) ZnS dopées au Ni (II) à 10% ; e) ZnS dopées au Co (II) à 5% ; f) ZnS dopées au Co (II) à 10% préparées dans l'huile d'olive

Tableau IX: Valeurs comparatives des écarts énergétiques des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) et au Co (II) préparées dans l'huile d'olive

Nanoparticules	Eg(eV) obtenue	Eg(eV) de la littérature	Références
ZnS-HO	1,28	3,25-3,57	[121,122]
ZnS-Ni-5%-HO	2,10	2,90-3,53	[121,122]
ZnS-Ni-10%-HO	1,83	2,80-3,37	[121,122]
ZnS-Ni-20%-HO	2,00	2,50-2,80	[121,122]
ZnS-Co-5%-HO	1,88	2,99-3,44	[123]
ZnS-Co-10%-HO	1,81	2,83-3,30	[123]
ZnS-Co-20%-HO	1,65	2,50-3,00	[123]

 Cas des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) (5%, 10%, 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR)

Afin d'étudier l'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés optiques des nanoparticules de ZnS, l'huile d'olive (HO) a été remplacée par l'huile de ricin (HR) dans les mêmes conditions de réaction et les résultats sont illustrés à la Figure 24 ((a-c) ; (e, f)) et la Figure 34 (d, g) de l'annexe 1. Les énergies de la bande varient dans la gamme 1,64 - 2,09 eV (Tableau X) lorsque l'huile de ricin a été utilisé comme agent stabilisant à 0%, 5%, 10% et 20%. Comparé à la valeur du ZnS massif (3,68 eV), ces valeurs correspondent à un décalage vers le rouge en raison de la grande taille des NPs dopées synthétisées [83]. Lorsque l'huile d'olive a été remplacée par l'huile de ricin, on observe que l'énergie de la bande interdite du ZnS préparé dans l'huile de ricin (1,64 eV) est supérieure à celle du ZnS synthétisé dans l'huile d'olive (1,28 eV). Cela pourrait être dû à la modification de la nature de l'agent stabilisant [124]. De plus, on observe une différence d'écart énergétique entre les NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 10% (1,70 eV) et 20% (2,10 eV) obtenues dans l'huile de ricin par rapport à celle des NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 10% (1,83 eV) et 20% (2,00 eV) dans l'huile d'olive respectivement. Cette différence montre que, le remplacement de l'huile d'olive par l'huile de ricin dans les conditions de réaction similaire influence sur les propriétés optiques des NPs de ZnS obtenues après dopage. Ces résultats révèlent également qu'une augmentation du pourcentage de dopage affecte les propriétés optiques des NPs de ZnS obtenues après dopage. Ces résultats sont en accords avec les travaux rapportés dans la littérature [102].

🚦 Cas des nanoparticules de ZnS dopées au Co (II) (5%, 10%, 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR)

Une tentative de la modification du type de dopant a été effectuée afin d'étudier son effet sur les propriétés optiques des nanoparticules de ZnS obtenues dans l'huile d'olive. Les courbes des spectres UV-Visible et leurs tracés de tauc sont illustrées à la Figure 24 (e, f) et à la Figure 34 (g) de l'annexe 1. Les bandes interdites calculées pour les échantillons dopés à 0%, 5%, 10% et 20% sont dans la gamme 1,88-1,95 eV. Ces valeurs correspondent à un décalage vers le rouge en comparaison avec la valeur du ZnS massif (3,68 eV) en raison de la grande taille des NPs [123]. La même tendance a été observée lorsqu'on varie le pourcentage de dopage. L'augmentation du pourcentage de dopage entraîne une diminution de la bande interdite dans les NPs de ZnS dopées au Co (II) à 5%, 10% et 20%. Le Co(II) introduit des états d'impuretés dans ces conditions, diminuant l'énergie nécessaire à l'excitation des électrons et facilitant la migration des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [103]. Comparé aux NPs de ZnS dopées à 10% et 20% (1,90 eV et 1,88 eV), les NPs de ZnS dopées au Co (II) à 5% possèdent une bande interdite (1,95 eV) plus grande. La différence entre les énergies de bandes interdites des NPs de ZnS dopées au Ni (II) par rapport à celle des NPs dopées au Co (II) (Tableau X), montre que le type de dopant affecte les propriétés optiques des NPs obtenues. Les énergies des bandes interdites des NPs de ZnS dopées au Co (II) à 5%, 10%, et 20% ont été améliorées comparée à celles rapportées dans la littérature [123]. Cela signifie que davantage de couples e^-/h^+ peuvent être générés par l'énergie de la lumière UV et que le taux de séparation des porteurs de charges est plus élevé, ce qui augmente la performance photocatalytique [101].

Par ailleurs, lorsqu'on remplace l'huile d'olive par l'huile de ricin on observe respectivement une augmentation de l'énergie de la bande interdite entre les NPs de ZnS dopées au Co (II) à 5% (1,88 eV), 10% (1,81 eV) et 20% (1,65 eV) préparées dans l'huile d'olive par rapport à celle des NPs de ZnS dopées au Co (II) à 5% (1,95 eV), 10% (1,90 eV) et 20% (1,88 eV) synthétisées dans l'huile de ricin respectivement. Ce résultat révèle que la modification de la nature de l'agent stabilisant a une influence sur les propriétés optiques des NPs obtenues [115,123].

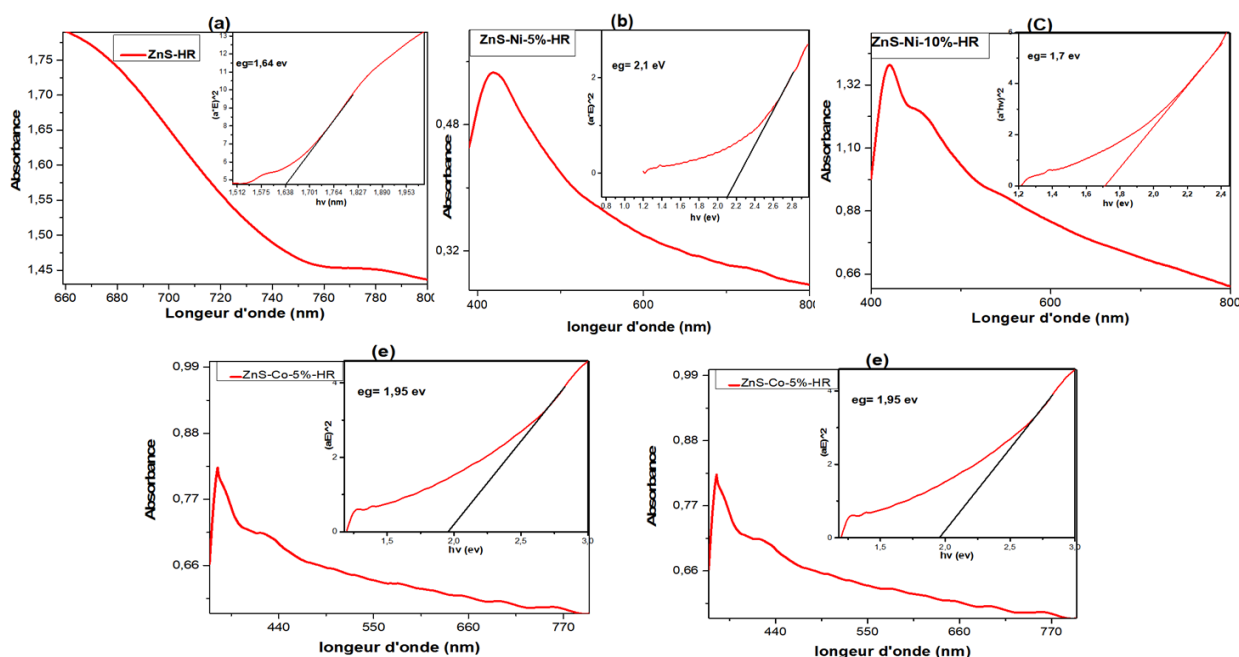


Figure 24: Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de tauc des nanoparticules de : a) ZnS simples ; b) ZnS dopées au Ni (II) à 5% ; c) ZnS dopées au Ni (II) à 10% ; d) ZnS dopées au Co (II) à 5% ; e) ZnS dopées au Co (II) à 10% préparées dans l'huile de ricin

Tableau X: Valeurs des écarts énergétiques (E_g) des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) et au Co (II) synthétisées dans l'huile de ricin

Nanoparticules	$E_g(\text{eV})$ obtenue	$E_g(\text{eV})$ de la littérature	Reference
ZnS-HR	1,64	3,50-3,70	[95,100]
ZnS-Ni-5%-HR	2,10	3,20-3,60	[95,100]
ZnS-Ni-10%-HR	1,70	3,00-3,30	[95,100]
ZnS-Ni-20%-HR	2,10	2,70-2,90	[95,100]
ZnS-Co-5%-HR	1,95	3,00-3,50	[103,114,115]
ZnS-Co-10%-HR	1,90	2,60-2,88	[103,114,115]
ZnS-Co-20%-HR	1,88	2,50-2,70	[103,114,115]

Les résultats du Tableau X révèlent que, les énergies de bande interdite (E_g) des NPs de ZnS dopées à 5% avec le Ni (II) ou le Co (II) dans l'huile de ricin, ont des valeurs d'énergies supérieures à celles des NPs de ZnS dopées au Ni (II) ou au Co (II) à 10% et 20%. Ce qui suggère que, le dopage à 10% et 20% s'avèrent meilleurs pour l'amélioration de la réponse lumineuse des nanoparticules de ZnS dans la région du visible [102]. De façon générale, les énergies des NPs de ZnS dopées au Ni (II) ou au Co (II) en faisant varier le pourcentage de dopage et la nature de l'agent stabilisant sont plus élevées que pour les NPs de ZnS pures, en raison de l'effet de confinement quantique [33]. Ce déplacement vers le bleu est une indication claire de l'incorporation du dopant (Ni (II), Co (II)) dans le réseau de ZnS [98]. Les résultats ont montré que, la modification du pourcentage de dopage, de la nature de l'agent stabilisant et le type de dopant ont une influence sur les propriétés optiques des NPs de ZnS, ce qui pourrait avoir un effet sur activité photocatalytique [92,94,96].

III- 10 Propriétés de photoluminescence des nanoparticules obtenues

La photoluminescence a été effectuée afin d'étudier les propriétés optiques des nanoparticules dopées et non dopées. Les paramètres de réactions tels que : le pourcentage de dopage, le type de dopant et la nature de l'agent stabilisant, ont été effectués dans le but d'étudier leurs effets sur les Propriétés photoluminescents des NPs obtenues.

Cas des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de Ricin (HR)

Les spectres de photoluminescence des NPs de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à différents pourcentages sont présentés à la Figure 25.

Le spectre des NPs de ZnS non dopées (Figure 25 a) présente trois sous-pics. Le premier autour de 490 nm est attribué à une émission bleue qui correspond à une recombinaison des porteurs de charges électrons-trous entre la bande de valence et la bande de conduction [125]. Le second à 582 nm est une émission jaune qui correspond à l'effet de piégeage (recombinaison des électrons capturés dans la vacance du soufre avec un trou dans la bande de valence du ZnS) [126]. En fin le troisième autour de 736 nm est une émission rouge qui correspond aux défauts d'interface des nanoparticules de ZnS non dopées [125]. Par contre, le spectre PL des NPs de ZnS dopées au Co (II) à 5% présente quatre sous-pics dont un sous-pic bleu (470 nm), jaune (580 nm) et deux sous-pics rouges (660 nm et 730 nm). La faible intensité du sous-pic bleu (Figure 25 (b)) par rapport aux pics d'émissions bleues des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées à 20% implique que, on a moins de phénomène de recombinaison des porteurs de charge au sein des NPs de ZnS dopées à 5% comparé aux NPs de ZnS simples et dopées au Co (II) à 20% [131]. Ce qui pourrait avoir un effet sur l'activité photocatalytique. Le spectre des nanoparticules de ZnS dopées au Co (II) à 10% (Figure 25 c) montre trois sous-pics dont un vert (498 nm), un orange (591 nm) et un rouge (734 nm). Le sous-pic vert correspond aux émissions piège tans dis que, le sous-pic orange correspond aux transitions d-d du Co (II) confirmant ainsi le dopage des NPs de ZnS [127]. Par contre le spectre des nanoparticules dopées au Co (II) à 20% (Figure 25(d)) présente également trois sous-pics dont un bleu (490 nm), un orange (590 nm) et un rouge (731 nm). La variation des intensités des sous-pics d'émissions entre les différentes nanoparticules est due aux défauts ou au phénomène de recombinaison au sein des NPs [126]. Cependant, la différence entre les intensités des pics d'émissions des NPs de ZnS simples et dopées à différent pourcentage, montre l'influence du pourcentage de dopage sur les propriétés photoluminescentes des NPs obtenues. Il est intéressant de noter que, la forme des spectres photoluminescents de la Figure 25 n'ont pas changés. Ce qui prouve que, le Co (II) n'a pas formé un nouveau centre dans le réseau du ZnS [128].

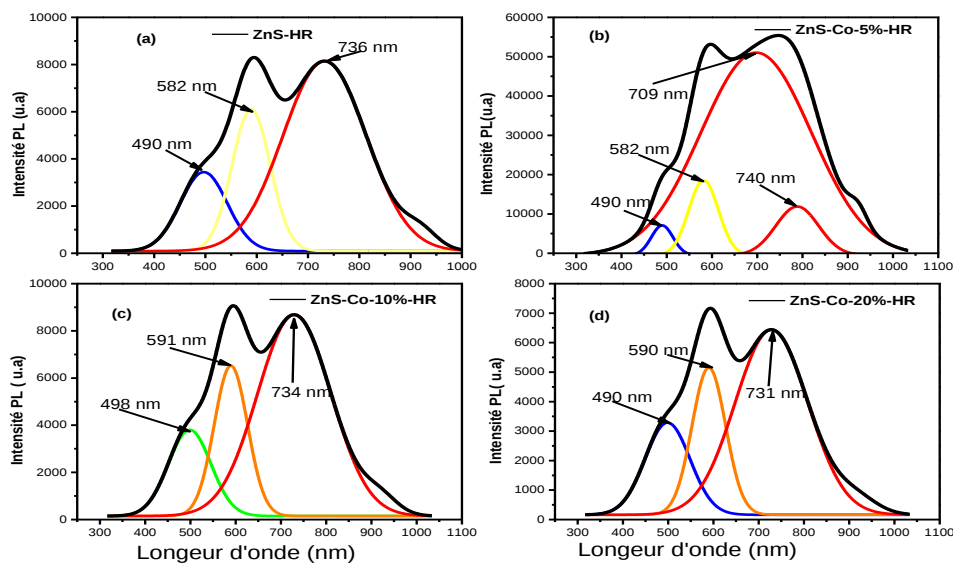


Figure 25: Spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à 5%,10% et 20% synthétisées dans l'huile de ricin (HR)

Cas des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) à 5%,10% et 20% synthétisées dans l'huile de Ricin (HR)

Dans le but d'étudier l'influence du type de dopant sur les propriétés photoluminescentes des nanoparticules de ZnS, le Co (II) a été remplacé par le Ni (II) dans les mêmes conditions de réaction et les résultats sont illustrés à la Figure 26. L'allure du spectre PL du ZnS non dopées est presque semblable à celui des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) à 5%. Seulement, les sous-pics d'émissions de ces deux spectres ont des intensités d'émissions différentes. En effet, le sous-pic bleu des nanoparticules de ZnS non dopées (Figure 26 (a)) a une intensité plus grande que celui des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) à 5% (Figure 26 (b)). Cela pourrait être dû à la présence des phénomènes de recombinaisons des porteurs de charges photogénérés [129]. De même, le sous-pic rouge autour de 736 nm des nanoparticules de ZnS non dopées à une intensité plus forte que les pics d'émissions rouges (730 nm et 740 nm) des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) à 5%. Cela s'explique par la présence des défauts au sein des nanoparticules [124]. Par contre, le sous-pic jaune à 586 nm des nanoparticules dopées au Ni (II) à 5% à une intensité supérieure à celle des nanoparticules de ZnS non dopées. Le spectre des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) à 10% et 20% présente les mêmes types d'émissions. Seulement les nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) à 10% (Figure 26 (c)) présente plus de sous-pics rouges comparé aux nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) à 20% (Figure 26 (d)). Cela signifie que les NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 10% présentent plus de défauts de surface [124]. De plus, l'intensité des émissions vertes (533 nm) et oranges (596 nm) des NPs dopées aux Ni (II) à 10% (Figure 26 (c)) est supérieure à celle

des NPs dopées au Ni (II) à 20% (Figure 26 (d)). Dans l'ensemble, lorsqu'on fait varier le pourcentage de dopage, on observe une variation de l'intensité des pics sur les différents spectres des NPs de ZnS dopées. Cette variation montre l'influence du pourcentage de dopage sur les propriétés PL des NPs. Ce qui est en accord avec la littérature [129].

La différence des intensités des pics d'émissions entre les NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 5%, 10% et 20% (Figure 26) et celle dopées au Co (II) à 5%, 10% et 20% (Figure 25) respectivement, révèle également l'influence du type de dopant sur les propriétés PL des NPs obtenues [124].

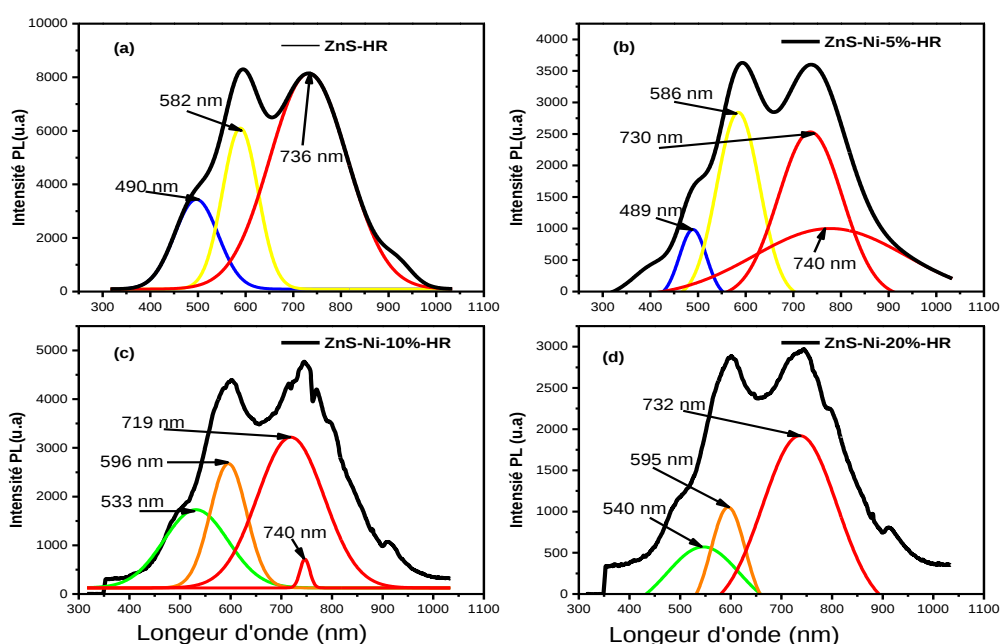


Figure 26: Spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) à 5%,10% et 20% synthétisées dans l'huile de ricin

Cas des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II), à 5%,10% et 20% synthétisées dans l'huile d'olive (HO)

Afin d'étudier l'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés photoluminescence des nanoparticules de ZnS, l'huile de ricin (HR) a été remplacée par l'huile d'olive (HO) dans les conditions de réaction similaires et les résultats sont présentés à la Figure 27. Le Spectre des nanoparticules de ZnS non dopées (Figure 27 (a)) présente trois sous-pics dont un sous-pic bleu autour de 489 nm, un jaune (589 nm) et un rouge (732 nm). Par contre le spectre PL des nanoparticules de ZnS dopées au Co (II) à 5% (Figure 27 (b)) présente quatre sous-pics dont deux sous-pic bleus (488 nm), un pic jaune (589 nm) et un pic rouge (733 nm). L'intensité des sous-pics bleus de la Figure 27 (b) est faible par rapport aux pics d'émissions bleus des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées à 10% (Figure 27 (a) et (c)). Tandis que,

le spectre des nanoparticules de ZnS dopées au Co (II) à 10% (Figure 27 (c)) indique trois sous-pics dont un bleu (477 nm), un jaune (589 nm) et un rouge (729 nm). Les observations similaires ont été effectuées dans le cas des NPs de ZnS dopées au Co (II) à 20% (Figure 27 (d)). Cependant, l'intensité des pics d'émissions des NPs de ZnS non dopées et dopées à 5%, et 10% sont supérieures aux pics d'émissions des NPs dopées à 20%. Cela pourrait être attribué à la présence des défauts de surface ou au phénomène de recombinaison [126]. Ces résultats montrent que le pourcentage de dopage affecte sur les propriétés PL des NPs. La différence observée au niveau des intensités des pics d'émissions entre les NPs de ZnS non dopées et dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) lorsque l'huile de ricin est changée par l'huile d'olive dans les mêmes conditions de réaction révèle l'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés photoluminescentes des NPs.

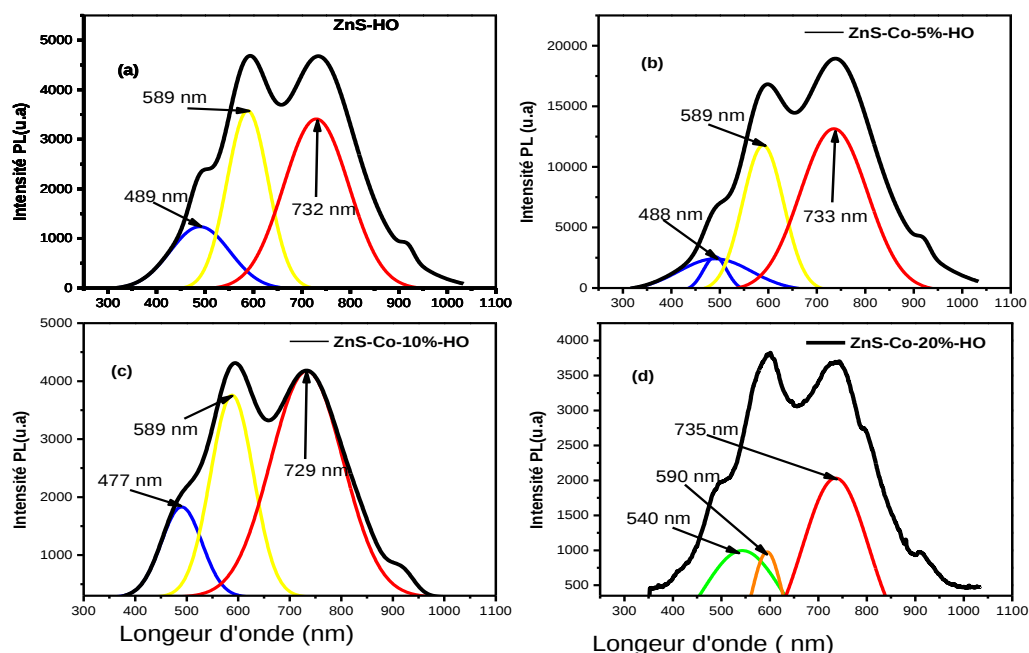


Figure 27: Spectres photoluminescents des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à 5%, 10% et 20% synthétisées dans l'huile d'olive

Cas des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II), à 5%, 10% et 20% synthétisées dans l'huile d'olive (HO)

Les spectres photoluminescents des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) à différents pourcentages dans l'huile d'olive sont présentés à la Figure 28. Le spectre PL des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) à 5% montre quatre sous-pics dont un vert, un orange et deux rouges. Le spectre des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) à 10% (Figure 28 (c)) indique trois sous-pics dont deux jaunes (590 nm), et un rouge (742 nm). Tandis que, le spectre des nanoparticules dopées au Ni (II) à 20% (Figure 28 (d)) montre trois sous-pics dont un

orange et deux rouges. On remarque que, les nanoparticules de ZnS non dopées et dopées à 5% et 20% présente plus d'émissions rouges que celle des NPs dopées au Ni (II) à 10%. L'intensité d'émission du sou-pic jaune des NPs de ZnS simples (Figure 28 (a)) est supérieur aux sous-pics jaunes des NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 10%. De même, l'intensité d'émission du sous-pic orange des NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 5% est supérieur à celles des NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 20%. On observe une variation de l'intensité des pics d'émissions en fonction du pourcentage de dopage. Ces résultats montrent l'influence du pourcentage de dopage sur les propriétés PL des NPs. La même tendance a été observé lorsque on a remplacé le Co (II) par le Ni (II) et l'huile de ricin par l'huile d'olive.

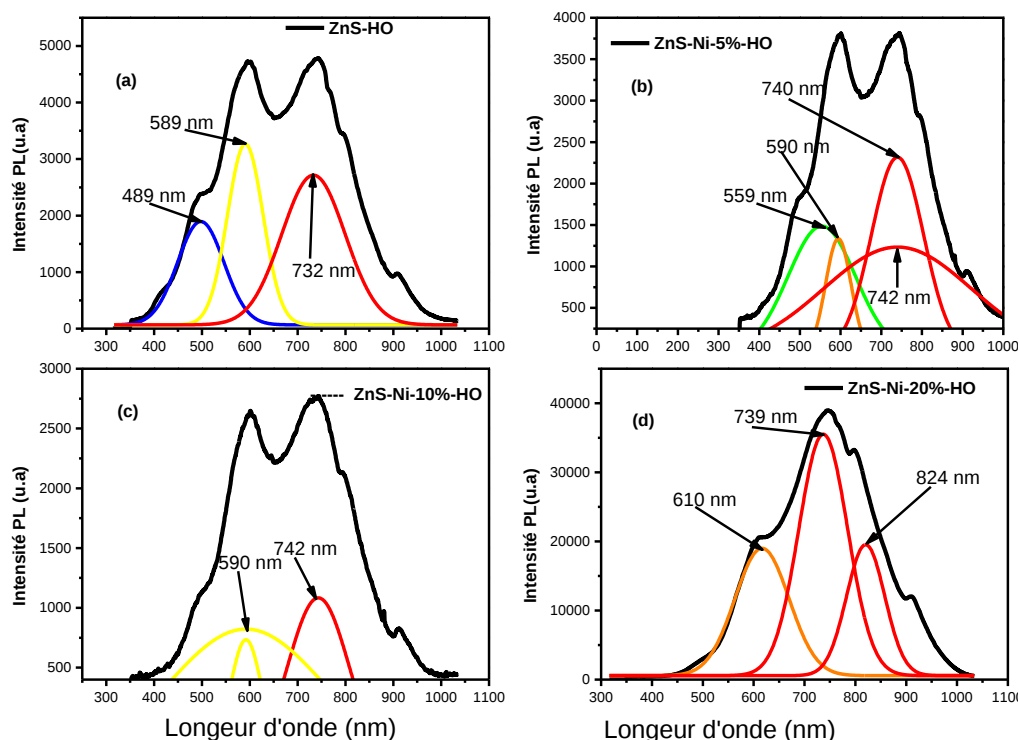


Figure 28: Spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) à 5%, 10% et 20% synthétisées dans l'huile d'olive

De manière générale, les spectres PL des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) et au Ni (II) synthétisées dans l'huile de ricin et l'huile d'olive, ont révélé la présence des défauts et des phénomènes de recombinaisons au sein des différentes nanoparticules obtenues. Plus des émissions dans le domaine du visible a été observées dans les différents spectres PL des NPs. Cela pourrait être dû à la présence des défauts à la surface des NPs. Ces défauts de surface pourraient augmenter les propriétés d'absorptions des NPs non dopées et dopées [120,127].

III-13 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) et au Ni (II)

L'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Ni (II) ou au Co (II) synthétisées dans l'huile d'olive ou l'huile de ricin a été évaluée sur la dégradation d'une solution aqueuse de bleu de méthylène (BM) sous irradiation ultra-violet. L'influence du pourcentage de dopage, du type de dopant et de la nature de l'agent stabilisant sur l'activité photocatalytique des NPs a été évalué.

✚ Cas des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II), à 5%,10% et 20% synthétisées dans l'huile de Ricin (HR)

Les activités photocatalytiques des NPs de ZnS simples et dopées au Co (II) à 5%, 10% et 20% synthétisées dans l'huile de ricin sont présentées à la Figure 29 et la Figure 35 de l'annexe 3. Les spectres d'absorption des aliquotes recueillis à différents intervalles de temps (c'est à dire à 15, 30, 45, 60, 75, et 90 min) après irradiation UV, montre qu'au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente, il y'a une diminution du pic d'absorption à 663 nm. Ce qui indique une dégradation du BM [101]. Les pourcentages de dégradation obtenus à 46,70% ; 42,20%,71,70% et 34,44% (Tableau XI) ont été obtenus respectivement pour les NPs de ZnS-HR, ZnS-Co-5%-HR, ZnS-Co-10%-HR et ZnS-Co-20%-HR. On observe que, le taux de dégradation des NPs de ZnS-HR non dopées est supérieur à ceux des NPs de ZnS dopées au Co (II) à 5%, et 20%. Cette observation montre que, le dopage à 5% et 20% n'ont pas amélioré les propriétés photocatalytiques des NPs de ZnS. Cela pourrait être dû aux taux élevés des phénomènes de recombinaison des porteurs de charges au sein de ces NPs dopées [131]. Ce qui corrobore avec les résultats de la PL. Cependant, les NPs dopées au Co (II) à 10% (71,70%), présentent un meilleur pourcentage de dégradation comparé aux NPs de ZnS non dopées et dopées à 5% et 20%. Ce qui pourrait être dû à une meilleure séparation de charge photogénérée [130].

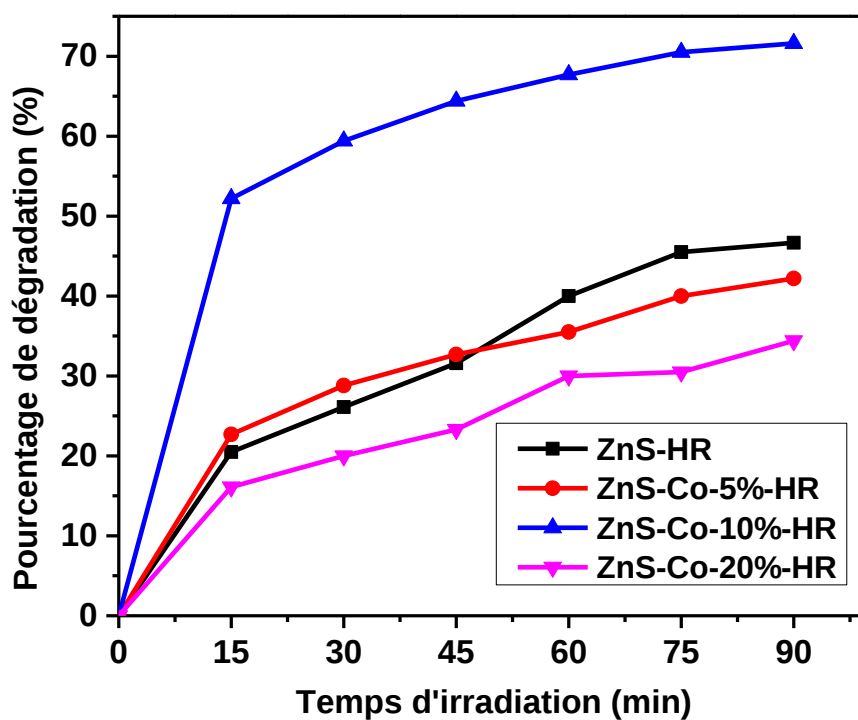


Figure 29: Courbes de dégradation du BM sous irradiation UV par les NPs de ZnS dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR)

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de Zinc sulfure dopées au Cobalt et au Nickel : Application photocatalytique

Tableau XI: Pourcentage de dégradation des nanoparticules de ZnS simples et dopées au Co (II) synthétisées en utilisant l'huile de ricin en fonction du temps de réaction

Echantillons	Temps (min)	Pourcentage de dégradation (%)
ZnS-HR	15	20,60
	30	26,11
	45	31 ,70
	60	40,00
	75	45,60
	90	46,70
ZnS-Co-5%-HR	15	22,80
	30	29,00
	45	32,80
	60	35,60
	75	40,00
	90	42,20
ZnS-Co-10%-HR	15	52,22
	30	59,44
	45	64,44
	60	67,80
	75	70,60
	90	71,70
ZnS-Co-20%-HR	15	16,11
	30	20,00
	45	23,33
	60	30,00
	75	30,60
	90	34,44

✚ Cas des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II), à 5%,10%,20% synthétisées dans l'huile de Ricin (HR)

Dans le but d'étudier l'influence du type de dopant sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnS, le Co (II) a été remplacé par le Ni (II) dans les mêmes conditions de réaction et les résultats sont illustrés à la Figure 30 et le Tableau XII. Les NPs de ZnS-Ni-5%-HR, ZnS-Ni-10%-HR et ZnS-Ni-20%-HR montrent des efficacités de dégradation de 69,44% ; 69,00% et 78,33% respectivement, après 90 min d'irradiation UV (Tableaux XII). On observe que, le taux de dégradation des NPs dopées est supérieur à celui du ZnS-HR. Cette différence, pourrait être due à l'effet du dopage sur les propriétés photocatalytiques [128]. On observe également que lorsqu'on, augmente le pourcentage de dopage cela entraîne une augmentation du taux de dégradation. Ces résultats montrent que le pourcentage de dopage affecte l'activités photocatalytiques des NPs de ZnS. Lorsque, le Co (II) est remplacé par le Ni (II) dans les mêmes conditions, on observe que le pourcentage de dégradation des NPs de ZnS-Ni-5%-HR et ZnS-Ni-20%-HR (69,44% et 78,33%) est respectivement supérieur à ceux des NPs de ZnS-Co-5%-HR et ZnS-Co-20%-HR (42,20% et 34,44%). Par contre, le pourcentage de dégradation des NPs de ZnS-Co-10%-HR (71,70%) est supérieur à ceux des NPs de ZnS-Ni -10%-HR (69,00%). Ces observations, pourraient être dû à la différence de rayon atomique entre le Co (II) et le Ni (II) [123]. Ces résultats montrent que le type de dopant influence les propriétés photocatalytiques des NPs. Cependant, le pourcentage de dégradation élevé des NPs de ZnS-Ni-20%-HR pourrait être dû au faible taux de recombinaison au sein de ces NPs[127]. Ce qui corrobore avec l'analyse PL.

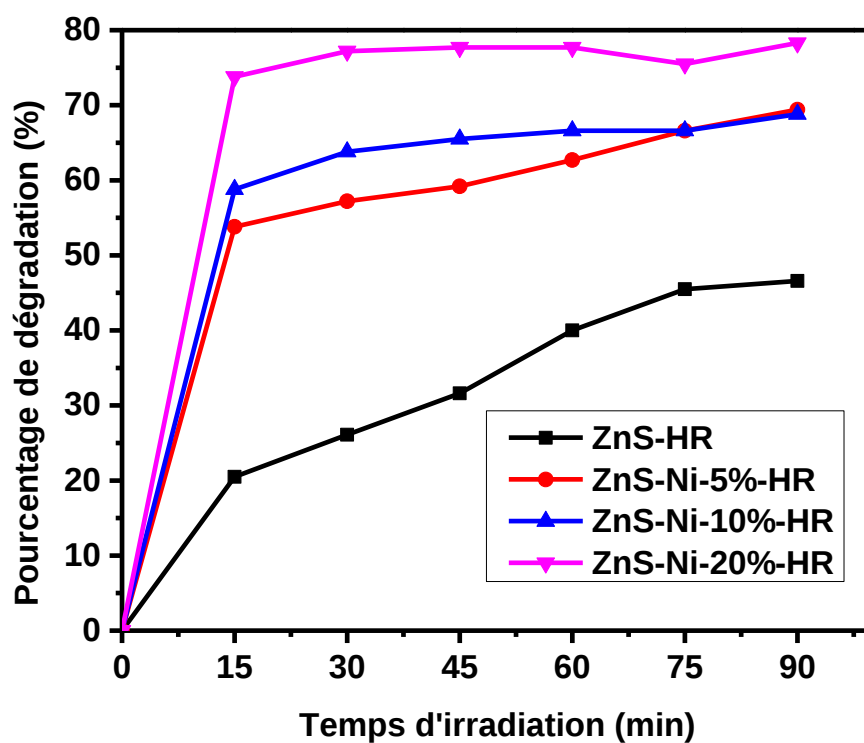


Figure 30: Courbes de dégradation du BM sous irradiation UV par les NPs de ZnS dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR)

Tableau XII: Pourcentage de dégradation des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) synthétisées dans l'huile de ricin en fonction du temps d'irradiation UV

Echantillons	Temps (min)	Pourcentage de dégradation (%)
ZnS-Ni-5%-HR	15	54,00
	30	57,22
	45	59,22
	60	62,80
	75	66,70
	90	69,44
ZnS-Ni-10%-HR	15	59,00
	30	64,00
	45	65,60
	60	66,70
	75	66,70
	90	69,00
ZnS-Ni-20%-HR	15	74,00
	30	77,22
	45	77,80
	60	77,80
	75	75,60
	90	78,33

✚ Cas des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) à 5%, 10% et 20% dans l'huile d'olive (HO)

Dans le but d'évaluer l'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnS, l'huile de ricin (HR) a été remplacée par l'huile d'olive (HO) dans les conditions de réactions similaires. Les activités photocatalytiques des nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) synthétisées dans l'huile d'olive sont présentées à la Figure 31 et la Figure 37 de l'annexe 3. Les résultats montrent que, le taux de dégradation des NPs de ZnS-HO (38,33%) est supérieur à ceux des NPs de ZnS-Co-5%-HO (26,70%) et ZnS-Co-10%-HO (31,11%). Cela pourrait être dû à un faible taux de recombinaison au sein des NPs de ZnS-HO comme le démontre l'analyse PL [131]. Lorsqu'on

fait varier le pourcentage de dopage, on observe une augmentation du taux de dégradation allant de 26,70%-58,33% (Tableaux XIII). Ces résultats montrent l'influence du pourcentage de dopage sur l'activité photocatalytique des NPs de ZnS. Par ailleurs, lorsque l'huile de ricin est remplacée par l'huile d'olive, on observe que le taux de dégradation des NPs de ZnS-HO (38,33%) est inférieur à celui des NPs de ZnS-HR (46,70%). Cette différence pourrait être dû à la modification de la nature de l'agent stabilisant [120]. Les résultats indiquent également que, les NPs de ZnS-Co-5%-HO, ZnS-Co-10%-HO (Tableau XIII) ont un taux de dégradation inférieur à celles des NPs de ZnS-Co-5%-HR, ZnS-Co-10%-HR respectivement (Tableau XI). Par contre, les NPs de ZnS-Co-20%-HO (58,33%) ont un taux de dégradation supérieur à celui des NPs de ZnS-Co-20%-HR (34,44%). Ce qui montrent que la modification de la nature de l'agent stabilisant affecte les propriétés photocatalytiques des NPs. Cependant, parmi les NPs de ZnS dopées au Co (II) synthétisées dans l'huile d'olive, les NPs de ZnS-Co-20%-HO ont présenté un meilleur taux de dégradation. Cela pourrait être dû à une meilleure séparation des charges photogénérées au sein de ces NPs [99] comme le démontre l'analyse PL.

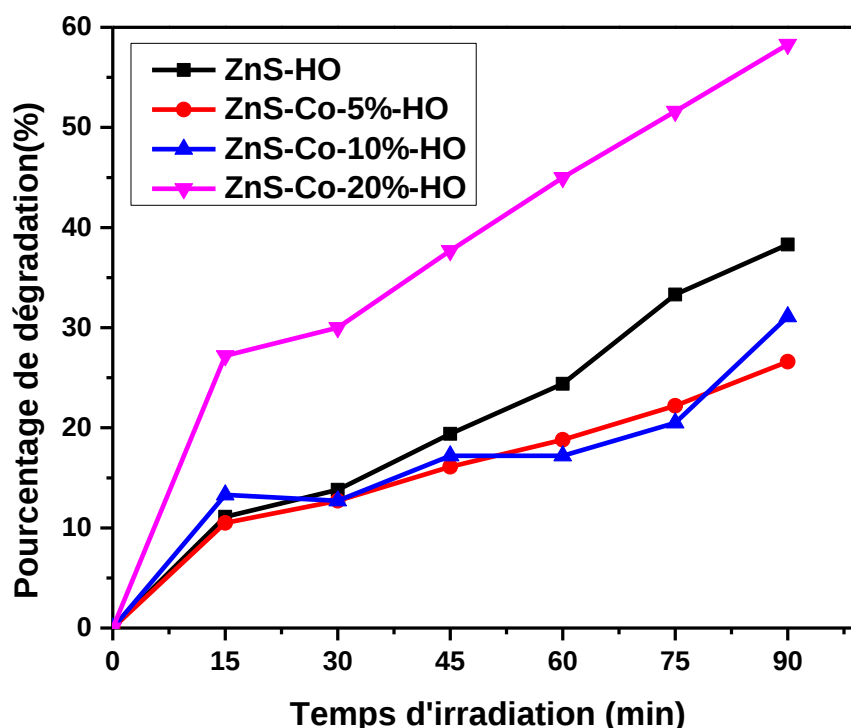


Figure 31: Courbes de dégradation du BM sous irradiation UV par les NPs de ZnS non dopées et dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive (HO)

Tableau XIII: Pourcentage de dégradation des nanoparticules de ZnS simples et ZnS dopées au Co (II) synthétisées dans l'huile d'olive en fonction du temps de réaction

Échantillons	Temps d'irradiation	Pourcentage de dégradation (%)
ZnS-HO	15	11,11
	30	14,00
	45	19,44
	60	24,44
	75	33,33
	90	38,33
ZnS-Co-5%-HO	15	10,60
	30	12,80
	45	16,11
	60	19,00
	75	22,22
	90	26,70
ZnS-Co-10%-HO	15	13,33
	30	12,80
	45	17,22
	60	17,22
	75	20,60
	90	31,11
ZnS-Co-20%-HO	15	27,22
	30	30,00
	45	37,80
	60	45,00
	75	51,70
	90	58,33

✚ Cas des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II), à 5%, 10% et 20% synthétisées dans l'huile d'olive (HO)

Une tentative de la modification du type de dopant a été effectuée afin d'étudier son effet sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnS obtenues dans l'huile d'olive. Les activités photocatalytiques des NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 5%, 10% et 20% sont présentées aux Figure 32 et Figure 38 de l'annexe 3. La même tendance a été observée lorsque le pourcentage de dopage (5%, 10% et 20%) (Tableau XIV) a été varié. Cependant, le taux de dégradation des NPs de ZnS-HO est supérieur au pourcentage de dégradation des NPs de ZnS-Ni-5%-HO, ZnS-Ni-10%-HO et ZnS-Ni-20%-HO. Cela pourrait être dû à la présence des défauts à la surface des NPs de ZnS-HO [125]. Ce qui corrobore avec l'analyse PL. Ces résultats montrent que le pourcentage de dopage a un effet sur les propriétés photocatalytiques des NPs de ZnS.

Par ailleurs, lorsque le Co (II) est remplacé par le Ni (II) dans les mêmes conditions, on observe que le pourcentage de dégradation des NPs de ZnS-Ni-5%-HO, ZnS-Ni-10%-HO et ZnS-Ni-20%-HO (22,22%, 25,00% et 32,22%) est respectivement inférieur à ceux des NPs de ZnS-Co-5%-HO, ZnS-Co-10%-HO et ZnS-Co-20%-HO (26,70%, 31,11% et 58,33%). Ce qui pourrait être dû à l'effet du type de dopant sur les propriétés photocatalytiques des NPs de ZnS et est en accord avec les travaux rapportés par Dong et al en 2010 [132].

En outre, lorsque l'huile de ricin est remplacée par l'huile d'olive, les taux de dégradation des NPs de ZnS dopées au Ni (II) (5%, 10%, et 20%) synthétisées avec l'huile d'olive (Tableaux XIV) est respectivement inférieur à ceux des NPs de ZnS dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) (Tableau XII) synthétisées dans l'huile de ricin. Cette observation montre l'influence de la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés photocatalytiques des NPs de ZnS [131].

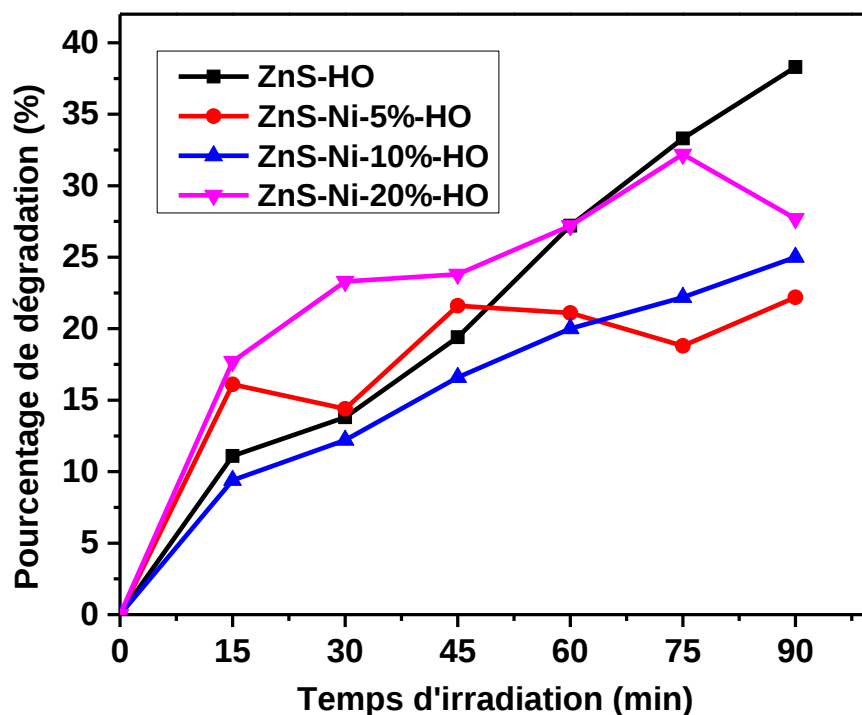


Figure 32: Courbes de dégradation du BM sous irradiation UV par les NPs de ZnS dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive (HO)

Tableau XIV: Pourcentage de dégradation des nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) synthétisées en utilisant l'huile d'olive en fonction du temps de réaction

Echantillons	Temps d'irradiations	Pourcentage de dégradation (%)
ZnS-Ni-5%-HO	15	16,11
	30	14,44
	45	21,66
	60	21,11
	75	18,88
	90	22,22
ZnS-Ni-10%-HO	15	9,44
	30	12,22
	45	16,70
	60	20,00
	75	22,22
	90	25,00
ZnS-Ni-20%-HO	15	17,80
	30	23,33
	45	25,00
	60	27,22
	75	32,22
	90	27,80

En somme nous avons mis en évidence l'influence des paramètres de réaction tels que : le pourcentage de dopage, le type de dopant et la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés photocatalytiques des NPs de ZnS. Il ressort de cette étude que, le rayon atomique des différents dopants et la nature de l'agent stabilisant ont influencé l'activité photocatalytique des NPs [129-131]. Au regard de l'application photocatalytique, il convient de noter que, les NPs de ZnS-Ni-20%-HR ont présenté un meilleur pourcentage de dégradation (78,33%). L'observation générale faite sur l'application photocatalytique des NPs de ZnS non dopées et dopées montre qu'elles pourraient rejoindre la gamme des NPs déjà connues pour le traitement des eaux usées car elles ont la capacité de dégrader les polluants qui s'y trouvent.

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail, nous pouvons dire que les objectifs fixés ont été atteints. L'anilinedithiocarbamate et les complexes de Zn (II), Co (II) et Ni (II) ont été synthétisés avec des rendements variant de 25,4 à 74,0%. Au regard des analyses quantitatives et spectroscopiques IR, UV-visible et en accord avec la littérature une structure tétraédrique a été proposé pour les différents complexes synthétisés.

Les NPs de ZnS non dopées et dopées au Co (II) ou au Ni (II) ont été synthétisées par thermolyse en utilisant le complexe de Zn (II) comme précurseur. L'analyse DRX sur poudre a montré la phase cubique dominante pour les NPs de ZnS non dopées et dopées au Co (II) et au Ni (II). L'analyse photoluminescente a montré la présence des défauts à la surface des NPs. Les nanoparticules synthétisées ont montré dans l'ensemble de bonnes propriétés optiques comparées au matériau massif. Les variations des bandes d'absorptions montrent que le pourcentage de dopage, le type de dopant et l'agent stabilisant influencent la taille moyenne des nanoparticules. Les NPs de ZnS dopées au Ni (II) à 5%, 10% et 20% synthétisées dans l'huile de ricin ont montré de bonnes propriétés photocatalytiques sur la dégradation d'un polluant organique persistant qui est le bleu de méthylène.

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

- Faire l'analyse thermogravimétrique (ATG) du complexe de Zn (II) dans le but d'étudier la décomposition thermique et la stabilité thermique de ce composé.
- 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 déterminer leurs formules brutes.
- Effectuer les analyses TEM et SEM des nanoparticules synthétisées afin de déterminer respectivement leurs morphologies et leurs propriétés de surface.
- Evaluer les propriétés photocatalytiques des nanoparticules synthétisées sur d'autres colorants organiques.

REFERENCES

- [1] K. Ibrahim, S. Khalid, Nanoparticles: properties, applications and toxicities, *Arab.J.Chem*, (2019), **12**, 908-931.
- [2] M.B. Tahir, A. Adeel, Semiconductor nanomaterials for the detoxification of dyes in real wastewater under visible-light photocatalysis, *J. Environ. Anal.Chem.*, (2019), **11**, 1-15.
- [3] K. Sharma, P. Raizada, V. Hasija, ZnS-based quantum dots as photocatalysts for water purification, *J. Water Process. Eng*, (2021), **43**, 102-217.
- [4] S. Liu, X. Xue, N. Zhang, Fabrication of Z-scheme $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}/\text{Co}_9\text{S}_8$ dual-functional photocatalyst for effective hydrogen evolution and organic pollutant degradation, *Nanotech.*, (2023), **34**, 1858703.
- [5] C. Diamian, A. Ajibade, ZnS, CdS and HgS nanoparticles Via Alkyl-phenyl Dithiocarbamate complexes as single source precursors, *Int.J.Mol.SCI*, (2011), **12**, 5539-5551.
- [6] W. Chuantao, P. Xiangxian, G. wang, Cobalt sulfide (Co_9S_8)-Based Materials with different Dimensions: properties, preparation and applications in Photo/ Electric catalysis and energy storage, *Photochem.*, (2023), **1**, 15-37.
- [7] F. Amirian, M. Molaie, A. R. Bahador, A new and simple UV assisted approach for synthesis of water soluble ZnS and transition metals doped ZnS nanoparticles (NPs) and investigating optical and photocatalyst properties, *J. Lumin.*, (2018), **196**, 174-180.
- [8] A.A. Othman, M.A. Osman, Influence of transition metals dopant type on the structural optical, magnetic, and dielectric properties of ZnS nanoparticles prepared by ultrasonication process, *Mater. Sci. Eng. B*, (2021), **270**, 115-195.
- [9] S. Jayanti, G. Aayush, O.P. Pandey, Effect of Zr doping and ageing on optical and photocatalytic properties of ZnS, *nanopowder, Nanosci. Nanotechnol*, (2019), **45**, 13671-13678.
- [10] R.S, Choudhury, A. Goswami, Supramolecular reactive sulphur nanoparticles: a novel and efficient antimicrobial agent, *J. Appl Microbiol*, (2012), **114**, 1-10.
- [11] C. Jagodish, Sarker, H. Greame, Dithiocarbamate complexes as single source precursors to nanoscale binary, ternary, and quaternary metal sulfides, *Chem.Rev*, (2021), **121**, 6057-6123.
- [12] L.D. Nyamen, A.A. Nejo, V.S.R. Pullabhotla, P.T. Ndifon, M.A. Malik, J. Akhtar, P. O'Brien, N. Revaprasadu, The syntheses and structures of Zn (II) heterocyclic piperidine and tetrahydroquinoline dithiocarbamates and their use as single source precursors for ZnS nanoparticles, *Polyhedron*, (2014), **67**, 129-135.

- [13] A. Edward, Inhibition of rat brain and human red cell acetylcholinesterase by dithiocarbamate herbicides, *Toxicol. Res.*, (2020), **3**, 1-10.
- [14] P. Kumarip, P. Chandran, S.S. Khan, Synthesis and characterization of silver sulfide nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial applications, *J. Photochem. Photobiol, B: Biology*, (2014), **141**, 235-240.
- [15] G. Krantzberg, A. tanik, J.S.A. Docarmo, Advances in water quality control, *Int. J. sci. rés. publi*, (2010), **10**, 1-15.
- [16] M.K. Sahu, Semiconductor Nanoparticles Theory and Applications, *Int. J. Appl. Eng.*, (2019), **14**, 491-494.
- [17] T. Steiner, Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications, *Artech. House Inc.*, (2004), **1**, 432.
- [18] M.A. Smith, S. Nie, Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering, *Acc. Chem. Res.*, (2010), **43**, 190–200.
- [19] L.J. Brillson, The structure and properties of metal-semiconductor interfaces, *Surf. Sci. Rep.*, (1982), **10**, 123-326.
- [20] L.I. Berger, Semiconductor Materials, *Tech. Eng.*, (2020), **496**, 1-10.
- [21] N. Hossain, M.H. Mobarak, M. A. Mimona, M.A. Islam, A. Hossain, F. T. Zohura, M. A. Chowdhury, Advances and significances of nanoparticles in semiconductor applications, *Results Eng*, (2023), **19**, 101-347.
- [22] S. Suresh, Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications, *Nanosci. Nanotechnol*, (2013), **3**, 62-74.
- [23] R. K. Mohapatra, Nanomaterials, *RKM_Chem._Nano._GCE. Kjr.*, (2020), **1**, 1-16.
- [24] N. Joudeh, D. Linke, Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists, *J. Nanobiotechnology*, (2022), **20**, 1-29.
- [25] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations, *Beilstein J. Nanotechnol.*, (2018), **9**, 1050–1074.
- [26] M.F. Hochella, M.G. Spencer, K.L. Jones, Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild, *Environ Sci: Nano.*, (2015), **2**, 114–119.
- [27] V.K. Sharma, J. Filip, R. Zboril, R.S. Varma, Natural inorganic nanoparticles—formation, fate, and toxicity in the environment, *Chem Soc Rev.*, (2015), **44**, 41-8423.

- [28] A.M. Ealias, M.P. Saravanakumar, review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, (2017), **263**, 19-32.
- [29] B. Mekuye, B. Abera, Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications, *Nano. sel.*, (2023), **4**, 486-501.
- [30] I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, A. Bukhari, Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles, *Green Chem. Lett. Rev.*, (2020), **13**, 8-59.
- [31] J.E. Morris, Nanoparticle Properties, *Chem.Mater.Sci.*, (2018), **2**, 201-217.
- [32] A.B. Asha, R. Narain, Nanomaterials properties, *Polym. Sci. Nanotechnol.*, (2020), **1**, 343-359.
- [33] M.A. Ashraf, W. Peng, K.Y. Rhee, Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.*, (2018), **13**, 1-7.
- [34] K.S. Suresh, Nanomaterials, *Nano Mater.*, (2021), **1**, 1-12.
- [35] F. Anchietà, Difference between bulk and nano: what is the synthesis influence in the nanoparticle, *Linked*, (2020).
- [36] K.R. Bindu, S. Ajeesh Kumar, M. Anilkumar, E.I. Anila, Highly luminescent ZnS:Mn quantum dots capped with aloe vera extract, *Solid State Commun.*, (2021), **323**, 114106.
- [37] A. Bharde, Microbial synthesis of metal oxide, metal sulfide and metal nanoparticles, Thèse de Doctorat, Biochemical Sciences Division National Chemical Laboratory, University of Pune, India, (2007), 1-242.
- [38] P. Sharma, S. Brown, G. Walter, S. Santra, B. Moudgil, Nanoparticles for bioimaging, *Adv. Colloid Interface Sci.*, (2006), **123-126**, 471-485.
- [39] G. Ramalingam, K. Poopathy, G. Ravi, T. Elangovan, B.A. kumar, N. Manivannan, K. Kaviyarasu, Quantum Confinement, *Intech.Open.*, (2019), 1-8.
- [40] D.S. Kumar, B.K. Jai, H.M. Mahesh, Quantum Nanostructures (QDs): An Overview, *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, (2018), **3**, 59-88.
- [41] N. Karak, Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites, *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*, (2019), **1**, 1-45.
- [42] A. Adewuyi, W.J. Lau, Nanomaterial development and its applications for emerging pollutant removal in water, *Micro.Nano.Technol.*, (2021), **3**, 67-97.
- [43] S.M. Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, Nanotechnology: The Science of the Invisible, *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, (2018), **1**, 1-18.

- [44] J.Z. Zhang, Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials, *World Sci. Singapore*, (2009), 1-35.
- [45] S. Horikoshi, N. Serpone, Introduction to Nanoparticles, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis Microw. Nano.*, (2013), **63**, 1-24.
- [46] D. Nithyaprakasha, M. Ramamurthya, P.Thirunavukarasub, T. Balasubramaniame, J.Chandrasekarana, P. Maadeswarana, Effect of substrate temperature on structural, *J. Biomed. Mater.*, (2009), **1**, 42-51.
- [47] A.B. Asha, R. Narain, Nanomaterials properties, *Poly. Sci. Nanotechnol.*, (2020), **15**, 343-359.
- [48] S. Yang, J. Yao, Y. Quan, M. Hu, R. Su, M. Gao, D. Han, J. Yang, Monitoring the charge-transfer process in a Nd-doped semiconductor based on photoluminescence and SERS Technology, *Sci. Appl.*, (2020) **117**, 2047-7538.
- [49] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, J.A. Varela, E. Longo, Photoluminescence Properties of Nanocrystals, *J. Nanometer.* (2012), **2012**, 1-2.
- [50] M.Periyasamy, A.Kar, Modulating the properties of SnO₂ nanocrystals: Morphological effects on structural, photoluminescence, photocatalytic, Electrochemical and gas sensing properties, *J.M.Chem.*, (2020), 1-80.
- [51] R. Boulkroune, M. Sebais, Y. Messai, R. Bourzami, M. Schmutz, C. Blanck, O. Halimi, B. Boudine, Hydrothermal synthesis of strontium-doped ZnS nanoparticles: structural, electronic and photocatalytic investigations, *Bulletin Mater. Sci.*, (2019), **42**, 1-30.
- [52] J. Swati, A. Grewal, Green synthesis of silver nanoparticles, characterization and evaluation of their photocatalytic dye degradation activity, *Curr. Res. Green Sustain.*, (2021), **4**, 100-195.
- [53] B.P. Singh, Top-down and bottom-up approaches for synthesis of nanomaterials, *Mater. Sci. Eng.*, (2023), **145**, 92-130.
- [54] T. Satyanarayana1, T.S. Reddy, Chemical and Physical Synthesis Methods of Nanomaterials, *IJRASET*, (2018), **6**, 2885-2888.
- [55] H. Lu, H. Tang, S.Y. Yun, G. Li, H. Zhang, Y. Qiao, R. Li, Modular and integrated systems for nanoparticle and microparticle synthesis- a review, *Biosensors*, (2020), **10**, 1-34.
- [56] L. Xu, Y.Y. Wang, J. Huang, C.Y. Chen, Z.X. Wang, Silver nanoparticles: synthesis medical applications and biosafety, *NCBI*, (2020), **10**, 8996-9031.
- [57] H. You, S. Yang, B. Ding, H. Yang, synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications, *Chem. Soc. Rev.*, (2013), **42(7)**, 2880–2904.

- [58] V. K. Lamer, R. H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.*, (1950), **72(11)**, 4847–4854.
- [59] A. Pekkari, Colloidal synthesis of metal nanoparticles, *Chem. Eng.*, (2020), 1-50.
- [60] Z. Wu, S. Yang, W. Wu, Shape control of inorganic nanoparticles from solution, *Nanoscale*, (2016), **8(3)**, 1237–1259.
- [61] Z. Li, J. Yang, T. Guang, B. Fan, K. Zhu, X. Wang, Controlled Hydrothermal/Solvothermal synthesis of High-performance LiFePO₄ for Li-Ion batteries, *small methods*, (2021), **5**, 1-24.
- [62] G. Zou, H. Li, Y. Zhang, K. Xiong, Y. Qian, solvothermal/Hydrothermal route to semiconductor nanowires, *nanotechnol.*, (2006), **17**, 313-320.
- [63] A.V. Rane, K. kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, Methods for synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites, In synthesis of inorganic nanomaterials, *woodhead publishing*, (2018), **2**, 121-139.
- [64] M. Rajamathi, R. Seshadri, Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, (2002), **6**, 337-345.
- [65] K. Anvita, M. Krishnaiah, G. Aman, Synthesis of Cu₂NiSnS₄ nanoparticles by hot injection method for photovoltaic applications, *Mater. Lett.*, (2014) ,**137**, 440–443.
- [66] N. Rajput, Methods of preparation of nanoparticles, *IJAET*, (2015), **7**, 1806-1811.
- [67] K. Sina, H. Shohreh, A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures, *Beilstein. J. Nanotechnol.*, (2021), **12**, 102-136.
- [68] A.S. Pawar, S. Mlowe, S.S. Garje, M.P. Akerman, N. Revaprasadu, Zinc thiosemicarbazone complexes: Single source precursors for alkylamine capped ZnS nanoparticles, *Inorganica. Chimica. Acta.*, (2017), **463**, 7-13.
- [69] S. Mlowe, D.L. Nyamen, T.P. Ndifon, A.M. Malik, J. Raftery, P. O'Brien, N. Revaprasadu, Aerosol assisted chemical vapor decomposition (AACVD) of CdS thin films from heterocyclic cadmium (II) complexes, *Inorg. Chim. Acta.*, (2015), **434**, 181- 187.
- [70] Z. Li, J. Sui, X. Li, W. Cai, (2011). Oriented Attachment Growth of Quantum-Sized CdS Nanorods by Direct Thermolysis of Single-Source Precursor, *Langmuir*, (2011), **6**, 2258–2264.
- [71] L.D. Nyamen, V.S.R. Pullabhotla, A. A. Nejo, P.T. Ndifon, N. Revaprasadu, Heterocyclic dithiocarbamates: precursors for shape-controlled growth of CdS nanoparticles, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 1133–1139.
- [72] Q. Tang, M.S. Yoon, J.H. Yang, Y. Lee, J.H. Song, H.R. Byon, H.C. Choi, Selective Degradation of Chemical Bonds: from Single-Source Molecular Precursors to Metallic Ag and

Semiconducting Ag₂S Nanocrystals via Instant Thermal Activation, *Langmuir*, (2006), **22**, 2802-2805.

[73] D. Fan, M. Afzaal, A.M. Mallik, Q.C. Nguyen, P. O'Brien, J.P. Thomas, using coordination chemistry to develop new routes to semiconductor and other materials, *Coord. Chem. Rev.*, (2007), **251**, 1878-1888.

[74] A.P. Yepseu, T. Girardet, L.D. Nyamen, S. Fleutot, K.I.Y. Ketchemen, F. Cleymand, P.T. Ndifon, Copper (II) Heterocyclic thiosemicarbazone complexes as single-source precursors for the preparation of Cu₉S₅ nanoparticles: Application in photocatalytic Degradation of methylene blue, *Catalysts*, (2022), **12**, 1-20.

[75] C.S. Jagodish, G. Hogarth, Dithiocarbamate complexes as single source precursors to nanoscale binary, ternary, and quaternary metal sulfides., *Chem.Rev.*, (2021), 1-67.

[76] A.T. Odularu, P.A. Ajibade, Dithiocarbamates: Challenges, Control, and Approaches to Excellent Yield, Characterization, and Their Biological Applications, *bioinorg. Chem. Appl.*, (2019), 1-15.

[77] N.K. Walter, S. Mlowe, L. D. Nyamen, P.T. Ndifon, M. A. Malik, Heterocyclic Bismuth (III) Dithiocarbamate Complexes as Single-Source Precursors for the Synthesis of Anisotropic Bi₂S₃ Nanoparticles, *EuChemS*, (2016), **22**, 13127-13135.

[78] M. Anjalin, N. Kanagathara, A.R.B. Suganthi, Un bref aperçu de l'aniline et de ses dérivés, *Mater. Proc.*, (2020), **33**, 4751-4755.

[79] F.B. Felicia, D.C. Onwudiwe, A.C. Ekennia, O.C. Okpareke, C. Arderne, J.R. Lane, Group 10 metal complexes of dithiocarbamates derived from primary anilines: Synthesis, characterization, computational and antimicrobial studies, *Polyhedron*, (2019), **158**, 296-310.

[80] R. Dai, X. Chen, Y. Hu, Ratiometrie, fluorescence determination of carbon disulfide in water using surface, *Sens.Actuator B-Chem.*, (2023), **382**, 133-499.

[81] Y.S. Tan, C.I. Yeo, E. Tiekink, J. Peter, Dithiocarbamate complexes of platinum group Metals: structural Aspect and Applications, *MDPI*, (2021), **9**, 1-10.

[82] P. A. Ajibade, B.C. Ejelonu, Group 12 dithiocarbamate complexes: Synthesis, spectral studies and their use as precursors for metal sulfides nanoparticles and nanocomposites, *Spectroc. Acta A.*, (2013), **113**, 408–414.

[83] J. C. Sarker, X. Xu , F. Alam , R. Nash , S. Boonrungsiman , D. Pugh , K.J. Cockcroft , J. David, Lewis and Graeme Hogarth, Copper diaryl-dithiocarbamate complexes and their application as single source precursors (SSPs) for copper sulfide nanomaterials, *New. J. Chem.*, (2023), **47**, 12718-12727.

- [84] A.A. Peter, B.T. Mbuyazi, A.M. Paca, Synthesis and Crystal Structures of Bis(diallyldithiocarbamate) Zinc (II) and Silver(I) Complexes: Precursors for Zinc Sulfide and Silver Sulfide Nanophotocatalysts, *Chem. Rev.*, (2023), **8**, 24750–24760.
- [85] S. Zhang, X. Ou, Q. Xiang, S.A. Carabineiro, J. Fanc, K. Niv, Research progress in metal sulfides for photocatalysis: From activity to stability, *Chemosphere*, (2022) ,**303**, 135085.
- [86] C. Balischewski, H. Choi, K. Behrens, A. Beqiraj, T. Körzdörfer, A. Geßner, A. Wedel, A. Taubert, Metal Sulfide Nanoparticle Synthesis with Ionic Liquids – State of the Art and Future Perspectives, *ChemistryOpen.*, (2021),**10**,272-295.
- [87] A. Mohri, Elaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnS par voie chimique sol-gel, Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de Master en physique, Spécialité Physique des matériaux, Université de jijel, 27/07/2021.
- [88] M. Jothibas, C. Manoharan, S.J. Jeyakumar, P. P. I. K. Punithavathy, J. P. Richard, Synthesis and enhanced photocatalytic property of Ni doped ZnS nanoparticles, *Sol. Energy.*, (2018),**159**, 434-443.
- [89] G.J. Lee, J.J. Wu, « Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications — A review », *Powder Technol.*, (2017), **318**, 8-22.
- [90] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, « A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, (2018) ,**81**, 536- 551.
- [91] M. Masood, Z. Esteki, Degradation of methylene blue by photocatalysis of copper assisted ZnS nanoparticle thin films, *Optik.*, (2017), **130**,1168-1172.
- [92] P. A. Ajibade, N. Solomane, B.M. Sikakane, Morphological studies and photocatalytic degradation of methylene blue by zinc sulfide nanoparticles, *Chalcogenide Lett.*, (2022), **19**,429-438.
- [93] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents, *J. Hazard. Mater.*, (2010), **177**, 70-80.
- [94] H. Salah, Thèse de Doctorat de l'Université de Constantine En cotutelle avec de Grenoble, (2005).
- [95] J. Kaur, M. Sharma, O.P. Pandey, Photoluminescence and photocatalytic studies of metal ions (Mn and Ni) doped ZnS nanoparticles, *Opt. Mater.*, (2015), **47**,7-17.
- [96] P. Manish, V. Jabali, P. Kuntal, Synthesis, characterization, catalytic and antibacterial activities of some transition metal chelate with tridentate schiff base ligand, *RJLBPCS*, (2019), **2**, 825.

- [97] H. Chen, N. Chen, Y. Gao, C. Feng, Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetically recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ under simulated visible light, *Powder Technol.*, (2018), **326**, 247-254.
- [98] K. Maeda, K. Domen, New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light, *J. Phys. Chem.*, (2007), **111**, 7851-7861.
- [99] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, (2009), **38**, 253-278.
- [100] H.V. Bui, D. V. Thai, T.D. Nguyen, V.N. Lam, H.T. Tran, V.M. Nguyen, N.D. Nui, N.M. Hung, Mn-doped ZnS nanoparticle photoanodes: Synthesis, structural, optical, and photoelectrochemical characteristics, *Mater. Chem. Phys.*, (2023), **307**, 128081.
- [101] C. Ruby, A. Kumar, R. P. Chaudhary, Photocatalytic degradation of methylene blue with Fe doped ZnS nanoparticles, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, (2013), **113**, 250-256.
- [102] V. Selvaraj, H. Mahboub, U. Ganapathi, P. Balaji, S. Enhanced, photodegradation of methylene blue from aqueous solution using Al-doped ZnS nanoparticles, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, (2022), **6**, 135085.
- [103] A. Othman, M. Osman, A.A.Manar, E. Ibrahim, Influence of transition metals dopant type on the structural, optical, magnetic, and dielectric properties of ZnS nanoparticles prepared by ultrasonication process, *Mater. Sci. EngB.*, (2021), **270**, 115-195.
- [104] K. Mostafa, M.B. Davar, A. Mojtaba, Synthesis, structural characterization and reactivity of manganese tungstate nanoparticles in the oxidative degradation of methylene blue, *C. R. Chimie*, (2015), **18**, 199-203.
- [105] A. Geete, B.D. Shrivastava, S. Mishra, Xrd study of cobalt [Co(II)] complexes synthesized with ligands of aniline/toluidine dithiocarbamate, *Rasayan j. Chem.*, (2020), **13**, 1878-1884.
- [106] S. Rajeshkumar, J. Santhoshkumar, M. Vanaja, P. Sivaperumal, M. Ponnaniakamideen, D. Ali, K. Arunachalam, Evaluation of zebrafish toxicology and biomedical potential of aeromonas hydrophila mediated copper sulfide nanoparticles, *Oxid Med Cell Longev.*, (2022), **2**, 1-11.
- [107] W. Shaobin, Z.H. Zhu, C. Anthony, F. Haghseresht, G.Q. Lu, The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater, *J. Colloid Interface Sci.*, (2005), **284**, 440-446.

- [108] A.S. Carabineiro, L.C. Silva, P.T. Gomes, L.C.J Pereira, L.F. Veiros, I.S. Pasco, M.T. Duarte, S. Namorado, T. Rui, T. Thenriques, Synthesis and Characterization of Tetrahedral and Square Planar Bis(iminopyrrolyl) Complexes of Cobalt(II), *Inorg.Chem.*, (2007),**46**,6880-6890.
- [109] A.M. Paca, A. Ajibade, F.P. Andrew, N. Nundkumar, S. Moganavelli, synthèse,X-ray crystal structures and anticancer studies of four Pd (II) dithiocarbamate complexes, *Arab.J.Chem.* ,(2021),**14**,103-326.
- [110] A.A. Peter, O. Idemuda, I.O. Anthony, Synthésis, characterization and Antbatérial studies of metal complexes of sulfadiazinz with N-Alkyl-N-phenyl-dithiocarbamate, *Bul.Chem.Soc.Ethiop.*, (2013), **27**, 77-84.
- [112] G. Faraglia, S. Sitran, D. Montagner, Pyrrolidine dithiocarbamate of Pd (II), *inorganicia. Chem. Acta.*, (2005),**4**,971-980.
- [113] V. Bala, M. sharma, S. Tripathi, R. Kumar, Investigation of Al: CdS/PVA nanocomposites:A joint theoretical and experimental Approach, *Mater.Chem.Phys.*, (2014), **146**, 523-530.
- [114] A.A. Wisam, H.H. Mihsen, S.H. Guzar, Novel Derivative for Dithiocarbamate Containing a New Sulphur-Azo Linkage and Its Complexes with Sn(II), Sn(IV), Co(II), Ni(II) and Cu(II) Ions; Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity, *J. Eng. Sci.*, (2023),**2**, 1-9.
- [115] N. Raman, S. Ravichandran, C. Thangaraja, Copper (II), Cobalt (II), Nickel (II) and Zinc (II) complexes with controllable antibacterial properties, *App. Organomet. Chem.*, (2018),**32**, 1-13.
- [116] I. Ali, W.A. Wani, K. Saleem, Empirical Formulae to Molecular Structures of Metal Complexes by Molar Conductance, *Nano. Met. Chem.*, (2013) ,**43**, 1162–1170.
- [117] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, P. T. Poojitha, S.V.P. Vattikuti, Co-Doped ZnS Quantum Dots: Structural, Optical, Photoluminescence, Magnetic, and Photocatalytic Properties, *Supercond. Nov. Magn.*, (2019),**16**, 143-148.
- [118] H. Madalina, C. Damian, Onwudiwe, H. Eric, Synthesis and properties of ZnS nanoparticles by solvothermal and pyrolysis routes using the Zn dithiocarbamate complex as novel single source precursor, *J. S. Chem.*, (2015), **37**, 37-47.
- [119] N. Kenyota, W. Maiaugree, P. Laokul, Preparation of Ce-doped ZnO hollow spheres and their application as a light scattering layer in dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, (2021), **3**, 3782-3796.

- [120] A. Dasari, V. Guttena, Facile fabrication, characterization and efficient photocatalytic activity of surfactant free ZnS, CdS and CuS nanoparticles, *Journal of Science, Adv. Mater Dev.*, (2019), **4**, 381-391.
- [121] R. Ashok Kumar, K. Geetha, P. Prabukanthan, Synthesis of Co²⁺ ions doped ZnS nanoparticles by chemical precipitation method and their characterization, *Int.J. Chem. Tech. Res.* (2015), **8(8)**, 286-294.
- [122] C.K. Kunapalli, K. Shaik, Room-temperature ferromagnetic Zn_{1-x}Ni_xS nanoparticles, *Applied. Physics A.*, (2018), **5**, 124-384.
- [123] U. Gawai, B. Dole, Local structural studies on Co doped ZnS nanowires by synchrotron X-ray atomic pair distribution function and micro-Raman shift, *RSC. Adv.*, (2017), **7**, 37402-37411.
- [124] P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, C. Song, S. Liu, X. Cheng, Luminescence characteristics of ZnS nanoparticles co-doped with Ni²⁺ Mn²⁺, *Opt. Mater.*, (2003), **23**, 497-502.
- [125] J. Madhavi, V. Prasad, K.R. Reddy, C.V. Reddy, A.V. Raghu, Facile synthesis of Ni-doped ZnS-CdS composite and their magnetic and photoluminescence properties, *J. Environ. Chem.*, (2021), **9**, 106-335.
- [126] K.Z. Heiba, M.B. Mohamed, A. Badawi, Effect of preparation temperature on the structural, optical and electronic properties of co-doped ZnS nanostructures, *Chem. Phys. Lett.*, (2021), **775**, 138-653.
- [127] L.R. Singh, Journal of Environmental Chemical Engineering, *J. Environ. Chem.*, (2021), **9**, 106335.
- [128] B. Huy, M. Seo, A.P. Kumar, H. Jeong, Y. Lee, Synthesis and photoluminescence of Cr-, Ni-, Co-, and Ti-doped ZnSe nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, (2014), **588**, 127-132.
- [129] A. Popa, M. Stefan, S. MacaveiSergiu, L.E. Muresan, C. Leostean, C.V. Floare-Avram, D. Toloman, Photoluminescence and Photocatalytic Properties of MWNTs Decorated with Fe-Doped ZnO Nanoparticles, *Mater.*, (2023), **16(7)**, 28-58.
- [130] J.R. Henry, M.A. Vicente, M.L. Madeira, Heterogeneous photo-fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment, *Appl. catalysis environ.*, (2010), **98**, 10-20.
- [131] R. Chauhan, A. Kumar, R.P. Chaudhary, Photocatalytic degradation of methylene blue with Fe doped ZnS nanoparticles, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, (2013), **113**, 250-256.

[132] L. Dong, Y. Liu, Y. Zhuo, Y. Chu, General Route to the Fabrication of ZnS and M-Doped ($M = \text{Cd}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , and Eu^{3+}) ZnS Nanoclews and a Study of Their Properties, *Eurjic.*, (2010), **17**, 2504-2513.

Annexe 1

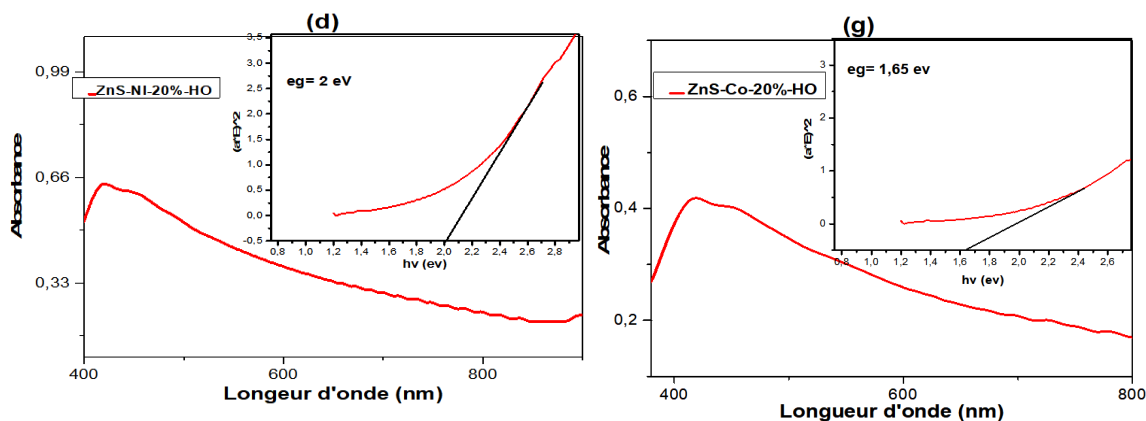


Figure 33: Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de tauc des nanoparticules de : d) ZnS dopées au Ni (II) à 20% préparées dans l'huile d'olive ; g) ZnS dopées au Co (II) à 20% préparées dans l'huile d'olive

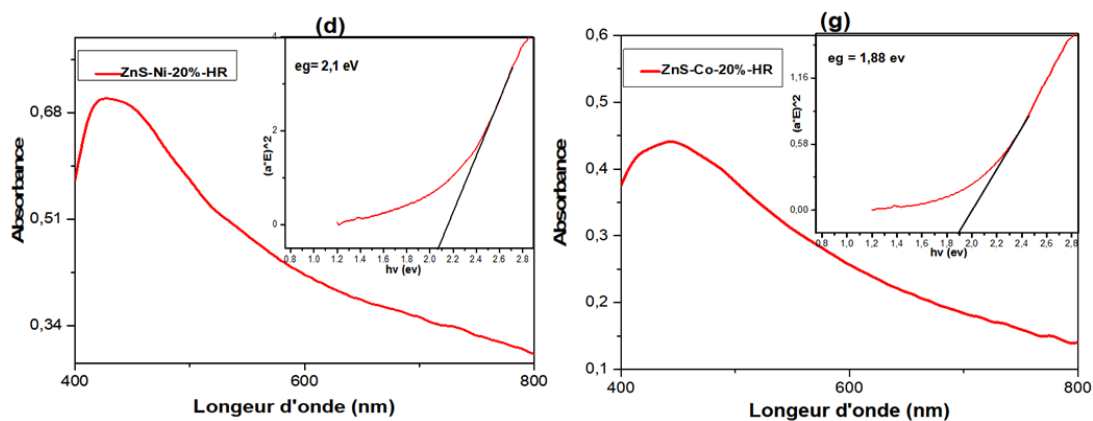


Figure 34: Spectres d'absorption UV-Visible et courbes de tauc des nanoparticules de : d) ZnS dopées au Ni (II) à 20% préparées dans l'huile de ricin ; g) ZnS dopées au Co (II) à 20% préparées dans l'huile de ricin

Annexe 2

Tableau XV: Taille des NPs de ZnS simples et dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive

Nanoparticules	Plan (hkl)	2 θ (°)	Taille moyenne (nm)
ZnS-HO	(002)	28,67	56,41
	(110)	47,76	
	(112)	56,71	
ZnS-Ni-5%-HO	(002)	28,61	77,62
	(110)	47,50	
	(112)	56,79	
ZnS-Ni-10%-HO	(111)	28,87	19,42
	(220)	48,18	
	(311)	57,05	
ZnS-Ni-20%-HO	(111)	28,54	25,83
	(220)	47,53	
	(311)	56,32	

Tableau XVI: Taille des NPs de ZnS dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive

Nanoparticules	Plan (hkl)	2 θ (°)	Taille moyenne (nm)
ZnS-Co-5%-HO	(002)	28,59	51,73
	(110)	47,79	
	(112)	56,75	
ZnS-Co-10%-HO	(111)	28,92	53,58
	(220)	48,14	
	(311)	57,40	
ZnS-Co-20%-HO	(111)	28,87	11,95
	(220)	48,02	
	(311)	57,07	

Tableau XVII: Taille des NPs de ZnS simples et dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR)

Nanoparticules	Plan (hkl)	2 θ (°)	Taille moyenne (nm)
ZnS-HR	(111)	28,96	56,55
	(220)	48,22	
	(311)	57,02	
ZnS-Ni-5%-HR	(111)	28,96	53,57
	(220)	48,14	
	(311)	57,14	
ZnS-Ni-10%-HR	(111)	28,49	38,85
	(220)	47,43	
	(311)	56,23	
ZnS-Ni-20%-HR	(002)	28,41	22,15
	(110)	47,57	
	(112)	56,41	

Tableau XVIII: Taille des NPs de ZnS dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin (HR)

Nanoparticules	Plan (hkl)	2 θ (°)	Taille moyenne (nm)
ZnS-Co-5%-HR	(111)	28,59	12,92
	(220)	47,55	
	(311)	56,39	
ZnS-Co-10%-HR	(111)	28,84	14,12
	(220)	48,20	
	(311)	57,03	
ZnS-Co-20%-HR	(002)	28,53	53,53
	(110)	47,98	
	(112)	56,69	

Annexe 3

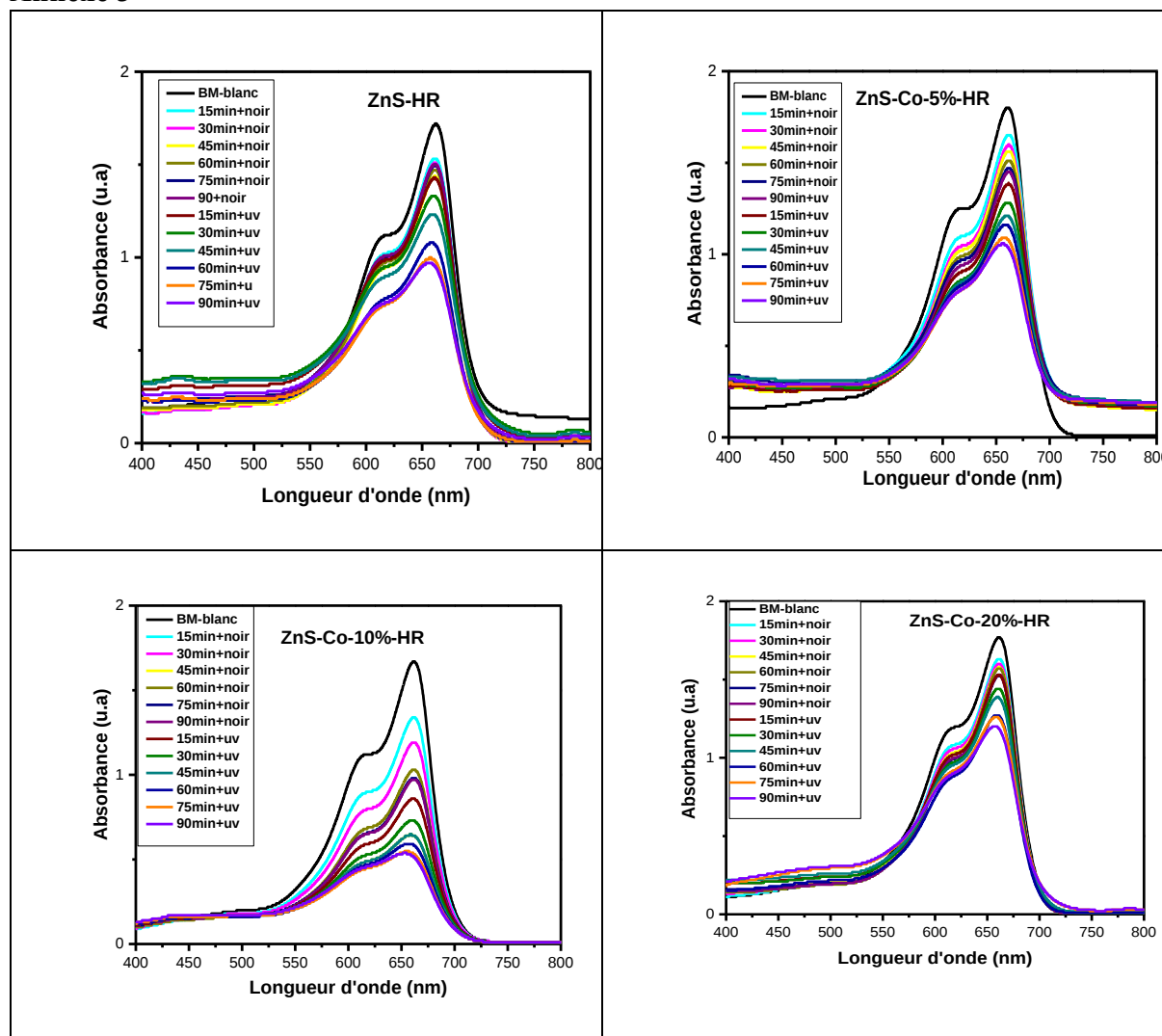


Figure 35 : Spectre UV-Visible des Nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de Zinc sulfure dopées au Cobalt et au Nickel : Application photocatalytique

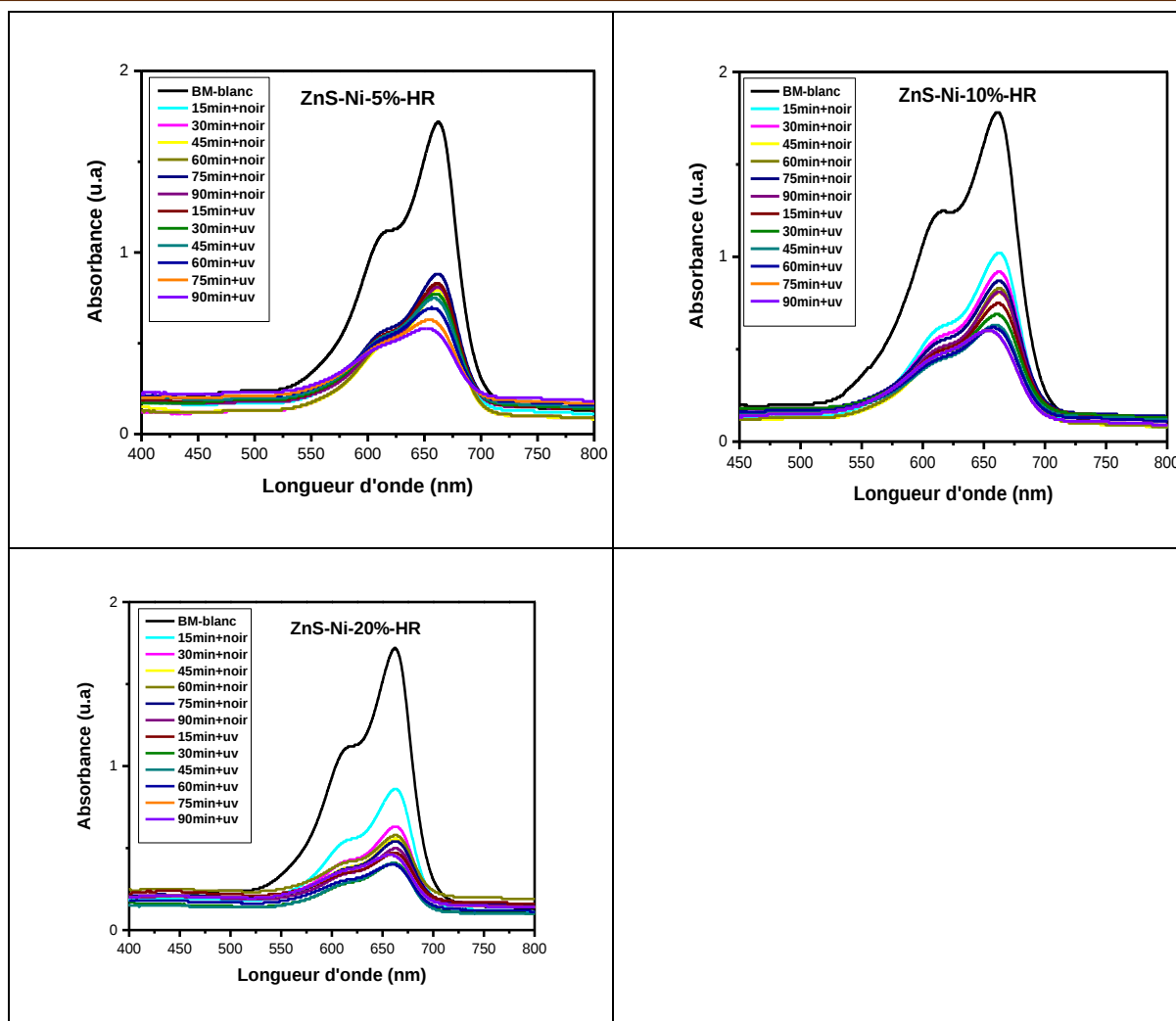
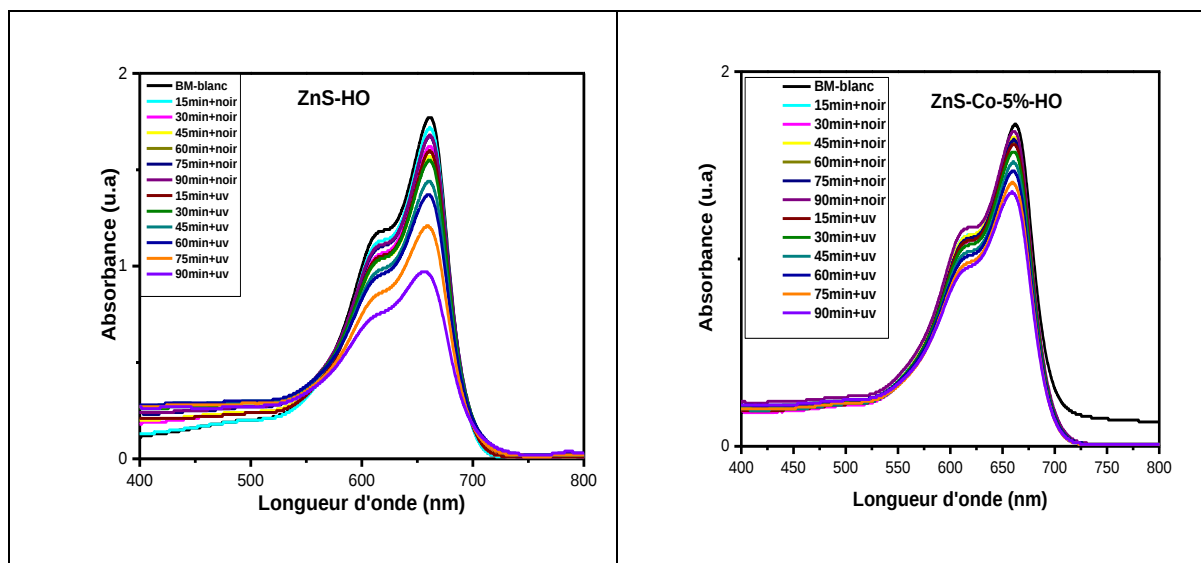


Figure 36 : Spectre UV-Visible des Nanoparticules de ZnS dopées Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile de ricin.



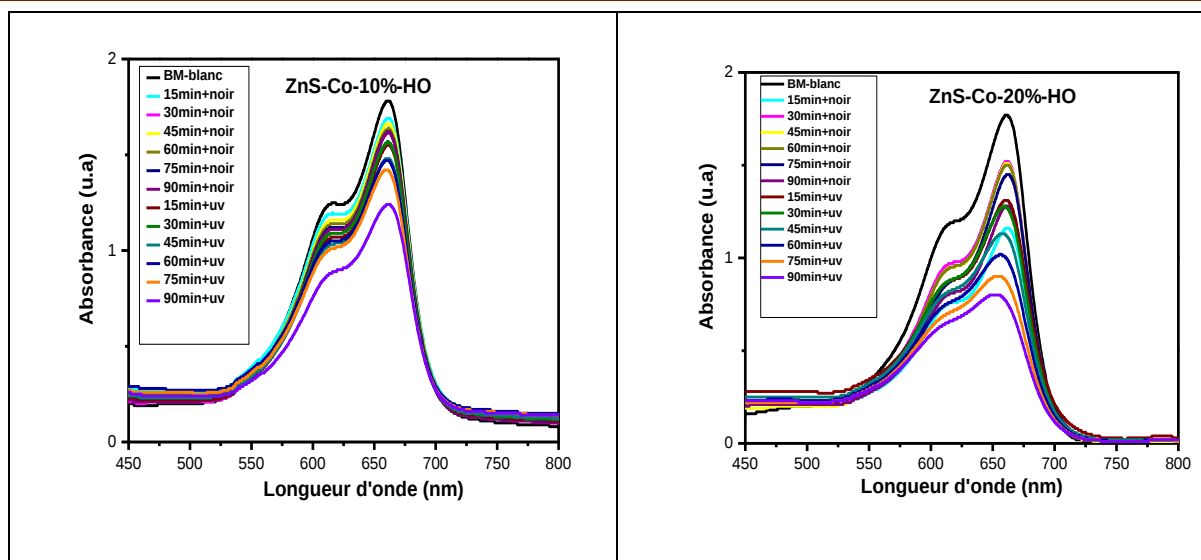


Figure 37 : Spectre UV-Visible des Nanoparticules de ZnS non dopées et dopées au Co (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive.

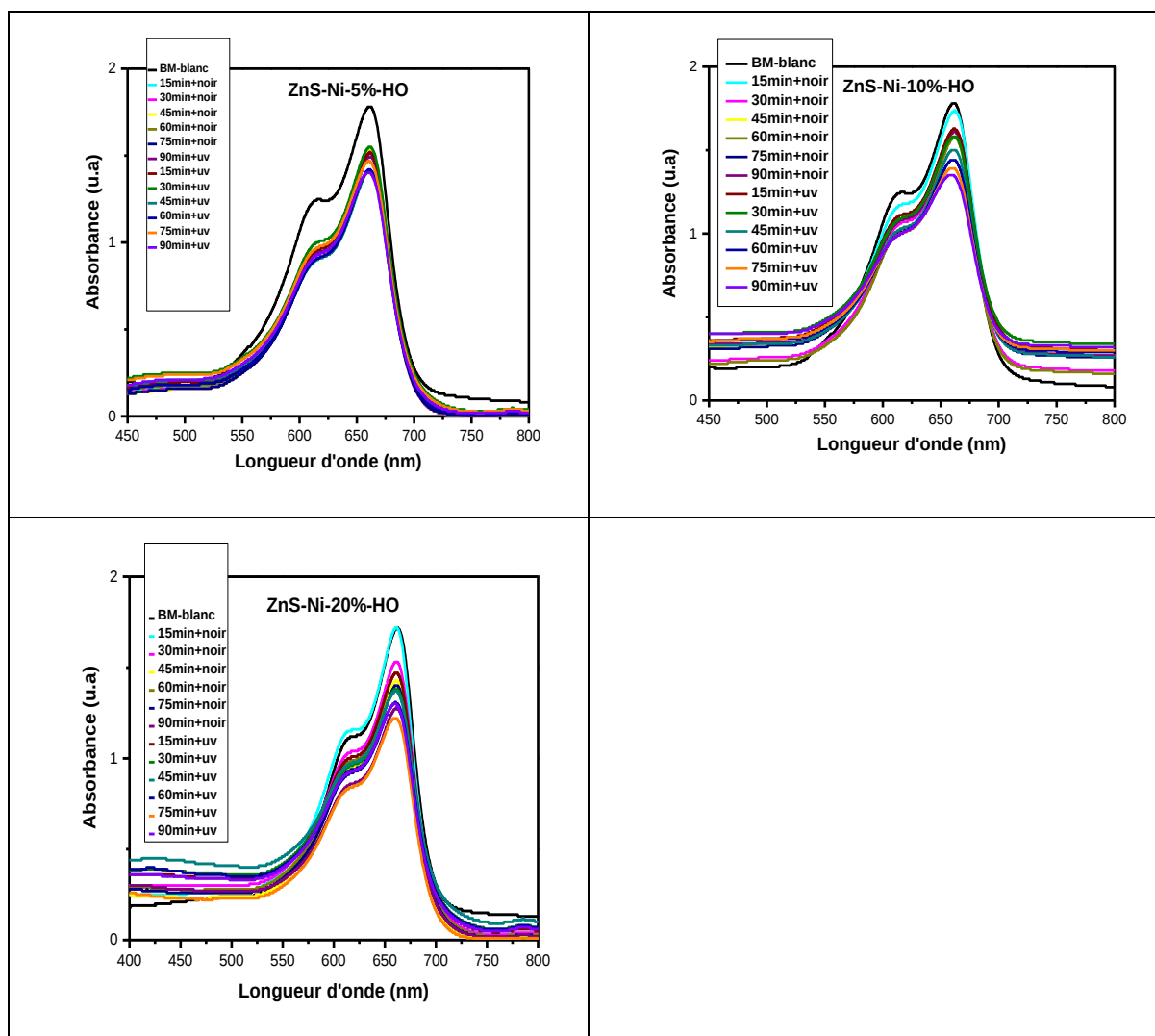


Figure 38 : Spectre UV-Visible des Nanoparticules de ZnS dopées au Ni (II) (5%, 10% et 20%) synthétisées dans l'huile d'olive.