UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES, TECHNOLOGIES ET GÉOSCIENCES

UNITÉ DE RECHERCHE ET FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE I FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND POSTGRADUATE TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUÉE APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

Synthèse et Caractérisation des Nanoparticules de Métaux Sulfures MS (M= Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) et des Nanocomposites à base de Cu_xS_y : Applications Photocatalytiques pour la dégradation du bleu de méthylène.

Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du DOCTORAT/Ph.D en Chimie

YEPSEU PAMEN Adrien

Matricule : **09T0654** *Master en Chimie Inorganique (UY I) Spécialité* : Chimie Inorganique *Option* : Chimie de Coordination



Devant le jury composé de :

Président	:	AGWARA Moïse ONDOH, Professeur, Université de Yaoundé I
Rapporteur	:	NDIFON Peter TEKE, Professeur, Université de Yaoundé I
		NYAMEN Linda Dyorisse, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I
		CLEYMAND Franck, Maître de conférences/ HDR, Université de Lorraine, France
Membres	:	FOBA-TENDO Josepha, Professeure, Université de Buea
		NJIOMOU Chantale épse DJANGANG, Professeure, Université de Yaoundé I
		MBEY Jean Aimé, Maître de conférences, Université de Yaoundé I

Année 2024

UNIVERSITE DE YAOUNDE I FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES, TECHNOOLOGIES ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET APPLICATIONS



UNIVERSITY OF YAOUNDE I FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND GEOSCIENCE

RESEARCH AND POSTGRADUATE TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCE, TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

Synthèse et Caractérisation des Nanoparticules de Métaux Sulfures MS (M= Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) et des Nanocomposites à base de Cu_xS_y : Applications Photocatalytiques pour la dégradation du bleu de méthylène.

présentée et soutenue en vue de l'obtention du DOCTORAT/Ph.D en Chimie YEPSEU PAMEN Adrien

> Matricule : 09T0654 Master en chimie Inorganique (UY I) Spécialité : Chimie Inorganique Option : Chimie de Coordination Jury :

Président : AGWARA Moïse ONDOH, Professeur, Université de Yaoundé I
Rapporteur : NDIFON Peter TEKE, Professeur, Université de Yaoundé I
NYAMEN Linda Dyorisse, Maître de conférences, Université de Yaoundé I
CLEYMAND Franck, Maître de conférences/ HDR, Université de Lorraine, France
Membres : FOBA-TENDO Josepha, Professeure, Université de Buea
NJIOMOU Chantale épse DJANGANG, Professeure, Université de Yaoundé I
MBEY Jean Aimé, Maître de conférences, Université de Yaoundé

Année 2024

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN Paix – Travail – Patrie UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I FACULTÉ DES SCIENCES BP 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON Peace – Work – Fatherland THE UNIVERSITY OF YAOUNDÉ I FACULTY OF SCIENCE P.O. Box 812 Yaoundé

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Attestation de correction du manuscrit de thèse de Doctorat/Ph.D

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur YEPSEU PAMEN Adrien, Matricule 09T0654, soutenance autorisée par la correspondance N° 07943-2024/UYI/CRFD/STG/24 du 15 avril 2024 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 10 juin 2024 ont été réellement effectuée et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

En foi de quoi la présente attestation est établie et lui délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Yaoundé. 2. 0. 1111 2024

Président du Jury

Examinateurs

Pr. AGWARA Moïse ONDOH

Pr. NJIOMOU Chantale épse DJANGANG

Pr. MBEY Jean Aimé

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I Faculté des Sciences Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques



THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I Faculty of Science Division of Programming and Follow-up of Academic Affaires

LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS

LIST OF PERMANENT TEACHING STAFF

ANNÉE ACADEMIQUE 2023/2024

(Par Département et par Grade)

DATE D'ACTUALISATION 04 Juin 2024

ADMINISTRATION

DOYEN : TCHOUANKEU Jean- Claude, *Professeur*

VICE-DOYEN / DPSAA: ATCHADE Alex de Théodore, Professeur

VICE-DOYEN / DSSE : NYEGUE Maximilienne Ascension, Professeur

VICE-DOYEN / DRC : NOUNDJEU Pierre, Maître de Conférences

Chef Division Administrative et Financière : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal, *Maître de Conférences*

Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Scolarité DAARS : AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (43)

N°	NOMS ET PRÉNOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	Chef de Département
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste
7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste

9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
11.	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
12	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	Chef DAF / FS
13	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste

14.	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
15.	DJUIDJE NGOUNOUE Marceline	Maître de Conférences	En poste
16.	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
17.	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	VD/FS/Univ Ebwa
18.	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
19.	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
20.	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
21.	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
22.	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
23.	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	Doyen FS / UDs
24.	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
25.	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
26.	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
27.	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Maître de Conférences	En poste
28.	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste

29.	AKINDEH MBUH NJI	Chargé de Cours	En poste
30.	BEBEE Fadimatou	Chargée de Cours	En poste
31.	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargé de Cours	En poste
32.	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
33.	FOUPOUAPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
34.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
35.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargé de Cours	En poste
36.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
37.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste

38.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Assistant	En Poste
39.	ELLA Fils Armand	Assistant	En Poste
40.	EYENGA Eliane Flore	Assistant	En Poste
	MADIESSE KEMGNE Eugenie	Assistant	En Poste
41.	Aimée		
42.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Assistant	En Poste
43.	WOGUIA Alice Louise	Assistant	En Poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (49)

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	DAARS/FS
2.	DIMO Théophile	Professeur	En Poste
3.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En Poste

4.	DZEUFIET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En Poste
	Εξέρναρα πός ΝΤζανάα ναραί α	Drofossour	CD et Vice
5.	ESSONIBATILEE NTSAINIA IMBALA	Professeur	Doyen/FMSB/UYI
6.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	Chef de Département(a.i)
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste

12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	Vice Doyen/ Uté Ebwa
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste
	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épse	Maître de Conférences	En nosta
16.	FOTSING		
17	JATSA BOUKENG Hermine épse	Maître de Conférences	En Posto
17.	MEGAPTCHE		
18.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste
20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MEGNEKOU Rosette	Maître de Conférences	En poste
23.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
24.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
25.	MONY Ruth épse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
26.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEGUIM TSOFACK Florence	Maître de Conférences	En poste
28.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste

AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargé de Cours	En poste
BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
FEUGANG YOUMSSI François	Chargé de Cours	En poste
FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargé de Cours	En poste
GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste
KOGA MANG DOBARA	Chargé de Cours	En poste
LEME BANOCK Lucie	Chargé de Cours	En poste
MAPON NSANGOU Indou	Chargé de Cours	En poste
METCHI DONFACK MIREILLE FLAURE	Chargé de Cours	En posto
EPSE GHOUMO	Charge de Cours	
NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA BASSOCK BAYIHA Etienne Didier ETEME ENAMA Serge FEUGANG YOUMSSI François FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE GONWOUO NONO Legrand KOGA MANG DOBARA LEME BANOCK Lucie MAPON NSANGOU Indou METCHI DONFACK MIREILLE FLAURE EPSE GHOUMO NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNAChargé de CoursBASSOCK BAYIHA Etienne DidierChargé de CoursETEME ENAMA SergeChargé de CoursFEUGANG YOUMSSI FrançoisChargé de CoursFOKAM Alvine Christelle Epse KENGNEChargé de CoursGONWOUO NONO LegrandChargé de CoursKOGA MANG DOBARAChargé de CoursLEME BANOCK LucieChargé de CoursMAPON NSANGOU IndouChargé de CoursMETCHI DONFACK MIREILLE FLAURE EPSE GHOUMOChargé de CoursNGOUATEU KENFACK Omer BébéChargé de Cours

42.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	Chef Div. Uté Bamenda
43.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
44.	TADU Zephyrin	Chargé de Cours	En poste
45.	YEDE	Chargé de Cours	En poste
46.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste

47.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste
48.	NDENGUE Jean De Matha	Assistant	En poste
49.	ZEMO GAMO Franklin	Assistant	En poste

3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (32)

1.	AMBANG Zachée	Professeur	Chef de Département
2.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste
3.	MBOLO Marie	Professeur	En poste
4.	MOSSEBO Dominique Claude	Professeur	En poste
5.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste
6.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste

7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	BIYE Elvire Hortense	Maître de Conférences	En poste
9.	MAHBOU SOMO TOUKAM. Gabriel	Maître de Conférences	En poste
10.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
11.	MBARGA BINDZI Marie Alain	Maître de Conférences	DAAC /UDIa
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	CT / MINRESI
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA JEAN MICHEL	Maître de Conférences	En poste

17.	DJEUANI Astride Carole	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE CHRISTELLE	Chargé de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargé de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargé de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL ANNIE CLAUDE	Chargé de Cours	En détachement/UNESCO MALI
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHO Louis-Paul-Roger	Chargé de Cours	En poste

26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargé de Cours	En poste
31.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Assistant	En poste
32.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste

4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (27)

1.	GHOGOMU Paul MINGO	Professeur	Ministre Chargé de Mission PR
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	CT MINRESI
4.	NENWA Justin	Professeur	En poste
5.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	Vice Chancelor/UB
6.	NJIOMOU C. épse DJANGANG	Professeur	En poste
7.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste

8.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
9.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
10	KAMGANG YOUBI Georges	Maître de Conférences	En poste
11	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
12	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
13	MBEY Jean Aime	Maître de Conférences	En poste
14	NDI NSAMI Julius	Maître de Conférences	Chef de Département
15	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	Sénatrice/SENAT
16	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
17	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
18	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
19	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	Chef Service/ ENS Bertoua
20	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
21	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste

22.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste	
23.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste	
24.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste	
25.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste	
26.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste	
27.	BOYOM TATCHEMO Franck W.	Assistant	En Poste	

6- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (34)			
1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	Vice-Doyen / DPSAA
2.	DONGO Etienne	Professeur	Vice-Doyen/FSE/UYI
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	Chef de Département UDS
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	Recteur UBertoua/ Chef de Département
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
7.	TCHOUANKEU Jean-Claude	Professeur	Doyen /FS/ UYI

8.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conféren	ces En poste
9.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conféren	ces En poste
10	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conféren	ces En poste
11	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conféren	ces En poste
12	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conféren	ces En poste
13	KOUAM Jacques	Maître de Conféren	ces En poste
14	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conféren	ces En poste
15	NGO MBING Joséphine	Maître de Conféren	ces Chef de Cellule MINRESI
16	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conféren	ces C.E.A/ MINESUP
17	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conféren	ces Dir ENS/Uté Bertoua
18	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conféren	ces En poste
19	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conféren	ces En poste
20	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conféren	ces En poste
21	OUAHOUO WACHE Blandine M.	Maître de Conféren	ces En poste
22	ZONDEGOUMBA Ernestine	Maître de Conféren	ces En poste
23.	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
24.	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
25.	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
26.	NGOMO Orléans	Chargée de Cours	En poste
27.	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
28.	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
29.	SIELINOU TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
30.	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
31.	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
32.	TSAMO TONTSA Armelle	Chargé de Cours	En poste
33.	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste
34.	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste

6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)

1. BODO Bertrand

Professeur

Chef de Département

7- DÉPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)

1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	Chef de Division des SI/ MINESUP
2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	Inspecteur Général Académique/ MINESUP

3.	NDOUNDAM Réné	Maître de Conférences	En poste
4.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste

5.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Chargé de Cours	Chef de Cellule MINFOPRA
6.	AMINOU HALIDOU	Chargé de Cours	Chef de Département
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargé de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
11.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
12.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
13.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
14.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
15.	MONTHE DJIADEU Valery M.	Chargé de Cours	En poste
16.	NZEKON NZEKO'O ARMEL JACQUES	Chargé de Cours	En poste
17.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges	Chargé de Cours	Directeur Adjoint ENSET
	Delort		Ebolowa
18.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

19.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
20.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Assistant	En poste
21.	MAKEMBE. S . Oswald	Assistant	Directeur CUTI
22.	NKONDOCK. MI. BAHANACK.N.	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (33)			
1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	Chef de Département
2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	Chef de Division/ENSPY
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	Chef de Département de modélisation et applications industrielles/ENSPY
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	VDRC/FS/UYI
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	Directeur/AIMS Rwanda
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste
10	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	Chef Cellule MINEPAT
11	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12	BITYE MVONDO Esther Claudine	Chargé de Cours	En poste
13	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
14	DJIADEU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
15	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
16	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
17	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
18	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
19	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
20	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa
21	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
22	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
23	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
24	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
25	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	En stage
26	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Chargé de Cours	En poste
27	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
28	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste

29	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
30	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
31	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
32	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
33	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste

	9- DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)				
	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	Chef de Département		
1.					
	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeur	VICE-DOYEN / DSSE		
2.					
	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste		
3.					

4.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
5.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
6.	BOYOMO ONANA	Maître de Conférences	En poste
7.	KOUITCHEU MABEKU Epse KOUAM Laure Brigitte	Maître de Conférences	En poste
8.	RIWOM Sara Honorine	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	Chef de Service de la Scolarité

	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
11			
	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
12			
	MEYIN A EBONG Solange	Chargé de Cours	En poste
13			
	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargé de Cours	En poste
14			
	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
15			
	NKOUE TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
16			
	TAMATCHO KWEYANG Blandine	Chargé de Cours	
	Pulchérie		En poste
17			
	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargé de Cours	En poste
18		_	-
	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste
19			•

LO O MENGO FADITCE TELESTOR	Assistant	En poste
HETH Jean Samuel	Assistant	En poste
IAYI Marie Paule Audrey	Assistant	En poste
GOUENAM Romial Joël	Assistant	En poste
JAPNDOUNKE Bilkissou	Assistant	En poste
		-
	ETH Jean Samuel AYI Marie Paule Audrey GOUENAM Romial Joël APNDOUNKE Bilkissou	ETH Jean SamuelAssistantAYI Marie Paule AudreyAssistantGOUENAM Romial JoëlAssistantAPNDOUNKE BilkissouAssistant

10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE(PHY) (42)				
1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste	
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	DG/HYDRO Mekin	
3.	DJUIDJE KENMOE épouse ALOYEM	Professeur	En poste	
4.	EKOBENA FOUDA Henri Paul	Professeur	Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré	
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste	
6.	EYEBE FOUDA Jean sire	Professeur	En poste	
7.	HONA Jacques	Professeur	En poste	
8.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste	
9.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	En poste	
10.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	Chef de Département	
11.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste	
12.	NOUAYOU Robert	Professeur	En poste	
13.	SAIDOU	Professeur	Chef de centre/IRGM/MINRESI	
14.	SIMO Elie	Professeur	En poste	
15.	TABOD Charles TABOD	Professeur	Doyen FSUniv/Bda	
16.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste	
17.	WOAFO Paul	Professeur	En poste	
18.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste	
19	ENYEGUE A NYAM épse	Maître de	Chef de Division de la formation	
15.	BELINGA	Conférences	continue et à distance/ENSPY	
20.	FEWO Serge Ibraïd	Maître de Conférences	En poste	
21.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	Chef Cell/ MINADER	
22.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste	
23.	MBONO SAMBA Yves Christian	Maître de	En poste	
	0.	Conterences		
24.	MELI'I Joelle Larissa	Conférences	En poste	
25.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste	
26.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste	
27.	SIEWE SIEWE Martin	Maître de Conférences	En poste	
28.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Maître de Conférences	En poste	
29.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	Directeur/ENS/UYI	
30.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de	En stage depuis février 2023	
		conierences	-	
21		Chargó do Cours	En posto	
51.		Chargé de Cours		
32.	Valérie		En poste	

33.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste		
24	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie	Chargée de Cours	En poste		
54.	Angennes				
35.	EDONGUE HERVAIS	Chargé de Cours	En poste		
26	KAMENI NEMATCHOUA	Chargé de Cours	En poste		
50.	Modeste				
37.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste		
38.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste		
20	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	Directeur Unité de production des		
59.			réactifs/IMPM		
40.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste		
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste		
42.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste		
	DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (43)				

1.	BITOM Dieudonné-Lucien	Professeur	Doyen / FASA /Uds
2.	EKOMANE Emile	Professeur	Chef Div./Uté Ebolowa
3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
4.	NDAM NGOUPAYOU Jules-Remy	Professeur	En poste
5.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	Chef de Département
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
8.	NZENTI Jean-Paul	Professeur	En poste
9.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	Chef de Département/Uté. Eb.
10.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	Chef Div. /MINTP
11.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
12.	BEKOA Etienne	Chargé de Cours	En poste
13.	ESSONO Jean	Chargé de Cours	En poste
14.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Chargée de Cours	En poste
15.	MINYEM Dieudonné	Chargé de Cours	Chef Serv./Uté Maroua
16.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
17.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
18.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
19.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
20.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Chargé de Cours	En poste
21.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
22.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
23.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste
24.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Assistant	En poste
25.	NGO'O ZE ARNAUD	Assistant	En poste
26.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Assistante	En poste

27.	BISSO Dieudonné	Maître de Conférences	En poste
28.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
29.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
30.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	Sec. D'Etat/MINMIDT(ai)
31.	GHOGOMU Richard TANWI	Maître de Conférences	Chef de Div. /Uté Bertoua
32.	MBIDA YEM	Maitre de Conférences	En poste
33.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
34.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
35.	MOUNDI Amidou	Maître de Conférences	CT/MINIMDT
36.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
37.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Maître de Conférences	CEA/MINRESI
38.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
39.	NYECK Bruno	Maître de Conférences	En poste
40.	TCHAKOUNTE Jacqueline épse NUMBEM	Maître de Conférences	Chef. Cell /MINRESI
41.	TCHOUANKOUE Jean-Pierre	Maître de Conférences	En poste
42.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
43.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	DG/ART

Répartition chiffrée des Enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

DÉPARTEMENT	Professeurs	Maîtres de Conférences	Chargés de Cours	Assistants	Total
ВСН	8 (01)	20 (12)	9 (04)	6 (05)	43 (22)
BPA	11 (01)	19 (09)	16 (05)	3 (02)	49 (17)
BPV	6 (01)	10 (02)	14 (08)	2 (00)	32 (11)
CI	7 (01)	14 (04)	5 (01)	1 (00)	27 (06)
СО	7 (01)	15 (05)	11 (05)	1 (00)	34 (11)
ER	1 (00)		/	/	1 (0)
IN	2 (00)	2 (00)	14 (01)	4 (00)	22 (01)
MAT	1 (00)	8 (00)	19 (02)	5 (01)	33 (03)
MIB	3 (01)	7 (03)	9 (05)	5 (02)	24 (11)
РНҮ	18 (01)	12 (04)	11 (01)	1 (00)	42 (06)
ST	10 (00)	17 (03)	13 (03)	3 (01)	43 (07)
Total	74 (07)	124 (42)	121 (35)	31 (11)	350 (95)

NOMBRE D'ENSEIGNANTS

Soit un total de	350 (95) dont :
 Professeurs Maîtres de Conférences Chargés de Cours Assistants 	74 (07) 124 (42) 121 (35) 31 (11)
() = Nombre de Femmes	95

DÉDICACE

Je dédie ce travail : A mes Parents **TCHANGUENG Marie et PAMEN Pierre. A mes frères et soeurs**

REMERCIEMENTS

Les travaux réalisés dans cette thèse ont été menés au sein du groupe de recherche chimie de coordination et des matériaux inorganiques du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I (Cameroun), à l'Institut Jean Lamour-UMR 7198-Département N2EV-Équipe 401 DOLPHIN de l'Université de Lorraine (France) et au Centre de R&D, Systèmes d'énergie renouvelable et recyclage de l'Université de Transilvania de Brasov (Roumanie). Je ne saurai finir sans remercier les autorités de ces institutions qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Ce travail de thèse a été effectué sous la direction du Profeseur NDIFON Peter TEKE, Professeure NYAMEN Linda Dyorisse de l'Université de Yaoundé I et du Professeur CLEYMAND Franck de l'institut Jeam Lamour de Université de Lorraine, qui ont bien voulu m'intégrer dans leur équipe de recherche. Je souhaite exprimer toute ma gratitude au Professeur NDIFON Peter TEKE grâce auquel cette thèse a pu se dérouler dans de parfaites conditions avec des publications scientifiques de qualité. Je le remercie pour son investissement, pour la formation qu'il m'a transmise, sa rigueur scientifique et ses précieux conseils tout au long de la rédaction de cette thèse. Je le remercie également pour sa patience, ses conseils avisés, sa disponibilité, son soutien et l'art avec lequel il trouve une solution aux problèmes qu'ils soient d'ordre scientifique, logistique ou administratif. Durant les années que j'ai pu passer dans son équipe de recherche, j'ai beaucoup appris sur la synthèse et les caractérisations des nanomatériaux ainsi que sur leurs applications.

Je remercie également Professeure NYAMEN Linda Dyorisse qui a contribué activement à la réussite de cette thèse. J'ai apprécié particulièrement sa disponibilité, sa générosité, sa patience, son soutien, ses encouragements et sa rigueur scientifique qui m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse.

Je remercie sincèrement le Professeur CLEYMAND Franck pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche, mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail de thèse pendant mon séjour à l'Institut Jean Lamour et pour confiance qu'il a témoignée à mon égard. Une partie des caractérisations que j'ai faites, a été réalisée au sein de son laboratoire. Durant mon séjour dans son équipe de recherche j'ai beaucoup appris sur la caractérisation des nanomatériaux.

Nos sincères remerciements au Chef de Département Professeur NDI Julius NSAMI pour l'intérêt qu'il accorde à la formation des étudiants lors des différents séminaires doctoraux. Je témoigne ma gratitude à tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique qui ont participé à l'amélioration de ce travail lors des séminaires doctoraux. Particulièrement, au Professeur NENWA Justin, Professeur NANSEU Njiki Charles, Professeure Bridget Neba, Professeur AGWARA Moïse ONDOH, Professeure PABOUDAM G.Awawou et Dr NCHIMI Katia.

Mes remerciements vont aussi au Dr FLEUTOT Solenne, Dr POERIO Aurelia et GIRARDET Thomas pour leur soutien et leur aide pour les analyses DRX, MET, MEB et IR, qui ont rendu, chacun à sa façon, mon séjour à l'Institut Jeam Lamour (France) agréable.

Je tiens aussi à remercier l'Institut Jean Lamour pour m'avoir accueilli et pour leur soutien financier, qui m'a permis de faire un séjour de trois mois afin de mener à bien ce travail de thèse.

Ma profonde et sincère gratitude à l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) pour leur soutien financier, qui m'a permis de mener à bien une partie de ce travail de recherche au travers de la bourse « Eugen Ionescu ».

Ma profonde et sincère gratitude à la *Royal Society-DFID capacity building initiative* à travers la subvention accordée au Professeur NDIFON Peter TEKE pour leur aide financière, qui m'a également permis de mener à bien ce travail de recherche.

Je suis également reconnaissant au Professeure ANCA Duta pour son accueille dans le cadre de la bourse « Eugen Ionescu », assistance et soutien pendant mon séjour à Brasov (Roumanie). Mes remerciements s'adressent particulièrement au Professeure LUMINITA Isac et Dr MARIA Covei qui m'ont appris à utiliser la méthode de pyrolyse par la pulvérisation robotisée lors de la déposition des couches minces nanocomposites. Je les remercie également pour leur aide pour les analyses pendant mon séjour au Centre de R&D, Systèmes d'énergie renouvelable et recyclage de l'Université de Transilvania de Brasov (Roumanie).

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur REVAPRASADU Neerish, de l'Université de Zululand en Afrique du Sud pour l'intérêt accordé à ce travail, en acceptant d'effectuer une partie des caractérisations sur les nanocomposites dans son Laboratoire.

Des remerciements vont à mes aînés de laboratoire, Dr. NTUM Sally-Judith, Dr. KUN Walter, Dr. KETCHEMEN, Dr. KUATE Maurice, Dr. NGOUNOUE KAMGA Francis pour les nombreux conseils et leur collaboration, ils ont toujours été généreux dans les discussions scientifiques qui faisaient avancer mon projet de thèse.

Je suis profondément reconnaissant à mes camarades de promotion et cadets du laboratoire, FEUDJIO Chimène, NGOUDJOU Line, MBANI Armel, KUATE Jocelyn, FANDO Idriss, NJIKIE René pour leur assistance dans les moments de difficulté, leurs suggestions et conseils pratiques qui ont contribué à l'amélioration de ce travail.

Un remerciement spécial à tous mes frères et sœurs, pour leurs soutiens moraux et financiers durant tout mon cycle universitaire et pendant des moments difficiles.

Je tiens également à remercier Mr FELEUFACK Blaise, pour son soutien financier et son encouragement dans le domaine de la recherche.

Un grand merci à mon épouse Mme MBINTKEU Tatiana pour sa patience et ses encouragements. Elle a toujours été à mes côtés dans les moments difficiles. Sans elle, la thèse aurait été encore plus difficile à réaliser.

A tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail et donc les noms ne sont pas mentionnés plus haut, qu'ils reçoivent ici l'expression de ma profonde gratitude.

TABLE DES MATIERES

DÉDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIERES	v
LISTES DES ABREVIATIONS	viii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	. xii
RESUME	xiii
	. XV
INTRODUCTION GENERALE	l
CHAPITRE I: REVUE DE LA LITTERATURE SUR LES NANOMATERIA SEMICONDUCTEURS	.UA
I 1 Classification des nanomatériaux	0
L 1. Classification des nanomatérieux sur le base de leur origine	7 7
I.1.1 Classification des nanomatérieux sur la base de leur origine	/ 7
I.1.2 Classification des nanomatériaux sur la base de leur dimension	/
I 2 4 Nanonarticules	10
1.2.5 Couches minces	11
I.2.6 Nanocomposites	. 12
I.3 Propriétés des nanomatériaux	. 12
I.3.1 Effet de taille quantique	. 13
I.3.2 Rapport surface/volume	. 14
I.3.3 Propriétés optiques	. 14
I.3.4 Propriétés électroniques	. 15
I.3.5 Propriétés photoluminescentes	. 16
I.3.6 Propriétés magnétiques	. 17
I.3.7 Propriétés catalytiques	. 18
I.4 Méthodes de synthèse de nanomatériaux	. 19
I.4.1 Approche descendante « topdown »	. 20
I.4.2 Approche ascendante « bottom-up »	. 20
I.5 Méthodes de dépôt des couches minces	. 25
I.5.1 Dépôt en phase liquide (DPL)	. 25
I.5.2 Dépôt chimique en phase vapeur	. 27
I.5.3 Méthode de revêtement par centrifugation	. 28
I.6 Précurseurs moléculaires à source unique pour la fabrication des nanomatériaux	. 28
I.6.1 Précurseurs à source unique pour la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures	. 29
I.6.2 Complexes de thiosemicarbazones comme précurseurs à source unique	. 29
I.6.3 Complexes de dithiocarbamates comme précurseurs à source unique	. 31
I.6.4 Complexes de xanthates comme précurseurs à source unique	. 33
I.8 Paramètres critiques pour la croissance et le contrôle de la forme des nanomatériaux	. 38
I.9 Applications des nanomatériaux	. 40
I.9.1 Énergie renouvelable	. 40

I.9.2 Cellules photovoltaïques	40
I.9.3 Production de l'hydrogène	41
I.9.4 Supercondensateurs	41
I.9.5 Batteries à haute énergie	41
I.9.6 Applications biologiques	42
I.9.7 Administration des médicaments	42
I.9.8 Catalyse environnementale et élimination des polluants	43
I.10 Nanomatériaux en photocatalyse	43
I.10.1 Photocatalyse hétérogène	44
I.10.2 Principaux défis et solutions potentielles	46
I.11 Couche mince de ZnO comme photocatalyseur	47
I.11.1 Limites et stratégies pour améliorer l'activité photocatalytique de ZnO	47
I.11.2 Dopage de ZnO	48
I.11.3 Couplage semi-conducteur-semi-conducteur : Hétérojonction	48
I.11.4 Nanocomposite de couche mince de Cu _x S-ZnO	48
I.12 Paramètres affectant les propriétés photocatalytiques	49
I.12.1 Effet de la source et de l'intensité de la lumière	49
I.12.2 Dosage du catalyseur	49
I.12.3 Concentration et types de polluants	50
I.12.4 Température de réaction	50
I.12.5 Effet du pH	50
I.13 Modèle de polluant utilisé pour évaluer l'activité photocatalytique	50
I.14 Problématique	52
I.15 Objectifs	53
I.15.1 Objectif Principal	53
I.15.2 Objectifs spécifiques	53
CHAPITRE II : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	55
II.1 Réactifs et solvants utilisés	55
II.2 Synthèse des précurseurs	55
II.2.1 Synthèse des ligands	56
II.2.2 Synthèse des complexes métalliques de thiosemicarbazones	58
II.3 Caractérisation des précurseurs (ligands et des complexes métalliques)	61
II.3.1 Analyse élémentaire	61
II.3.2 Détermination du point de fusion	61
II.3.3 Mesure de la conductivité molaire	62
II.3.4 Analyse thermique	62
II.3.5 Analyse infrarouge	63
II.3.6 Spectroscopie UV-visible des ligands et de leurs complexes correspondants	63
II.3.7 Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)	63
II.4 Synthèse des nanomatériaux	64
II.4.1. Préparation des nanoparticules de cuivre sulfure (Cu ₉ S ₅)	64
II.4.2 Préparation des nanoparticules de plomb sulfure (PbS)	65
II.4.3 Synthèse verte des nanoparticules de CuS, ZnS, CdS et nanocomposites de CuS-ZnS et	t CuS-
CdS	66

II.5 Déposition des couches minces de Cu _x S-ZnO	67
II.6 Caractérisation des nanomatériaux	68
II.6.1 Caractérisations structurales et morphologiques	68
II.6.2 Spectroscopies optiques des nanomatériaux	. 70
II.7 Applications photocatalytiques des nanomatériaux	71
II.7.1 Applications photocatalytiques des nanoparticules de Cu_xS_y , PbS et des nanocomposites Cu S -CdS et Cu S -ZnS	de 71
II.7.2 Applications photocatalytiques des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO	.72
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION	.74
III.1 Caractérisation des précurseurs synthétisés	74
III.1.1 Caractérisation des ligands thiosemicarbazones	. 74
III.1.2 Caractérisation des complexes de thiosémicarbazones de cuivre(II) et plomb(II) synthéti avec L ₄ H et L ₂ H.	sés 79
III.2. Caractérisation des nanoparticules de cuivre sulfure	. 97
III.2.1 Caractérisation Structurale des NPs de Cu ₉ S ₅ obtenues à 190 °C et 230 °C par la DRX poudre	sur 97
III.2.2 Composition élémentaire des Nanoparticules Cu_xS_y obtenues à 190 °C et 230 °C par SXDE	la 99
III.2.3 Caractérisation de la morphologie des Nanoparticules Cu ₉ S ₅ obtenues à 190°C et 230 °C par MET	r la 104
III.2.4 Caractérisation de la morphologie de surface des Nanoparticules Cu ₉ S ₅ obtenues à 190 °C 230 °C par la MEB	2 et 107
III.2.5 Propriétés optiques des NPs de Cu_9S_5 obtenues à 190 °C et 230 °C 1	110
III.3 Propriétés photocatalytiques des NPs de Cu_9S_5 obtenues à 190 ° et 230 °C sur dégradation du bleu de méthylène	la 12
III.3.1 Propriétés photocatalytiques des NPs de Cu_9S_5 synthétisées à 190 °C en utilisant l'OLA, HI	DA
et DDA comme agents stabilisants	113
III.3.2 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de Cu ₉ S ₅ synthétisées à 230 °C en utilis	ant
l'OLA, HDA et DDA comme agents stabilisants	115
III.4 Caracterisation des nanoparticules de PbS en utilisant OLA et HDA comme agents stabilisant	ts à 1 1 0
III 4 1 Caractérisation structurale des NPs de PbS par DRX	119
III.4.2 Composition élémentaire des NPs de PbS par l'analyse SXDE	121
III.4.3 Caractérisation morphologique des nanoparticules de PbS en utilisant OLA et HDA com	ime
agents stabilisants à 190 °C, 230 °C et 270 °C	123
III.4.4 Caracterisation de la morphologique de surface des NPS de POS par la MEB	127
III.5 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de PbS	132
III.5.1 Propriétés photocatalytiques des NPs de PbS obtenues en utilisant OLA comme ag	ent
stabilisant1	132
III.5.2 Propriétés photocatalytiques des NPs de PbS obtenues en utilisant HDA comme ag	ent
III 6 Caractérisation des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-728	134
III.6.1 Caractérisation structurale des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZdS et CuS-ZnS par la DRX	139
III.6.2 Composition et cartographie élémentaire des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS l'analyse SXDE	par
	1

III.6.3 Caractérisation de la morphologique des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS par la
MET142
III.6.4 Caractérisation de la morphologie de surface des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS par
la MEB
III.6.5 Propriétés optiques des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS
III.6.6 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de CuS, CdS, ZnS et des nanocomposites de
CuS-CdS et CuS-ZnS
III.7 Caractérisation des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO
III.7.1 Caractérisation structurale des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO 148
III.7.2 Composition élémentaire des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO 149
III.7.3 Morphologie des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO
III.7.4 Topographie de surface des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO151
III.7.5 Propriétés optiques des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO152
III.7.5.1 Transmittance des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO
III.7.5.2 Réflectance diffuse des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO
III.7.2 Propriétés photocatalytiques des couches minces nanocomposites de Cu _x S-ZnO 155
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES
RÉFÉRENCES
ANNEXES

LISTES DES ABREVIATIONS

 $L_1H: 2\mbox{-}(thiophen-2\mbox{-}ylm\acute{e}thyl\grave{e}ne) hydrazine-1\mbox{-}carbothioamide$

L₂H : 2-(1-(thiophen-2-yl)éthylidène)hydrazine-1-carbothioamide

L₃H : 2-(phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide

SSP: Single source precursor

DMSO: Diméthyl sulfoxide

OLA: Oleylamine

HDA: Hexadécylamine

DDA: Dodecylamine

CdS: Cadmium sulfure

Cu_xS_y: Cuivre sulfure

ZnS: Zinc sulfure

PbS: Plomb sulfure

ZnO: Zinc Oxyde

Nanoparticules: NPs

Techniques d'analyses

UV-vis: Ultraviolet -Visible

ATG: Analyse Thermogravimétrique

TEM : Microscopie électronique à transmission

SEM : Microscopie électronique à balayage

DRX : Diffraction des rayons X sur poudre

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

AFM : Microscopie à force atomique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

EDX : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

SEM : Microscopie électronique à balayage

Symboles et constantes

 λ : Longueur d'onde

 $\boldsymbol{\theta}: Th \hat{\boldsymbol{e}} t a$

Å : Angströms

nm: Nanomètre

eV : Electron volt

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

 Π : Pourcentage de dégradation (%)

a u : Unité arbitraire

BM : Bleu méthylène

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Echelle de taille en nanomètres comparant les nanostructures à des objets plus communs 6
Figure 2: Types de matériaux nanocristallins selon la taille de leurs éléments structurels : (a) 0D amas
et sphères; (b) 1D nanotubes, fibres et tiges ; (c) 2D films et couches ; (d) 3D polycristaux
Figure 3: Morphologies des nanoparticules d' α -Fe ₂ O ₃ générées par traitement hydrothermique à différentes concentrations en présence d'un agent tensioactif à savoir : cubes (a, e), sphères (b), tiges (g, h), tubes(c, f) et agglomérées (d). 10
Figure 4: Synthèse de couche mince α -Fe ₂ O ₃ /rGO sur le substrat FTO
Figure 5: Variation de la bande d'énergie des points quantiques en fonction de leur taille
Figure 6: Schéma représentatif de la relation taille/surface spécifique
Figure 7: Fluorescence de nanoparticules coeur-coquille CdSe-CdS d'un diamètre de 1,7 nm (bleu) à 6 nm (rouge), mettant en évidence l'échelle de la bande interdite du semi-conducteur en fonction de la taille des particules. (B) Représentation schématique de l'effet de la taille sur l'écart entre la bande de valence (VB), la bande de conduction (CB), l'absorption (flèche vers le haut) et la fluorescence (flèche vers le bas). Les plus petites particules ont une bande interdite plus large
Figure 8: Magnétisme en présence et en absence d'un champ magnétique externe appliqué
Figure 9: Approche d'élaboration des nanomatériaux semi-conducteurs
Figure 10: Représentation schématique de la synthèse par injection rapide à haute température de
précurseurs
Figure 11: Schema d'un systeme de pyrolyse par pulverisation
Figure 12: Equation générale de synthèse des thiosémicarbazones
Figure 13: Structure cristalline du complexe d'acetophenone thiosemicarbazone de cadmium(II) 31
Figure 14: Structure cristalline du complexe de thiosemicarbazone de Zinc(II)
Figure 15: Equation generale de synthèse des dithiocarbamates
Figure16:Structurescristallinesdescomplexesde(a)catena-(μ2-nitrato-O,O)bis(piperidinedithiocarbamato)bismuth(III)et(b)tetrakis(μ-nitrato)tetrakis[bis(tetrahydroquinolinedithiocarbamato)bismuth(III).33
Figure 17: Equation globale de synthèse des xanthates (R= alkyle)
Figure 18: Structures cristallines de $[Mn(S_2COMe)_2$ -TMEDA] (1), $[Mn(S_2COEt)_2$ -TMEDA] (2), $[Mn(S_2COnPr)_2$ -TMEDA] (3), $[Mn-(S_2COnBut)_2$ -TMEDA] (4), $[Mn(S_2COnPen)_2$ -TMEDA] Les atomes H sont omis pour plus de clarté. Violet = Mn, jaune = S, rouge = O, bleu = N, et gris = C 34
Figure 19: Structures cristallines du complexe de N-morpholine N'-benzoylthioureato de Pb(II) 35
Figure 20: Schéma de principe de synthèse décrite par V.K.La Mer et al sur nucléation homogène après l'injection rapide des précurseurs, croissance des germes par consummation des précurseurs en solution et enfin dissolution des plus petits cristaux au profit des plus gros
Figure 21: Principe de la photocatalyse sur une nanoparticule de ZnO
Figure 22: Position des bords de bande de certains semi-conducteurs (NHE = Normal Hydrogen
Electrode)
Figure 23: Structure du bleu de méthylène. 52
Figure 24: Substrat de verre des films minces de Cu _x S-ZnO déposés
Figure 26: Spectres infrarouge des ligands thiosemicarbazones L ₁ H et L ₂ H superposés

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Paramètres de réaction pour la synthèse des nanoparticules de Cu _x S _y 65
Tableau II: Paramètres de réaction de synthèse des nanoparticules de PbS
Tableau III: Paramètres de réaction de synthèse des nanoparticules de Cu _x S _y , ZnS et CdS 66
Tableau IV: Paramètres de réaction de synthèse des nanocomposites de CuS-ZnS et CuS-CdS 67
Tableau V: Propriétés physiques et données analytiques des ligands thiosemicarabazones L_1H , L_2H et L_3H .74
Tableau VI: Données infrarouges des ligands thiosemicarbazones. 76
Tableau VII: Données RMN- ¹ H et RMN- ¹³ C des déplacements chimiques dans les ligands thiosemicarbazones. 77
TableauVIII: Propriétés et données analytiques des ligands L ₁ H et L ₂ H et leurs complexes de Cuivre(II) et Plomb(II)
Tableau IX: Bandes d'absorption infrarouge des composés
Tableau X: Assignations des spectres électroniques des complexes de cuivre(II) et de plomb(II) 83
Tableau XI: Propriétés physiques et données analytiques du ligand L ₃ H et ses complexes de Cu(II), Zn(II) et Cd(II). 89
Tableau XII: Bandes d'absorption infrarouge des composés (cm ⁻¹). 91
Tableau XIII: Assignations des spectres électroniques des complexes de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) 91
Tableau XIV: Données cristallines et affinement de la structure du complexe de Cd(II). 94
Tableau XV: Longueur de liaison sélectionnée (A°) et angles de liaison (°) du complexe de Cd(II). 94
Tableau XVI : Analyse EDX des NPs OLA@Cu ₉ S ₅ , HDA@Cu ₉ S ₅ et DDA@Cu ₉ S ₅ obtenues à 190°C et 230 °C en utilisant [Cu(L1H)2]Cl2 et [Cu(L2H)2]CL2.H2O.103
Tableau XVII : Efficacités de dégradation des NPs de OLA@Cu ₉ S ₅ , HDA@Cu ₉ S ₅ et DDA@Cu ₉ S ₅ obtenues à 190 °C en utilisant [Cu(L ₁ H) ₂]Cl ₂ et [Cu(L ₂ H) ₂]Cl ₂ .H ₂ O114
Tableau XVIII: Efficacités de dégradation des NPs de OLA@Cu ₉ S ₅ , HDA@Cu ₉ S ₅ et DDA@Cu ₉ S ₅ obenues à 230 °C en utilisant [Cu(L1H)2]Cl2 et [Cu(L2H)2]Cl2.H2O
Tableau XIX: Variations des paramètres de réaction sur la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques des NPs de Cu _x S _y . 118
Tableau XX: Efficacité de dégradation des nanoparticules de PbS obtenues dans OLA en utilisant[Pb(L1)2] et [Pb(L2)2].H2O.133
Tableau XXI: Efficacité de dégradation des nanoparticules de PbS obtenues dans HDA en utilisant $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$.H2O.135
Tableau XXII: Résumé des conditions de réaction sur la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques des nanoparticules de PbS
Tableau XXIII: Efficacités de dégradation des nanoparticules de CuS, CdS, ZnS et des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS. 147
Tableau XXIV: EDX des couches minces composites de Cu _x S-ZnO avant et après le recuit à 400 °C.

RESUME

Dans cette étude, les complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$, $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$, $[Cu(L_3H)Cl_2]$, $[Pb(L_1H)_2]Cl_2$, $[Pb(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$, $[Zn(L_3H)Cl_2]$ et $[Cd(L_3H)_2Cl_2]$ ont été synthétisés à partir des ligands : 2-(thiophen-2-ylméthylène)hydrazine-1-carbothioamide (L₁H), 2-(1-(thiophen-2-yl)éthylidène)hydrazine-1-carbothioamide (L₂H) et 2-(4-dimethylamino)benzylidene)hydrazine-1-carbothioamide (L₃H) et caractérisés à l'aide de diverses techniques spectroscopiques et d'analyses élémentaires. La structure cristalline du complexe de $[Cd(L_3H)_2Cl_2]$ a été également élucidée par la diffraction des rayons X sur monocristal. Le complexe de Cd(II) cristallise dans le système monoclinique avec le groupe spatial P2_{1/c}.

Les complexes ainsi synthétisés ont été utilisés comme précurseurs à source unique pour la préparation des nanoparticules (NPs) de cuivre sulfure (Cu_9S_5), de plomb sulfure (PbS) et des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS par thermolyse à 190°C, 230 °C, 250°C et 270 °C en utilisant l'oleylamine (OLA), l'hexadécylamine (HDA), la dodécylamine (DDA) et l'huile d'olive comme agents stabilisants. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanomatériaux ont été étudiées en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SXDE), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Visible. La DRX a revelé la phase digénite cristalline rhomboédrique Cu₉S₅ avec le groupe spatial R-3m pour les Nps de Cu₉S₅ et cubique à faces centrées pour les NPs de PbS. Par contre, la DRX des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS a revélé un mélange de phases hexagonales de CuS et de CdS dans les nanocomposites de CuS-CdS et un mélange de phases hexagonales de CuS et cubiques de ZnS pour les nanocomposites de CuS-ZnS. L'analyse SXDE a confirmé la présence du soufre et des métaux dans les nanomatériaux obtenus. La morphologie et la taille des NPs de Cu₉S₅ et PbS déterminées en utilisant la MET ont montré des nanoparticules de formes variables allant de cubiques, tiges ou presque sphériques pour les NPs de PbS et cubiques, rectangulaires, semi-sphériques et tronqués pour les nanoparticules de Cu₉S₅. Les images MET et MEB des nanocomposites de CuS-CdS et de CuS-ZnS ont revelé des particules en formes de fleures agglomérées avec porosités ouvertes. Les études optiques ont montré un déplacement général vers le bleu du bord de la bande d'absorption avec des bandes d'énergie interdite allant de 2,52 à 3,00 eV pour les NPs de Cu₉S₅ et 2,15 à 3,11 eV pour les NPs de PbS. Tandis que, les énergies de bande interdite de 2,84 eV et 3,12 eV pour CuS-CdS et CuS-ZnS ont été obtenues respectivement, ce qui montre que la combinaison de CuS avec CdS et ZnS a un effet sur leurs propriétés optiques, ce qui explique probablement l'amélioration des réponses photocatalytiques.

Les nanoparticules de Cu₉S₅, PbS et les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS ainsi préparées ont été utilisées comme photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV pendant 60 et 90 minutes. Des taux de dégradations meilleurs autours de 54 %, 68 %, 65 % et 80 % ont été obtenus respectivement avec les nanomatériaux de CuS-CdS, PbS CuS-ZnS et Cu₉S₅. La variation de la température de réaction, la longueur de la chaîne carbonée de l'agent stabilisant et le type de précurseur ont montré un effet sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules obtenues. Les performances photocatalytiques des nanoparticules de CdS et de ZnS.

Les couches minces de Cu_xS-ZnO ont également été déposées sur le substrat de verre à 300 °C par la méthode de pyrolyse par pulvérisation robotisée (SPD) puis, recuits à 400 °C. Les données de la DRX des couches minces de Cu_xS-ZnO déposées à 300 °C et après recuit à 400 °C ont confirmé la formation des couches minces de Cu_xS-ZnO. Les résultats de la SXDE ont montré que, la surface des couches minces contient principalement les éléments Cu, S, Zn et O confirmant ainsi, la formation des films minces de Cu_xS-ZnO. Les analyses MEB effectuées ont montré qu'après le dépôt de ZnO sur le verre/Cu_xS, les composites Cu_xS-ZnO présentent une surface granulaire avec des fissures à la surface tandis que, après le recuit à 400 °C, les couches minces ont un aspect moins compact avec moins de fissures à la surface. Les résultats de la microscopie à force atomique (AFM) ont prouvé que, la rugosité moyenne augmente avec le recuit, tout comme le degré de cristallinité. L'étude des propriétés optiques a revelé que, l'énergie de la bande interdite (Eg) des couches minces de ZnO nus est passée de 3,15 eV à 2,80 eV après le dépôt de la couche mince de ZnO sur la couche de Cu_xS à 300 °C puis de 2.8 à 2.08 eV après le recuit à 400 °C. Les propriétés photocatalytiques des couches minces de Cu_xS-ZnO ont été évaluées sous irradiation UV-Visible en utilisant une solution de bleu de méthylène à 10 ppm. Les couches minces de Cu_xS-ZnO recuits à 400 °C ont montré des propriétés photocatalytiques améliorées comparées aux couches minces de Cu_xS-ZnO déposées à 300 °C, ce qui pourrait être dû à l'augmentation de la cristallinité qui a empêché la recombinaison des électrons-trous. L'activité photocatalytique des nanomatériaux présente un potentiel pour le traitement des eaux usées.

Mots clés: Complexes de thiosemicarbazones, précurseur à source unique, Pyrolyse par pulvérisation, Nanomatériaux, Couches minces, photocatalyse.

ABSTRACT

In this study, complexes of $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$, $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$, $[Cu(L_3H)Cl_2]$, $[Pb(L_1H)_2]Cl_2$, $[Pb(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$, $[Zn(L_3H)Cl_2]$ and $[Cd(L_3H)_2Cl_2]$ were synthesised from the ligands : 2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine-1-carbothioamide (L₁H), 2-(1-(thiophen-2yl)ethylidene)hydrazine-1-carbothioamide (L₂H) and 2-(4dimethylamino)benzylidene)hydrazine-1-carbothioamide (L₃H) and characterised using a variety of spectroscopic and elemental analysis techniques. The crystal structure of the $[Cd(L_3H)_2Cl_2]$ complex was also elucidated by single-crystal X-ray diffraction. The Cd(II) complex crystallises in a monoclinic crystal system with the space group P2_{1/c}.

The as-prepared complexes were used as single-source precursors for the preparation of copper sulphide (Cu₉S₅) nanoparticles (NPs), lead sulphide (PbS) and CuS-CdS and CuS-ZnS nanocomposites by thermolysis at 190°C, 230°C, 250°C and 270°C using oleylamine (OLA), hexadecylamine (HDA), dodecylamine (DDA) and olive oil as capping agent. The structural, morphological and optical properties of the nanomaterials were studied using X-ray powder diffraction (p-XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Visible spectroscopy. P-XRD revealed the Cu₉S₅ rhombohedral crystalline digenite phase with the R-3m space group for the Cu₉S₅ NPs and face-centred cubic for the PbS NPs. In contrast, XRD of the CuS-CdS and CuS-ZnS nanocomposites revealed a mixture of hexagonal CuS and CdS phases in the CuS-CdS nanocomposites and a mixture of hexagonal CuS and cubic ZnS phases in the CuS-ZnS nanocomposites. EDX analysis confirmed the presence of sulphur and metals in the nanomaterials obtained. The morphology and size of Cu₉S₅ and PbS nanoparticles determined using TEM showed nanoparticles with variable shapes ranging from cubic, rod-shaped or almost spherical for PbS nanoparticles and cubic, rectangular, semi-spherical and truncated for Cu₉S₅ nanoparticles. The TEM and SEM images of the CuS-CdS and CuS-ZnS nanocomposites revealed agglomerated flower-shaped particles with open porosities. Optical studies showed a general blue shift of the absorption band edge with energy band gaps ranging from 2.52 to 3.00 eV for Cu_xS_y NPs and 2.15 to 3.11 eV for PbS NPs. Whereas, bandgap energies of 2.84 eV and 3.12 eV for CuS-CdS and CuS-ZnS were obtained respectively, showing that the combination of CuS with CdS and ZnS has an effect on their optical properties, which probably explains the improved photocatalytic responses.

The photocatalytic performance of the as-prepared materials was evaluated using the photodegradation of methylene blue (MB) dye under UV light irradiation. Best degradation

rates of around 54 %, 68 %, 65 % and 80 % were obtained with the CuS-CdS, PbS, CuS-ZnS and Cu_9S_5 nanomaterials respectively. The variation of the reaction temperature, the length of the carbon chain of the stabilising agent and the type of precursor showed an effect on the photocatalytic properties of the nanoparticles obtained. The photocatalytic performance of the nanocomposites observed could be attributed to the effect of CuS coupling on CdS and ZnS nanoparticles.

Cu_xS-ZnO thin films were also deposited on the glass substrate at 300°C using the SPD method and then annealed at 400°C. p-XRD data of the Cu_xS-ZnO thin films deposited at 300°C and after annealing at 400°C confirmed the formation of the Cu_xS-ZnO thin films. The EDX results showed that the surface of the thin films mainly contains the elements Cu, S, Zn and O, thus confirming the formation of Cu_xS-ZnO thin films. SEM analysis showed that after deposition of ZnO on glass/Cu_xS, the Cu_xS-ZnO composites have a granular surface with surface cracks, whereas after annealing at 400° C, the thin films have a less compact appearance with fewer surface cracks. Atomic force microscopy (AFM) results showed that the average roughness increased with annealing, as did the degree of crystallinity. The study of the optical properties revealed that the bandgap energy (Eg) of the bare ZnO thin films decreased from 3.15 eV to 2.80 eV after the deposition of the ZnO thin film on the Cu_xS layer at 300°C and then from 2.8 to 2.08 eV after annealing at 400°C. The photocatalytic properties of the Cu_xS-ZnO thin films were evaluated under UV-Visible irradiation using a 10 ppm methylene blue solution. The Cu_xS-ZnO thin films annealed at 400°C showed improved photocatalytic properties compared with the Cu_xS-ZnO thin films deposited at 300°C, which could be due to the increased crystallinity that prevented electron-hole recombination. The photocatalytic activity of nanomaterials has potential for wastewater treatment.

Key words: Thiosemicarbazone complexes, Single source precursor route, Spray pyrolysis, Nanomaterials, Thin films, Photocatalysis.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'environnement et la pénurie en énergie sont les problèmes les plus graves mettant en cause le developpement durables. L'une des principales sources de pollution des eaux par les colorants toxiques, cancérigènes et non biodégradables provenant des industries du textiles, pharmaceutiques, alimentaires, du papiers et cosmétiques. Ce qui causent des effets néfastes dans la santé humaine et le système aquatique [1, 2]. A cet égard, les nanomatériaux de métaux sulfures se presentent comme des matériaux de choix pour la résolution des problèmes de pollution des eaux en raison de leur surface élevée, leur grande réactivitée, leur structure poreuse et propriétés optiques, lumiscentes, catalytiques interessantes qui leurs confèrent des applications potentielles notamment dans la photocatalyse, les cellules solaires, le stockage de l'énergie, la production du dihydrogène. Les principaux avantages des nanomatériaux métaux sulfures sont qu'ils peuvent être facilement réutilisés et se révèlent très efficaces [1-4].

Parmi les applications des nanomatériaux de métaux sulfures, la photocatalyse a suscité une attention particulière dans le cadre de ce travail car elle s'est averée être une méthode simple, peu coûteuse, écologique et très efficace dans la dégradation des polluants organiques des eaux usées [1, 2]. Actuellement, les caractéristiques photocatalytiques des semi-conducteurs inorganiques ont suscité un intérêt remarquable de la part des chercheurs. Efficace, économique, et facile à mettre en œuvre, la photocatalyse hétérogène semble donc s'imposer comme la solution optimale en raison de leur particularité à produire des espèces oxydantes capables de décomposer les polluants organiques [4]. La conception et la synthèse de nouveaux catalyseurs à hautes activités photocatalytiques ont suscité un grand intérêt dans le monde de la recherche scientifique [5-7].

L'interêt accordé à l'utilisation des nanomatériaux comme photocatalyseurs réside dans le fait que leur morphologie, leur microstructure, leur composition et leurs propriétés physiques et peuvent être adaptées de manière bien contrôlée, ce qui est difficile, voir impossible, pour leurs homologues massifs [8-10]. Ces nouvelles propriétés sont générées par deux facteurs, tous liés à la taille. Cette dépendance découle de la modification du rapport surface/volume et de l'effet de confinement quantique. Lorsque la taille des particules diminue, on observe une augmentation de l'énergie de la bande interdite et des niveaux d'énergie discrets, ce qui entraîne une modification radicale des propriétés optiques et électriques de la particule. Le rapport surface/volume augmente de manière significative avec la diminution de la taille du matériau. Des surfaces exceptionnellement élevées peuvent être obtenues par la conception rationnelle de nanomatériaux. En raison de la surface élevée et la capacité de modifier leur énergie de bande interdite en fonction de la taille, les nanomatériaux semi-conducteurs constituent un choix intéressant pour des applications environnementales et énergétiques telles que dans la dégradation des polluants organiques, la production du dihydrogène, la conversion catalytique du CO_2 [11-13].

Parmi les photocatalyseurs, les semi-conducteurs à base de métaux sulfures, de métaux oxydes ont été largement utilisés comme photocatalyseurs pour la dégradation des colorants dans les eaux usées, offrant des options de traitement bon marché, respectueuses de l'environnement et à long terme [13]. De plus, l'utilisation de l'énergie solaire, qui est une alternative durable et bénéfique pour l'environnement, a le potentiel d'atténuer le dilemme de la pénurie d'énergie dans la société actuelle. Parmi les nanomatériaux semi-conducteurs, le plomb sulfure (PbS), le cuivre sulfure (Cu_xS_y), le cadmium sulfure (CdS), le zinc sulfure (ZnS) et le zinc oxyde (ZnO) ont attiré une attention particulière grâce à leurs propriétés optiques, leur grande efficacité de dégradation, leur stabilité chimique et leurs applications dans la photocatalyse [13-16]. Cependant, la plupart des photocatalyseurs à base de ZnO, ZnS et CdS ont une large bande interdite ; sont actifs uniquement dans la région UV et ont un taux de recombinaison des électrons et trous élevée [13, 16]. En outre, l'agglomération des particules et la photocorrosion sont également un problème majeur pour les photocatalyseurs à base de métaux sulfures, ce qui perturbe la réaction de photodégradation et limites leurs applications industrielles [14, 15].

Pour répondre à ces exigences, les chercheurs ont devéloppé des moyens permettant de contrôler la taille et la forme des nanomatériaux en faisant varier les paramètres de réaction tels que : le type de précurseurs, la température de réaction, le temps de réaction et la nature de l'agent stabilisant, ce qui a donné lieu à une vague de méthodes de synthèse peu coûteuses et respectueuses de l'environnement [13-15]. Cela a suscité l'intérêt pour une approche rentable qui n'altère pas le produit cible mais permet un meilleur contrôle de la taille et de la phase cristalline des nanomatériaux [13-17]. D'autre part, la formation des nanocomposites ou des hétérostructures de type n/n ou n/p en utilisant les co-catalyseurs est un moyen efficace pour mieux récolter la lumière et faciliter la séparation et le transfert de charges, améliorant ainsi l'activité et la stabilité photocatalytique. C'est pourquoi plusieurs approches ont été développées jusqu'à présent pour fournir des nanomatériaux de métaux sulfures/oxydes avec des caractéristiques et des propriétés spécifiques [14-20].

Diverses méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour la conception des nanomatériaux, ce qui pourrait affecter leur taille, leur forme et leur fonctionnalité de surface. La meilleure méthode de synthèse doit produire des nanomatériaux de haute qualité, mono-dispersée et cristalline. Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches d'une part l'approche descendante (en anglais top-down) et d'autre part l'approche ascendante (en anglais bottom-up) [13, 17, 22]. L'approche descendante ou physique consiste en la décomposition d'un matériau massif afin de réduire la taille à l'échelle nanométrique. En général, cette méthode n'est pas appropriée pour formuler des nanomatériaux de forme régulière, et il est très difficile d'obtenir des nanomatériaux de très petite taille, même en utilisant une énergie élevée. Par contre, l'approche ascendante ou chimique est une réduction chimique de précurseur moléculaire aboutissant à la formation d'atomes métalliques. Elle est facile, peu couteuse et les nanomatériaux synthétisés sont de hautes qualités, monodispersés, cristallins et ont des propriétés de surface adaptables pour des applications variées. Cette méthode permet de produire des nanomatériaux de taille et de forme uniformes. Elle permet de contrôler avec précision le processus de synthèse chimique afin d'éviter la croissance indésirable des particules. Elle joue un rôle important dans la production des nanomatériaux avec une meilleure distribution de taille des particules et une meilleure morphologie [13, 17].

Ces dernières années, plusieurs méthodes physiques et chimiques ont été utilisées pour améliorer les performances des nanomatériaux présentant des propriétés améliorées [19-21]. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la méthode utilisant les précurseurs à source unique, la méthode de synthèse verte, la pyrolyse par pulvérisation robotisée [13, 17, 22]. La méthode par thermolyse utilisant les précurseurs à source unique permet d'obtenir des nanomatériaux de hautes qualités, monodispersés et cristallins grâce à la présence de la liaison métal-chalcogène (M-S) préformée. Ce qui conduit à un matériau présentant moins de défauts et/ou une meilleure stœchiométrie, tout en évitant les précurseurs toxiques. Cette méthode permet de contrôler la taille et la forme des particules en faisant varier les paramètres de réaction telles que : la température de réaction, la nature du précurseur et le type d'agent stabilisant [13, 17]. L'adoption d'une méthode de précurseur à source unique est avantageuse car elle ne prend pas de temps et ne consomme pas d'énergie puisque tous les atomes essentiels sont présents, ce qui implique moins d'étapes de synthèse. La synthèse verte et durable vise l'utilisation de matériaux verts comme réactifs de synthèse, ou l'emploi de méthodes de production qui consomment moins d'énergie ou de ressources naturelles. Cette méthode utilise des produits chimiques relativement non toxiques [21]. Tandis que, la pyrolyse par pulvérisation robotisée est un procédé dans lequel un film mince est déposé par
pulvérisation d'une solution sur une surface chauffée, où les constituants réagissent pour former un composé chimique. Elle est moins coûteuse, simple et polyvalente pour le dépôt de couches minces homogènes, de taille très uniforme et de morphologie sphérique [16, 22]. C'est pourquoi cette méthode a été utilisée pour le dépôt des couches minces de Cu_xS-ZnO afin d'optimiser les propriétés photocatalytiques.

L'agglomération des particules influence également les propriétés optiques des matériaux, leur capacité à absorber et à diffuser le rayonnement entrant, ce qui affecte leur activité photocatalytique [23]. Les agents stabilisants jouent un rôle important au cours du processus de réaction et dans la préparation des nanomatériaux; ce rôle peut inclure le contrôle de la température, la passivation de surface, la régulation de la croissance et du grossissement des particules, le contrôle de la forme, de la taille des nanomatériaux [13, 24, 25]. Parmi les différents agents stabilisants utilisés dans la synthèse des nanomatériaux, l'oléylamine et l'hexadécylamine sont bien connus pour leur utilisation intensive comme agents stabilisants dans la synthèse. Ceci est dû à leur point d'ébullition élevé, leur bonne propriété de coordination et leur grande stabilité chimique et thermique [17].

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 complexes métalliques notamment les xanthates, les dithiocarbamates, les thiourées et les thiosemicarbazones ont été utilisés comme précurseurs à source unique pour la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures [13, 26-28]. Par exemple, Ketchemen et al en 2019 ont rapporté l'utilisation de complexes de N-morpholine-N-benzoylthioureato et de N-pyrrolidine-N-benzoylthioureato de cuivre(II) comme précurseurs à source unique pour la préparation des NPs de cuivre sulfure de différentes morphologies [28]. Dans la même lancé, Nyamen et al en 2012, ont synthétisé des nanostructures de PbS et CdS avec des tailles et morphologies variables en utilisant des complexes hétérocycliques de dithiocarbamato de Pb(II) et Cd(II) comme précurseurs [29]. Ajibade et al en 2020, ont rapporté la synthèse des complexes de bis(dibenzyl dithiocarbamato) de cuivre(II) et d'argent(I) et leur utilisation comme précurseurs pour la préparation des nanoparticules de Cu_{1.8}S et Ag₂S. Les nanoparticules ainsi préparées ont été utilisées comme photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène (MB) sous irradiation UV avec une efficacité de dégradation de 42,52 % et 48,39 % pour les nanoparticules de $Cu_{1.8}S$ et Ag_2S respectivement [30]. Oluwalana et al en 2020 ont également rapporté l'utilisation des complexes de dithiocarbamate de dibenzyle, d'imidazolyle, de 2-oxo-pyrrolidine, de dihexyle de plomb(II) comme précurseurs pour la préparation des nanoparticules de PbS dans hexadécylamine. La dégradation photocatalytique du bleu de bromothymol par les nanoparticules de PbS préparées a montré une efficacité de dégradation maximale de 66 % [31].

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 couplage [26-31]. 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 des nanomatériaux en utilisant les complexes de thiosémicarbazones comme nouveaux précurseurs. D'autre part, la réponse lumineuse des nanoparticules de CdS, ZnS et des couches minces de ZnO sont limitées du fait d'un taux de recombinaison rapide des porteurs de charge et de leur large bande interdite limitant ainsi l'utilisation de la lumière du soleil dans les applications industrielles. L'une des stratégies utilisées est de modifier l'écart de bande large en couplant le CdS, le ZnS et ZnO avec d'autres semi-conducteurs ayant un écart énergétique plus faible [13-15]. Le couplage pourrait améliorer la migration des charges photogénérées, promouvoir la séparation efficace des électrons et des trous photogénérés, ce qui ralentit la photocorrosion et améliore la stabilité et la performance des photocatalyseurs [14-18]. C'est pourquoi nous avons trouvé judicieux de synthétiser et caractériser les nanomatériaux de hautes qualités de Cu₉S₅, PbS, CuS-CdS et CuS-ZnS pour des applications photocatalytiques dans le traitement des eaux usées en utilisant les complexes de thiosémicarbazones comme nouveaux précurseurs à source unique. L'effet de la température de réaction, la nature de l'agent stabilisant, le type de précurseur sur la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques ont été étudiées. De plus, l'effet du couplage des nanoparticules de CuS sur les nanoparticules de CdS et ZnS a été également étudié. D'autre part, nous rapportons également la déposition des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO utilisant la méthode de pyrolyse par pulvérisation robotisée. Leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques de Cu_xS-ZnO avant et après le recuit ont été étudiées plus en détail afin de souligner leur influence sur la réponse photocatalytique.

Ce travail est divisé en trois parties. Le premier chapitre présente une revue de la littérature sur les nanomatériaux semi-conducteurs, leur synthèse, les précurseurs et les facteurs influençant leurs propriétés, ainsi que leurs applications. 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 est suivi d'une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE SUR LES NANOMATERIAUX

CHAPITRE I: REVUE DE LA LITTERATURE SUR LES NANOMATERIAUX SEMICONDUCTEURS

Les nanomatériaux présentent un grand intérêt car ils offrent un potentiel considérable pour la création de produits nouveaux et innovants dans de nombreux domaines. Depuis plusieurs années, un effort important, dans le domaine de la recherche sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse [32-34]. En effet, l'obtention des matériaux de taille et de formes contrôlées à l'échelle nanométrique constitue un but très important pour de nombreuses applications dans les domaines très variés tels que: la photocatalyse, l'adsorption, la détection et les applications optoélectroniques, la production et le stockage de l'énergie [34, 35]. En raison de ces propriétés et applications intéressantes, la synthèse et la caractérisation des nanomatériaux aux propriétés contrôlées, continue de susciter de plus en plus une attention considerable de nos jours [26, 27].

Un nanomatériau est un matériau dont l'une des dimensions est comprise entre 1 nm et 100 nm (Figure 1), et qui présente de ce fait de nombreuses propriétés physiques (optiques, catalytiques, mécaniques, magnétiques, thermiques, de conductivité, etc.) que ne possèdent pas les objets de plus grande taille [36-38]. La quête dans l'amélioration et le contrôle des propriétés des nanomatériaux est à l'origine de l'émergence de nombreuses applications de ces matériaux [27-37].



Figure 1: Echelle de taille en nanomètres comparant les nanostructures à des objets plus communs [38].

Un 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. En outre, des facteurs tels que: les défauts cristallins, la taille et la forme peuvent avoir un effet plus prononcé sur les propriétés lorsque le matériau possède une taille nanométrique [36, 39-42]. Ces facteurs peuvent faire varier ou améliorer les propriétés caractéristiques des nanomatériaux, notamment : les propriétés optiques, électroniques, magnétiques et catalytiques. Ces propriétés peuvent être ajustées en contrôlant précisément leur taille, leur forme, les conditions de synthèse et la fonctionnalisation appropriée pour des applications variées [40-42].

I.1 Classification des nanomatériaux

En raison des nombreusesapplications innovantes que laissent entrevoir ces propriétés physiques, chimiques ou biologiques, les nanomatériaux représentent un domaine de la recherche scientifique et technique en pleine expansion. Ils peuvent être classés selon leur origine, leur dimension et leur structure [43-45].

I.1.1 Classification des nanomatériaux sur la base de leur origine

Les nanomatériaux naturels et artificiels sont les deux groupes dans lesquels les nanomatériaux sont divisés en fonction de leur origine.

4 Nanomatériaux naturels:

Ils se présentent sous diverses formes dans la nature, notamment les molécules de protéines, les minéraux comme l'argile, les matériaux naturels minéralisés comme les cendres volcaniques [46, 47].

Nanomatériaux artificiels:

Les nanotubes de carbone et les nanoparticules semi-conductrices comme les points quantiques (QD) sont des exemples de nanomatériaux artificiels qui sont fabriqués à l'aide de méthodes mécaniques et de fabrication précises. Les nanomatériaux sont classés en tant que matériaux à base de métal, dendrimères ou composites en fonction de leur composition structurelle [46, 47].

I.1.2 Classification des nanomatériaux sur la base de leur dimension

Une grande variété de nanomatériaux a été classée sur la base de leur dimension [45, 46] comme illustré à la Figure 2. 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 [47]. Les nanomatériaux 0D peuvent également être utilisés

comme marqueur cellulaire. Tandis que, les nanomatériaux unidimensionnels (1-D) sont des matériaux ayant l'une des dimensions en déhors de l'échelle nanométrique, c'est-à-dire qu'une dimension est supérieure à 100 nm. Cela conduit à des nanotubes, des nanotiges, nanofibres et les nanofilaments [48]. Par contre, les nanomatériaux bidimensionnels (2-D) sont des matériaux dont les deux dimensions sont supérieures à 100 nm. Ils présentent généralement une forme de plaque et les exemples les plus courants rencontrés sont les nanocouches, nanorevêtements et les nanofilms [49]. En fin, les nanomatériaux tridimensionnels (3-D) qui sont des matériaux dont les trois dimensions sont en dehors de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent donc être composés de divers arrangements de cristaux ou de grains de taille nanométrique ou contenir des faisceaux de nanofils et de nanotubes, des dispersions de nanoparticules ainsi que des couches multiples [50-52].



Figure 2: Types de matériaux nanocristallins selon la taille de leurs éléments structurels : (a) 0D amas et sphères; (b) 1D nanotubes, fibres et tiges ; (c) 2D films et couches ; (d) 3D polycristaux [52].

I.1.3 Classification des nanomatériaux en fonction de leur structure

Du point de vue structural, les nanomatériaux peuvent être classés en quatre categories. 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 [53, 54]. Les nanomatériaux de carbone sphériques et ellipsoïdaux sont appelés fullerènes, tandis que les cylindriques sont appelés nanotubes. Par contre, les nano-feuillets sont des nano-objets à une seule dimension externe, dont la taille se situe à l'échelle nanométrique, nous citons parmi eux : les nano-feuillets d'argile, le graphène etc. Les nanomatériaux à base de métal dans lesquels, le métal est le composant clé de ce type de nanomatériaux. Ces types de nanomatériaux comprennent les nanoparticules métalliques, les métaux oxydes/sulfures, les points quantiques. Les dendrimères qui sont des polymères de taille nanométrique construits à partir d'unités ramifiées. Leurs surfaces présentent de nombreuses extrémités de chaîne, qui peuvent être adaptées pour réaliser des fonctions chimiques spécifiques. Cette propriété pourrait également

être utile pour la catalyse [53-55]. En outre, comme les dendrimères tridimensionnels contiennent des cavités intérieures dans lesquelles d'autres molécules peuvent être combinées, ils pourraient être utiles pour l'administration de medicaments [53-55].

Les nanomatériaux peuvent être constitués des matériaux uniques ou de plusieurs matériaux appelés composites. Ce type de matériaux peut être constitué des matériaux organiques et inorganiques, ainsi que des matériaux hybrides. C'est le cas des métaux et de leurs oxydes, de composés métalliques, de matériaux à base de carbone, tels que : les nanotubes, des matériaux céramiques et les polymères [48, 50, 56]. Face à l'essor des nouvelles technologies basées sur les nanomatériaux, le développement des méthodes durables pour obtenir des nanostructures fonctionnelles est devenu une tâche impérative. Cependant, le défi de ces nouvelles techniques est de produire des nanomatériaux stables avec une uniformité, une taille, une forme et un état d'agrégation contrôlés, de manière similaire aux méthodes de synthèse bien établies [43, 55]. Les méthodes de synthèse existantes permettent de produire des nanomatériaux en formes de sphères, tiges, tubes, aiguilles, cubes, octaèdres (Figure 3) et de tailles variées [57, 58]. La variation de la morphologie est un moyen efficace de contrôler la fonctionnalité des nanomatériaux qui affecte également leur biocompatibilité, car elle est le reflet du produit de l'évolution (transformation) de la surface (interface) dans le processus de fabrication d'un matériau. La diversité de morphologie est d'une importance capitale spécifiquement pour les nanomatériaux, alors que ces matériaux contiennent généralement un grand nombre d'atomes de surface qui déterminent leurs propriétés physiques et chimiques [57, 58].

En fonction de leurs propriétés chimiques et électromagnétiques, les nanomatériaux peuvent avoir une distribution uniforme (monodispersée), soit une distribution non uniforme (agglomérée). En fait, les particules ont tendance à adhérer les unes aux autres et à former des agglomérats en raison des forces de van der Waals qui agissent sur de courtes distances, des interactions magnétiques, des forces électrostatiques présentes dans les particules et des forces d'adhésion liées aux liquides adsorbés sur leurs surfaces. Pour éviter l'agglomération, plusieurs procédés comprennent une étape post-synthèse visant à modifier la surface des particules en les revêtant d'une autre substance organique ou inorganique [43, 55, 58].



Figure 3: Morphologies des nanoparticules d' α -Fe₂O₃ générées par traitement hydrothermique à différentes concentrations en présence d'un agent tensioactif à savoir : cubes (a, e), sphères (b), tiges (g, h), tubes(c, f) et agglomérées (d) [58].

I.2.4 Nanoparticules

Les progrès considérables réalisés dans le domaine de la science et de l'ingénierie des matériaux ont permis de mettre au point une nouvelle technologie permettant de concevoir et d'élaborer des matériaux à l'échelle nanométrique, appelée nanotechnologie. Ces dernières années, la synthèse, les caractérisations et les applications des nanoparticules ont fait l'objet d'une attention particulière. Les NPs sont des particules dont la taille varie de 1 à 100 nm avec une ou plusieurs dimensions [4, 48, 53]. Les nanoparticules sont généralement classées en particules organiques, inorganiques et à base de carbone à l'échelle nanométrique. Elles présentent des propriétés améliorées par rapport à leurs homologues massifs. Elles diffèrent également par leurs formes, leurs tailles et leurs structures [26-37]. Elles peuvent être sphériques, cylindriques, conique, à noyau creux, en spirale, plate, etc. ou irrégulière. Les NPs ont de nombreuses applications potentielles telles que : dans la catalyse, les capteurs à gaz, l'optoélectronique et les cellules solaires. En raison de ces applications, l'exploration de nouvelles méthodes qui impliquent des conditions douces pour leur préparation avec des propriétés et des morphologies souhaitables est actuellement un grand défi pour les chimistes de synthèse et les spécialistes des matériaux. L'un des challenges à l'heure actuel dans le domaine des nanosciences est la recherche de matériaux alternatifs non toxiques qui présentent des propriétés similaires ou améliorées par rapport à leurs homologues toxiques existants [55-58]. Actuellement, des efforts considérables sont concentrés sur les métaux sulfures semi-conducteurs. Les NPs de Cu₉S₅, ZnS PbS et CdS ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche et ils ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulières, principalement liées à l'énergie de la bande interdite, qui peut être facilement réglée en adaptant la taille et la morphologie des particules, sans changer leur composition chimique. Ces matériaux (métaux sulfures) sont des bons candidats pour des applications dans différents secteurs technologiques, notamment dans les photodétecteurs, les cellules solaires, les détecteurs IR et la dégradation des colorants organiques [43].

I.2.5 Couches minces

La dépendance de la vie quotidienne aux produits de l'industrie des semi-conducteurs a entraîné une croissance énorme de cette industrie. Le progrès exige le développement des dispositifs de plus en plus petits, plus rapides, plus flexibles, plus performants et moins coûteux. Cette demande a entraîné le développement de nouvelles technologies et de nouveaux matériaux pour répondre aux exigences de l'industrie croissante des semiconducteurs [54, 59]. La nanotechnologie, dans laquelle les produits contiennent de très petites particules et présentent des propriétés particulières, est l'un des domaines de recherche les plus récents et les plus actifs. À cet égard, la technologie des couches minces joue un rôle important, car elle permet de déposer des couches très minces de matériau semi-conducteur sur un substrat ou support. Le matériau obtenu présente de nouvelles propriétés mécaniques, chimiques, optiques et électriques avec la réduction de la taille à l'échelle nanométrique, qui résulte des effets de surface et de confinement quantique. Un film mince est défini comme une couche très mince (10 nm à 1-2 µm) de matériau déposé sur un matériau de support (substrat) par la condensation contrôlée de vapeurs, d'ions ou de molécules par un processus physique ou chimique [54, 59]. Cette technologie est connue sous le nom de technologie des couches minces. Le développement de films minces de métaux oxydes semi-conducteur de différentes morphologies avec des propriétés optiques, électroniques et photocatalytiques est l'une des technologies clés pour les applications optoélectroniques, la production et le stockage de l'énergie, le traitement des eaux usées [60, 61].

Plusieurs semi-conducteurs à base de couches minces ont déjà été développés dans la littérature (comme à l'exemple des couches minces de ZnO, Fe₂O₃) mais, la photo-oxydation de divers types de semi-conducteurs restent encore des problèmes rencontrés dans leurs préparations. Fort de ce constat, une stratégie importante pour améliorer l'efficacité et la stabilité contre la photo-oxydation de divers types de semi-conducteurs est leur passivation de

surface avec la croissance d'une seconde couche de semi-conducteur sur un substrat (Figure 4) permettant d'avoir des hétérostructures avec des propriétés photocatalytiques intéressantes pour des applications dans le traitement des eaux usées [59-61]. De plus, le problème crucial des nanomatériaux et des applications des couches minces dépend de leur épaisseur, de leur morphologie et de leur stabilité. La morphologie et la stabilité des couches minces dépendent fortement des techniques de dépôt utilisées. L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés.



Figure 4: Synthèse de couche mince α -Fe₂O₃/rGO sur le substrat FTO [61].

I.2.6 Nanocomposites

Le concept d'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et physiques des matériaux par l'ajout de matériaux de renforcement est pratiqué depuis de longues l'année. L'ère actuelle de la nanotechnologie a également attiré les scientifiques, les ingénieurs et les industries dans la conception et le développement de nouveaux matériaux multifonctionnels, appelés nanocomposites [54, 59]. Un nanocomposite est un matériau qui combine deux phases aux propriétés différentes et dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique (1-100 nm). Les matériaux nanocomposites apparaissent de nos jours comme des alternatives appropriées pour surmonter les limitations des microcomposites, ceci est dû à leur application (catalyse, énergie etc), à la possibilité de varier leurs composites peuvent être des combinaisons quelconques de nanomatériaux à base de carbone, de métal ou de matière organique avec un autre métal, les céramiques ou les polymères. Cette combinaison permet d'améliorer les propriétés physiques, chimiques, catalytiques ou biologiques des nanomatériaux [43, 53-55].

I.3 Propriétés des nanomatériaux

Les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux dépendent de leur composition, de leur forme et de leur taille précise. La particularité des nanomatériaux réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constituent se trouve en surface. La grande surface de ces nanomatériaux peut être à l'origine de nouvelles propriétés physiques et chimiques telles que l'augmentation de l'activité catalytique, l'amélioration de la solubilité ou un comportement optique différent [64].

I.3.1 Effet de taille quantique

Dans une nanostructure les propriétés sont très différentes de celle du matériau massif. En particulier, la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques produit un confinement quantique, car les électrons à ce niveau ne se comportent pas comme des particules, mais plutôt comme des ondes, ce qui permet de localiser ces derniers sans trop affecter les niveaux d'énergies d'après le principe d'incertitude de Heisenberg. D'après la Figure 5, on peut voir clairement que la miniaturisation de la taille des nanomatériaux semi-conducteurs induit la discrétisation de l'énergie [65]. Cette miniaturisation permet de moduler la largeur de la bande interdite (Eg) en fonction de la taille du nano-cristal obtenu, En jouant sur la largeur de la bande interdite nous permettra de générer plus de porteurs et ainsi absorber plus de photons ce qui est impossible dans un matériau massif [65]. D'après cette étude on peut constater que les effets quantiques font considérablement augmenter la valeur du gap, ce qui nous donne un immense avantage sur les semi-conducteurs massifs en exploitant cette propriété afin d'adapter un gap selon les besoins. En plus, cette possibilité d'ingénierie de la bande interdite n'affecte pas la composition chimique du matériau [66, 67]. Ces matériaux présentent donc un intérêt considérable en raison de leurs applications en tant que dispositifs émetteurs de lumière, dans les cellules solaires, photocatalyseurs et marqueurs biologiques [66].



Figure 5: Variation de la bande d'énergie des points quantiques en fonction de leur taille [68].

I.3.2 Rapport surface/volume

En raison de leur très petite taille, les nanomatériaux ont un rapport surface/volume très élevé par rapport au matériau massif. Cette caractéristique permet aux nanomatériaux de posséder des propriétés optiques, physiques et chimiques inattendues, car elles sont suffisamment petites pour confiner leurs électrons et produire des effets quantiques [65-67]. La majorité des atomes dans les nanomatériaux sont situés à la surface des particules ; alors que pour les matériaux massifs, ils se trouvent à l'intérieur des microparticules, comme le montre la Figure 6 [40]. En effet, pour un même volume de matière, le volume d'une particule de 5 µm de diamètre équivaut à 12500 nanoparticules de 100 nm de diamètre. Par extension cet ensemble de nanoparticules présentent une surface 50 fois plus grande que la surface de la seule microparticule, comme représenté dans la Figure 6. En conséquence, les contacts avec les membranes et molécules biologiques sont plus importants dans le cas de nanoparticules, ce qui les rend beaucoup plus réactives [41].





I.3.3 Propriétés optiques

Les applications basées sur les propriétés optiques des matériaux nanostructurés comprennent les détecteurs optiques, les capteurs, les cellules solaires, la photocatalyse et la biomédecine [4]. Les propriétés optiques telles que : la réflexion, la transmission, l'absorption et l'émission de la lumière des nanomatériaux dépendent entièrement de leur structure électronique, qui diffère considérablement selon la morphologie, puisque la structure électronique des nanomatériaux dépend fortement des atomes de surface. Les effets de taille sur les propriétés optiques sont observés lorsque, la taille des particules est réduite à ~ 10 nm [69]. À l'échelle nanométrique, les nanoparticules sont si petites que les électrons qu'elles contiennent ne sont pas aussi libres de se déplacer que dans le cas d'un matériau massif. En raison du confinement au matériau massif. La dimension réduite de la structure électronique des nanomatériaux a

l'effet le plus significatif sur les énergies de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée, qui est essentiellement la bande de conduction (BC) [70]. Lorsqu'un électron passe d'un état d'énergie supérieur à un état d'énergie inférieur, un quantum de lumière (photon) de longueur d'onde $\lambda = hc/\Delta E$ est émis, où h, c, ΔE sont respectivement la constante de Plank, la vitesse de la lumière et la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie autorisés des électrons. Plus ΔE est grand, plus la longueur d'onde est courte (décalée vers le bleu). Ainsi, les nanomatériaux semi-conducteurs absorbent et émettent de la lumière à certaines longueurs d'onde qui dépendent fortement de la taille et de la forme des particules en raison de ces effets de confinement quantique [69-71]. Par exemple, en réglant la taille des nanoparticules colloïdales de CdSe-CdS de 2 à 6 nm de diamètre, la longueur d'onde d'émission peut être déplacée dans le spectre visible, les plus petites particules émettant dans le bleu et les plus grandes dans le rouge comme illustré à la Figure 7 [40].





I.3.4 Propriétés électroniques

Un changement radical dans les propriétés électroniques des nanomatériaux peut être observés lorsqu'ils sont à l'echelle nanométrique. Les nanocristaux semi-conducteurs sont des minuscules particules cristallines qui présentent des propriétés électroniques dépendant de leur taille [69, 70]. Dans le cas de particules semi-conductrices de taille réduite (<10 nm), leurs propriétés électroniques commencent à changer lorsque le diamètre du matériau cristallin se rapproche du diamètre de Bohr de l'exciton. L'exciton a une taille finie dans le

cristal définie par le diamètre de Bohr de l'exciton, qui peut varier de 1 nm à plus de 100 nm selon le matériau. Si la taille d'un nanocristal semi-conducteur est inférieure à la taille de l'exciton, les porteurs de charge sont confinés dans l'espace, ce qui augmente leur énergie. Par conséquent, la taille de l'exciton délimite la transition entre le régime des propriétés du cristal massif et le régime de confinement quantique, dans lequel les propriétés électroniques dépendent de la taille du nanocristal [69, 70]. Par exemple, les échantillons de CdS massif absorbent tous les rayonnements électromagnétiques dont l'énergie est supérieure à la bande interdite (hv > 2,42 eV), quelque soit leur taille, une fois qu'elle est supérieure à 20 nm, ils sont classés comme des matériaux à bande interdite directe. Cependant, au fur et à mesure que les particules deviennent plus petites, leur structure électronique commence à changer et, finalement, les bandes continues disparaissent pour laisser place à des orbitales discrètes de liaison et d'anti-liaison dans le matériau. Les propriétés électroniques de ces petites particules ressemblent d'avantage à celle d'une molécule qu'à celles d'un solide [71].

Lorsque la taille de la nanoparticule augmente, la structure de bande évolue progressivement, c'est-à-dire que les orbitales moléculaires se transforment en états de bande délocalisés. Dans le cas d'un métal par exemple, la densité quasi-continue d'états dans les bandes de valence et de conduction se divise en niveaux électroniques discrets, l'espacement entre ces niveaux et la bande interdite augmente avec la diminution de la taille des particules. Dans le cas des semiconducteurs, une bande interdite existe déjà à l'état massif [71, 72]. Cette bande interdite augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue et les bandes d'énergies se convertissent progressivement en niveaux électroniques moléculaires discrets comme illustré à la Figure 5. Grâce à l'effet de confinement quantique, les chercheurs peuvent utiliser la taille et la forme pour régler largement et précisément l'énergie d'états électroniques discrets et de transitions optiques afin d'améliorer les propriétés électroniques des nanomatériaux. Ces propriétés électroniques pourraient conduire à de futures applications dans les dispositifs électro-optiques et l'imagerie biomédicale [72].

I.3.5 Propriétés photoluminescentes

La photoluminescence est un phénomène d'émission de lumière induit par l'absorption de photons d'énergie différente. Quand un matériau est excité par la lumière, il réémet une lumière différente et on parle de photoluminescence. La photoluminescence résulte donc de la recombinaison des paires d'électrons et trous piégés avec de larges distributions d'énergie. L'émission élevée des états de bord de bande dans les nanomatériaux semi-conducteurs est nécessaire s'ils doivent être utilisés comme émetteurs dans une application quelconque [73, 74]. L'émission de bord de bande des nanomatériaux doit concurrencer les canaux de

désintégration radiative et non radiative, provenant des états électroniques de surface. Il est bien connu que les propriétés photoluminescentes des nanomatériaux dépendent fortement des états de surface, de la passivation de surface et de la distribution des tailles [73, 74]. Le choix de l'agent de passivation pourrait améliorer les propriétés photoluminescentes en fonction de la taille et de l'état de bord de la bande, tout en favorisant la solubilité. L'intérêt pour les propriétés photoluminescentes des nanocristaux a motivé une grande partie de la recherche sur les nanomatériaux. Ce qui fait de ces matériaux des candidats intéressants pour les applications d'imagerie optique, le traçage et l'observation ciblée de certains tissus. Recénment, Wang et al. ont découvert que les effets du couplage dipolaire électrique entre les nanoparticules à l'intérieur des particules peuvent influencer l'anisotropie de la photoluminescence. Les nanotiges de CdSe-CdS, auto-assemblés sous forme de particules en forme d'aiguille, ont présenté des propriétés photoluminescentes plus importantes que celui des nanotiges de CdSe-CdS individuelles [73, 74].

I.3.6 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques d'un matériau dépendent également fortement de la taille des particules lorsqu'elles se rapprochent de l'échelle nanométrique [72]. Elles sont également affectées par d'autres paramètres tels que : la forme des particules, la composition chimique, les interactions électroniques de liaison et la structure cristalline du matériau [75]. Les matériaux magnétiques sont des matériaux qui peuvent etre à la fois attirés et repoussés par un aimant. Les propriétés magnétiques de certains matériaux sont liées à un mouvement de rotation des électrons sur eux-mêmes au sein de l'atome. Les matériaux magnétiques sont classés en cinq grands types : ferromagnétique, paramagnétique, diamagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique (Figure 8). Dans les matériaux ferromagnétiques (tels que : le fer, le nickel et le cobalt), un atome a un moment magnétique net dû aux électrons non appariés [72, 76]. Le matériau est composé de domaines contenants chacun un grand nombre d'atomes dont les moments magnétiques sont parallèles, ce qui produit un moment magnétique net du domaine qui pointe dans une certaine direction. Dans les matériaux paramagnétiques (tels que : le gadolinium, le magnésium, le lithium), un atome a un moment magnétique net dû aux électrons non appariés, mais les domaines magnétiques sont absents. Lorsque, le matériau paramagnétique est placé dans un champ magnétique, les moments magnétiques des atomes s'alignent dans la direction du champ magnétique appliqué, formant un faible moment magnétique net. Dans le cas des matériaux diamagnétiques (comme le cuivre, l'argent, l'or et la plupart des éléments connus), les atomes n'ont pas d'électrons non appariés, ce qui donne un moment magnétique net nul [72, 76]. Ces matériaux réagissent très

faiblement au champ magnétique appliqué en raison du réalignement des orbites des électrons lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Ils ne conservent pas de moment magnétique lorsque le champ magnétique est supprimé. Les matériaux antiferromagnétiques (tels que MnO, CoO et NiO) sont composés de deux atomes différents qui occupent des positions différentes dans le réseau. Les deux atomes ont des moments magnétiques égaux en magnitude et opposés en direction, ce qui donne un moment magnétique net nul [72]. Les matériaux ferromagnétiques (tels que la magnétite Fe₃O₄ et la maghémite γ -Fe₂O₃) sont également composés d'atomes différents résidant sur des sites de réseau différents avec des moments magnétiques antiparallèles [76].



Figure 8: Magnétisme en présence et en absence d'un champ magnétique externe appliqué [76].

Ainsi, le caractère magnétique est envisagé pour améliorer le processus d'utilisation des nanomatériaux, en permettant sa séparation facile du milieu réactionnel ou bien sa localisation à un endroit désiré, à l'aide d'un champ magnétique extérieur. Les nanomatériaux magnétiques présentent donc un grand intérêt pour une large gamme d'applications, telles que : les fluides magnétiques, la catalyse, la biomédecine, le stockage d'énergie magnétique et d'informations [77].

I.3.7 Propriétés catalytiques

Aujourd'hui, la nanotechnologie a fait de grands efforts pour incorporer des nanomatériaux dans les catalyseurs, ce qui a été une approche réussie. Les nanomatériaux ont des propriétés catalytiques uniques [4]. En raison de leur importance, les nanocatalyseurs sont l'un des domaines les plus importants de la recherche en nanotechnologie, notamment en nanochimie. Aujourd'hui, ils sont largement utilisés dans la préparation des nanocatalyseurs. Ces matériaux sont parfois utilisés comme catalyseurs pour augmenter la vitesse, la sélectivité et

l'efficacité des réactions chimiques comme la combustion ou la synthèse, ce qui peut réduire les déchets et la pollution environnementale [78]. Un catalyseur capte le rayonnement solaire ou la lumière UV artificielle et le convertit en énergie qui peut décomposer une variété de substances. Leur surface élevée, très contrôlable et réactive est idéale pour cette fonction. On peut dire que la raison principale et déterminante de l'émergence de propriétés catalytiques dans les nanomatériaux est leur rapport surface/volume élevé. Plus ce rapport est élevé, plus les propriétés catalytiques des nanomatériaux sont élevées en raison de l'augmentation de l'énergie de surface. En principe, la raison de ces changements est due à des modifications dans la structure électronique des matériaux, qui peut être expliquée par la mécanique quantique. Plusieurs facteurs affectent les propriétés catalytiques des nanomatériaux tels que: la taille, la forme, la distribution des nanoparticules et les conditions de réaction. Il a été prouvé que, lorsque des nanoparticules d'Or de dimensions inférieures à 5 nm sont utilisées, elles présentent une activité et sélectivité plus élevées. Les nanoparticules intermédiaires peuvent avoir des tailles de moins de 1-100 nm, mais leur activité catalytique la plus élevée est observée lorsque leur taille est d'environ 1 à 10 nm [78]. Une revue de la littérature a également montré que, la morphologie de la surface a un effet important sur l'activité photocatalytique des catalyseurs, et les morphologies poreuses améliorent généralement l'efficacité de la dégradation des colorants [79]. En raison de leurs propriétés remarquables, les nanomatériaux semi-conducteurs constituent un choix intéressant pour l'élimination des colorants et des substances nocives.

I.4 Méthodes de synthèse de nanomatériaux

Les exigences croissantes, à des buts applicatifs ou pour les études fondamentales, posent des défis significatifs dans la préparation des nanomatériaux. De nombreuses méthodes sont développées pour prédire les propriétés physiques et /ou chimiques des nanomatériaux qui varient notamment selon leur composition chimique, leur taille et l'état de surface, qui sont complètement différentes des mêmes matériaux à l'état massif. C'est pourquoi il est nécessaire d'accorder une attention particulière à la conception des méthodes de synthèses appropriées qui permettent d'obtenir des résultats reproductibles avec une taille, une morphologie et une composition requise. Des progrès considérables ont été réalisés dans le développement de méthode de synthèse pour la préparation des nanomatériaux [80-82]. Deux approches principales sont utilisées pour la synthèse des nanomatériaux (Figure 9) : L'approche dite « topdown » et l'approche « bottom-up » [21, 83].

I.4.1 Approche descendante « topdown »

L'approche descendante qui utilise en général des méthodes physiques de préparation consiste à réduire un matériau massif en particules de taille nanométrique. Parmi les exemples de l'approche descendante, on peut citer le traitement mécano-chimique, l'ablation au laser, la pulvérisation cathodique et la décomposition thermique sont quelques-unes des méthodes de synthèse de nanomatériaux les plus utilisées. Cependant cette approche présente des limites comparées l'approche chimique dite « bottom-up » [21, 83].

I.4.2 Approche ascendante « bottom-up »

L'approche « bottom-up » (associations d'atomes pour former la nanoparticule) utilise des méthodes de chimie colloïdale en solution [21, 83]. Les méthodes chimiques en solution sont bien adaptées pour synthétiser des nanomatériaux de taille uniforme et contrôlée. Elles sont plus riches grâce à la grande variété de voies de synthèse qui peuvent être mises en oeuvre et de par le grand nombre de paramètres qui peuvent être modifiés pour un type de synthèse donné. Elles permettent ainsi l'accès à de grandes variétés d'objets nanométriques. L'utilisation des nanomatériaux dans des domaines comme la catalyse ou la nanomédicine donne une fois de plus priorité aux méthodes chimiques de synthèse. Celles-ci permettent en effet la modulation de la surface des nanomatériaux par des agents stabilisants, soigneusement choisis pour leur conférer une solubilité nécessaire dans des milieux aqueux ou organiques [21, 83].

De plus, la méthode chimique est facile, peu couteuse et les nanomatériaux synthétisés sont de hautes qualités, monodispersés et ont des propriétés de surface adaptables [84]. Ceci en accord avec le modèle de variation de la concentration de Lamer et al [85], dans laquelle il y a augmentation de la concentration de monomères libres en solution dans la première étape. Tandis que, dans la deuxième étape, le monomère subit une nucléation qui réduit considérablement la concentration de monomères libres en solution. Enfin, dans la troisième étape, après la nucléation, la croissance se produit sous le contrôle de la diffusion des monomères à travers la solution [85]. Le contrôle de la taille, de la forme et la facilité de manipulation des nanomatériaux synthétisés par cette approche (chimique) ont fait d'elle une méthode de choix pour les applications potentielles.





Diverses méthodes de synthèse ont été utilisées pour la préparation de nanomatériaux. C'est le cas de la méthode colloïdale, solvothermique/hydrothermique, la méthode par injection dans un solvant chaud, la méthode utilisant les précurseurs à source unique ou à source multiple, la méthode par chauffage, la méthode de synthèse vertes et durables et la méthode sans solvant [21, 83- 88].

* Méthode colloïdale

La méthode colloidale est réalisée par une réaction de précipitation dans une solution homogène en présence d'agent stabilisant, dont le rôle est d'empêcher l'agglomération et la croissance ultérieure des particules [89, 90]. Dans cette méthode, une température d'injection et une température de croissance sont sélectionnées. Cette température de réaction élevée (>150-350°C) présente deux avantages majeurs : elle facilite l'élimination des défauts cristallins et permet d'améliorer la photoluminescence. L'une des premières tentatives dans la préparation de nanoparticules II-VI en utilisant cette méthode, dans laquelle des suspensions colloïdales où les nanoparticules de CdS ont été formées par une réaction de précipitation entre les ions Cd²⁺ dans une solution aqueuse en ajoutant du H₂S a été effectuée par Spenhel, et al. Des recherches approfondies ont été menées sur la synthèse et la caractérisation de suspensions colloïdales. Dans cette méthode, les sources de S²⁻ couramment utilisées sont H₂S, Na₂S, la thiourée et le thioacétamide. Cependant, la faible cristallinité, les défauts de surface et le manque de distribution uniforme des tailles sont les principaux inconvénients associés à cette méthode [89, 90].

* Méthodes solvothermiques/hydrothermiques

La synthèse solvothermique est un procédé de transformation de réactifs ou de précurseurs en solution. Elle se déroule dans un système fermé, généralement un autoclave en aluminium, qui est chauffé à une certaine température pendant un temps donné et sous haute pression. La

réaction a lieu à une température supérieure au point d'ébullition du solvant. Après le refroidissement de l'autoclave, le produit ainsi préparé est récupéré, séché et prêt à être analysé [21]. En fonction des conditions expérimentales, la synthèse solvothermique peut être hétérogène ou homogène. Cette méthode de synthèse présente l'inconvénient de ne pas permettre de contrôler la morphologie des nanoparticules. Dans le cas où l'eau est utilisée pour la synthèse, la méthode est appelée hydrothermique et la synthèse est généralement entreprise en dessous de la température supercritique de l'eau (340 °C) [21, 83]. Bien que la méthode hydrothermique et solvothermique permettent d'obtenir des nanomatériaux de bonne qualité, leurs protocoles de synthèse impliquent toutefois des temps de réaction longs, allant de quelques heures à quelques jours. La méthode solvothermique/hydrothermique a été également largement utilisée pour la synthèse des nanocomposites [91].

***** Méthode par injection à chaud (décomposition thermique)

Dans la méthode d'injection à chaud (Figure 10), une solution contenant le précurseur à source unique ou le complexe moléculaire qui contient tous les éléments nécessaires à la fabrication d'un matériau inorganique est injectée rapidement dans la solution chaude contenant un agent tensioactif (agent stabilisant) et un solvant à point d'ébullition élevé. Cette méthode est particulièrement efficace car elle permet de contrôler la taille des particules et la distribution de taille en permettant une nucléation rapide séparée de la phase de croissance. En faisant varier la température, la concentration des agents stabilisant et le temps de réaction, il est possible d'obtenir des nanomatériaux de différentes tailles. En outre, cette méthode s'est également avérée efficace pour synthétiser divers types de nanocristaux. C'est pourquoi elle a attiré une attention particulière dans ce travail de thèse [92, 93].



Figure 10: Représentation schématique de la synthèse par injection rapide à haute température de précurseurs [92].

* Méthode utilisant les précurseurs à source multiples

Cette méthode a été mise au point par Bawendi et al, pour la préparation des nanomatériaux de CdE (E= S, Se et Te) de hautes qualités, monodispersés et hautement cristallins. Elle consiste à injecter un composé alkyle métallique volatil (Me₂M, M= Cd ou Zn) et une source de chalcogène organique dans le TOPO (oxyde de tri-n-octylphosphine) à chaud [90, 94]. Le choix du TOPO comme solvant de coordination permet à la réaction d'avoir lieu au-dessus de la température de nucléation et permet aux nanocristaux d'être solubles dans des solvants organiques ou dispersés dans un film polymère. Bien que cette méthode permet d'obtenir des nanomatériaux de haute qualité, le contrôle de la stœchiométrie des nanomatériaux. De plus, les précurseurs utilisés sont parfois pyrophoriques, instables, coûteuses, toxiques, et les réactions manquent souvent de contrôle et de reproductibilité [95]. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes, sûres et respectueuses de l'environnement, pour la fabrication de nanomatériaux.

* Méthode utilisant les précurseurs moléculaires à source unique

Les problèmes liés à l'utilisation de composés toxiques et volatils tels que : les métaux alkyles à des températures élevées ont conduit au développement des méthodes chimiques alternatives pour obtenir des nanomatériaux de haute qualité [68, 94]. Dans la méthode utilisant les précurseurs à source unique, les nanomatériaux sont produits par décomposition en injectant une solution du précurseur à source unique dans un solvant de coordination à haut point d'ébullition généralement à des températures supérieures à 200 °C. Les nanomatériaux sont ensuite séparés par centrifugation en précipitant le mélange avec de l'éthanol. Il a été signalé que cette méthode donne lieu à des matériaux aux formes bien définies. Les avantages de cette méthode synthétique sont les suivants : elle limite la formation de réactions secondaires et élimine la présence de défauts car le métal est déjà lié à la source de chalcogène (M-S), il est plus facile de contrôler la stœchiométrie et la plupart des complexes (précurseurs à source unique) sont volatils et se décomposent facilement. Le précurseur à source unique doit être soigneusement conçu et synthétisé en raison de l'apparition récurrente de structures polymériques qui pourraient entraîner une réduction de la volatilité [96, 97].

De nombreux nanomatériaux de hautes qualités et d'un rendement élevé ont été synthétisés à partir de ces précurseurs (complexes métalliques). En plus des paramètres de réaction, la structure et la composition chimique du précurseur jouent un rôle essentiel sur les propriétés des nanomatériaux formés. C'est dans cette optique, que l'équipe de recherche du Pr Ndifon a

exploré la décomposition de divers précurseurs moléculaires à source uniques et l'effet de différents agents stabilisants tels que : l'hexadécylamine (HDA), la dodécylamine (DDA), l'oléylamine (OLA), l'oxyde de trin-octylphosphine (TOPO) dans la synthèse de nanoparticules de Bi₂S₃, Cu₉S₅ et PbS [26, 29, 98-101]. Les principaux avantages de cette méthode par rapport à d'autres méthodes conventionnelles utilisant des sources multiples résident dans le fait qu'elles produisent des pré-réactions limitées et des nanomatériaux de hautes qualités, monodisperses et. Cette méthode a été utilisée dans cette thèse en raison de sa nature simple, de son efficacité et de sa reproductibilité [100].

✤ Méthode par chauffage

La méthode par chauffage est une approche sans injection qui consiste à chauffer le précurseur en présence d'un solvant pour induire une réaction chimique qui produit un monomère pour la nucléation et la croissance [101]. La méthode de chauffage est généralement considérée comme une approche plus éfficace pour la preparation des nanomatériaux car elle permet de les préparer dans un seul flacon sans étape d'injection. La majorité des méthodes de synthèse par chauffage donne lieu à une distribution polydisperse de la taille des particules car la nucléation est étalée sur une période de temps appréciable. Il est possible d'obtenir des nanomatériaux monodispersés avec cette méthode. Cependant, les précurseurs doivent avoir une réactivité élevée. Dans une stratégie similaire à l'approche par injection à chaud, la clé est d'utiliser un processus de nucléation homogène en utilisant des précurseurs qui ne sont hautement réactifs que lorsqu'ils atteignent une certaine température. 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 [101].

* Méthode de synthèse verte

La synthèse verte des nanomatériaux tels que les métaux oxydes et les sulfures a fait l'objet d'une attention particulière dans les domaines de la nanotechnologie et de la nanobiotechnologie. Par rapport à la synthèse conventionnelle, la synthèse verte et durable vise l'utilisation de matériaux verts comme réactifs de synthèse, ou l'emploi des méthodes de production qui consomment moins d'énergie ou de ressources naturelles [21]. Il existe plusieurs façons d'atteindre ces objectifs. Par exemple, l'utilisation d'extraits naturels de plantes et de matières microbiologiques comme réactifs de réduction, agent stabilisant ou l'utilisation d'irradiation par ultrasons pour réduire les besoins en énergie et en réactifs. Elle est écologique et utilise des produits chimiques relativement non toxiques [21, 29]. Nyamen et al en 2014 ont rapporté la synthèse à basse température (180 °C) des nanoparticules de PbS et CdS en utilisant l'huile d'olive comme agent stabilisant. Les résultats ont révélé que des nanoparticules de PbS de phase cubique et de forme cubique distincte ont été obtenues. Les propriétés optiques des particules de CdS recouvertes d'huile d'olive ont montré l'effet de confinement quantique et les particules de CdS produites étaient de forme sphérique [29].

Méthode sans solvant

La méthode sans solvant est une méthode alternative pour surmonter bon nombre des problèmes typiques rencontrés dans la synthèse colloïdale des nanoparticules inorganiques. Elle est une méthode à l'état solide simple et peu coûteuse qui implique la décomposition des précurseurs sous contrainte thermique sous atmosphère inerte [102]. Par rapport à d'autres méthodes, la méthode sans solvant présente plusieurs avantages tels que l'absence de solvant, la rentabilité, le respect de l'environnement, le rendement élevé, les précurseurs sont faciles à manipuler et les paramètres de réaction (température et durée de la thermolyse) sont faciles à contrôler. De plus, l'approche sans solvant offre également de nouveaux moyens de contrôler la taille et la forme des nanoparticules [103, 104]. Des chalcogénures métalliques de différentes morphologies telles que des nanoparticules cubiques, des nanodisques et des nanotiges, ont été préparées par la méthode sans solvant. Par exemple, dans la synthèse de nanostructures de Cu₂S, il a été démontré que l'étendue de la polymérisation dans le précurseur de cuivre-thiolate dicte la morphologie du produit obtenu [105].

I.5 Méthodes de dépôt des couches minces

Plusieurs méthodes de dépôt de couches minces ont été développées ces dernières années. C'est le cas de la méthode de dépôt en phase liquide (DPL) qui regroupe la méthode sol-gel et la méthode de pyrolyse par pulvérisation, la méthode chimique en phase vapeur (DCV) [83, 106, 107].

I.5.1 Dépôt en phase liquide (DPL)

Le dépôt en phase liquide (DPL), est une méthode dans laquelle les précurseurs liquides réagissent pour former un dépôt solide. L'intérêt principal de dépôt chimique en solution est sa simplicité et sa facilité de contrôler les conditions d'élaboration. D'une manière générale, la morphologie et la taille des particules sont contrôlées par la maîtrise des paramètres de mise en œuvre tels que : la valeur du pH, la concentration, la température, le temps de réaction et la vitesse d'agitation. La réalisation des couches minces semi-conductrices par cette méthode se fait suivant trois étapes : préparation de la solution, nettoyage des substrats et le dépôt sur le

substrat. Différentes méthodes sont considérées comme faisant partie du dépôt en phase liquide telles que : la méthode sol-gel, la pyrolyse par pulverisation [106].

Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une technique chimique humide qui est largement utilisée pour le développement de nanomatériaux. Cette méthode est appelée méthode sol-gel car lors de la synthèse des nanoparticules de métaux oxydes, le précurseur liquide est transformé en un sol, et le sol est finalement converti en une structure de réseau appelée gel. Les précurseurs conventionnels pour la préparation de nanomatériaux par la méthode sol-gel sont les alcoxydes métalliques [108, 109]. Le processus de synthèse des couches minces par la méthode sol-gel peut être réalisé en plusieurs étapes. Dans la première étape, l'hydrolyse de l'oxyde métallique a lieu dans de l'eau ou à l'aide d'un alcool pour former un produit de substitution. Dans l'étape suivante, la condensation a lieu, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité du solvant pour former des structures poreuses que l'on laisse vieillir. Pendant le processus de condensation ou de polycondensation, les composés hydroxo- (M-OH-M) (M-OH-M) ou oxo (M-O-M) se forment, entraînant la formation des polymères métal-hydroxo ou métal-oxo en solution. Enfin, le vieillissement, la polycondensation se poursuit, ce qui entraîne des modifications de la structure, des propriétés et de la porosité. Après le processus de vieillissement, le séchage a lieu. L'eau et les solvants organiques sont éliminés du gel. Puis, une calcination est effectuée pour obtenir des nanomatériaux. Cette méthode est économique et présente de nombreux autres avantages, comme le fait que, le matériau produit est de nature homogène, la température de traitement étant basse [108, 109]. Les nanomatériaux générés ont une petite taille, une stabilité thermique et des phases cristallines avantageuses pour l'activité photocatalytique. Divers métaux oxydes utilisés comme photocatalyseurs ont été préparés en utilisant cette méthode. C'est le cas du TiO2 dopé par Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺, Eu³⁺; ZnO-SnO₂; WO₃/TiO₂; CuO/TiO₂ et NiO-SiO₂. L'inconvénient de cette méthode est le coût élevé des précurseurs [110].

Dépôt de pyrolyse par pulvérisation

La pyrolyse par pulvérisation (SP) est un procédé dans lequel un film mince est déposé par pulvérisation d'une solution sur une surface chauffée, où les constituants réagissent pour former un composé chimique. Les réactifs chimiques sont choisis de manière à ce que les produits autres que le composé souhaité soient volatils à la température de dépôt. Par rapport à d'autres techniques de synthèse, l'approche de pyrolyse par pulvérisation présente plusieurs avantages. Tout d'abord, en raison de la simplicité de l'équipement (Figure 11), la technique

de pyrolyse par pulvérisation est une méthode rentable et, de même, elle ne nécessite pas l'utilisation des réactifs et des compositions de haute qualité. En outre, la morphologie et la taille des particules peuvent être contrôlées efficacement en faisant varier les paramètres de la réaction tels que: la nature des précurseurs, le taux de flux de gaz porteur, la température de reaction et la concentration des réactifs dans la solution précurseur. Dans ce travail, l'interêt a été accordé à la technique de pyrolyse par pulvérisation robotisée car elle est moins coûteuse, simple et polyvalente pour le dépôt de couches minces homogènes, pures, de taille très uniforme et de morphologie sphérique [110, 111].





I.5.2 Dépôt chimique en phase vapeur

La méthode chimique de dépôt en phase vapeur, est parmi les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces car elle permet le dépôt de tous les matériaux en plus, c'est une technique relativement facile à mettre en œuvre. Elle est basée sur une réaction chimique entre des précurseurs vapeurs sur une surface chaude, où la température est un paramètre nécessaire pour activer la réaction chimique comprise entre 500 °C et 2000 °C selon les matériaux déposés, pour former un composé solide défini et des produits volatiles [112]. Cette synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance. Plusieurs paramètres qui influencent sur l'uniformité du dépôt à savoir : la pression, la température et la géométrie du réacteur, la nature chimique du précurseur gazeux, la nature et la température du substrat, le flux des gaz (réactive et dilution) etc. Cette méthode exige une température de dépôt élevée. Afin de satisfaire les besoins industriels nécessitant des températures de dépôt plus basses, cette technique a subit de nombreuses améliorations pour diminuer l'énergie thermique qui a mené à l'apparition des nouvelles méthodes [113].

I.5.3 Méthode de revêtement par centrifugation

Le revêtement par centrifugation est une méthode rapide et courante pour déposer des films minces sur des substrats, avec pour principal avantage la facilité de produire des films très uniformes. Le processus de revêtement par centrifugation commence par la dilution du matériau ou du précurseur à déposer dans un solvant [114]. La solution est ensuite répartie sur la surface du substrat, soit le verre, le quartz, le saphir ou le silicium. Le solvant est éliminé en partie pendant le processus de filage par évaporation. Après évaporation du solvant, un film mince est formé et est ensuite recuit à basse température (T<250 °C) pour améliorer la cristallinité et la pureté de la phase. Le principal avantage de la technique de revêtement par centrifugation est sa simplicité et sa facilité de mise en place, associées à la finesse et à l'uniformité. Le revêtement par centrifugation comprend trois étapes principales : la distribution de la solution, la dilution dominée par la rotation et l'évaporation du solvant [115]. Cette méthode a été utilisée pour la déposition des couches minces de haute qualité ayant des applications futures dans les cellules photovoltaiques. C'est le cas des travaux effectués par Bakly et al, qui ont déposé des films minces de CdS, Cd_{1-x}Zn_xS et ZnS à partir de complexes de xanthates en revêtant par centrifugation le(s) précurseur(s) sur des substrats en verre, puis par décomposition thermique. Cette méthode s'est revélée être utile pour la déposition des films minces ayant des applications potentielles dans les cellules photovoltaiques [116].

I.6 Précurseurs moléculaires à source unique pour la fabrication des nanomatériaux

Un précurseur à source unique est un précurseur contenant au moins deux ou plusieurs éléments constitutifs dans une molécule simple [68]. Les caractéristiques principales de ces précurseurs sont l'existence de la liaison métal-chalcogène (M-S, M-Se et M-Te) [117]. Dans le meilleur des cas la structure du précurseur est configurée de telle manière que, le noyau constitué par les éléments essentiels ressemble à celle du matériau final [92, 93]. La condition la plus importante pour un précurseur est sa pureté car elle permet d'empêcher la contamination du matériau déposé et d'autres produits secondaire indésirables. De plus, la nature du précurseur est d'une importance capitale car elle affecte fortement la composition, la microstructure et la morphologie du produit final [96, 99]. L'utilisation des précurseurs à source unique pour la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures a suscité un intérêt grandissant en raison du fait que, les nanomatériaux obtenus sont de hautes qualités, monodisperses, cristallins et possèdent des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et

photocatalytiques intéressantes. De plus, leur utilisation offre une sûreté, un équipement simplifié, en comparaison avec l'utilisation des sources multiples exigeant le contrôle exact de la stœchiométrie. Ils permettent d'éviter l'utilisation des réactifs parfois toxiques, réduisent également la quantité d'impuretés potentielles dans la réaction permettant ainsi d'éviter l'incorporation de ces derniers dans les nanomatériaux. Les nanomatériaux obtenus sont également stables à l'air et sont plus faciles à manipuler et à caractériser. En raison de ces avantages potentiels, plusieurs précurseurs à source unique ont été synthétisés dans la littérature pour la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures de hautes qualités, monodisperses et cristallins [94-100, 117].

I.6.1 Précurseurs à source unique pour la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures

Les métaux sulfures nanostructurés représentent une classe importante et intéressante de matériaux inorganiques en raison de leurs fascinantes propriétés optiques, électriques, photovoltaïques, photocatalytiques et électrocatalytiques. Parmi ces applications, la photocatalyse s'est avérée très efficace pour la dégradation des polluants toxiques, permettant ainsi de résoudre les problèmes de pollution de l'environnement. C'est au vu de tous ces avantages que les nanomatériaux de Cu_xS_v, PbS, CuS-ZnS et CuS-CdS ont attiré une attention particulière. Compte tenu de l'importance technologique considérable des nanomatériaux de Cu_xS_y [28], PbS [99], CuS-ZnS [118] et CuS-CdS [119, 120], différentes voies de synthèse ont été rapportées. Le contrôle de la morphologie, de la taille, de la composition et de la structure des nanomatériaux des métaux sulfures par le développement des méthodes de synthèses évolutives est la question centrale à résoudre avant leurs applications pratiques. En général, dans le domaine des nanotechnologies, le contrôle de la taille des particules permet de régler la bande interdite des nanomatériaux en fonction du domaine d'application. Afin d'atteindre cet objectif, un certain nombre de méthodes de synthèses ont été appliquées. L'une des voies la plus efficace est l'approche chimique où les nanomatériaux se forment par des processus de croissance dans les solutions d'un précurseur à source unique. Plusieurs précurseurs à source unique tels que : les thiosemicarbazones, dithiocarbamates et les xanthates ont été rapportés pour la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures [26, 27].

I.6.2 Complexes de thiosemicarbazones comme précurseurs à source unique

Les thiosemicarbazones sont issues de la réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec la thiosemicarbazide accompagnée de l'élimination de la molécule d'eau [121].

L'équation globale de synthèse des thiosemicarbazones est donnée par la Figure 12 cidessous:



Aldéhyde ou Cetone

Thiosémicarbazide

Thiosémicarbazone

Ou R_1 , R_2 , R_3 , R_4 = H, Alkyl, ou Aryle

Figure 12: Equation générale de synthèse des thiosémicarbazones

Les thiosemicarbazones hétérocycliques sont considérées comme une classe très importante des composés organiques qui ont une large gamme d'application dans de nombreux aspects biologiques (antibactérien, antifongique etc.) [121]. Elles sont stables, moins toxiques, facile à synthétiser et peu coûteuses. Ce sont des ligands chélatants ayant la capacité de former des complexes métalliques avec des liaisons métal/soufre (M-S) stable à l'air et moins toxiques. Depuis quelques années, ces complexes occupent une place de choix, au regard de leurs propriétés antimicrobiennes, anticancéreuses et antivirales, l'oxydation catalytique. Aussi, grâce à leurs larges variétés structurales possibles dues à diverses structures des ligands qui dépendent du type d'aldéhydes, de cétones et d'amines utilisés. En raison de leur liaison métal-soufre (M-S) inhérente, les complexes hétérocycliques de thiosemicarbazones peuvent être utilisés comme des précurseurs potentiels pour l'élaboration contrôlée de nanomatériaux de métaux sulfures de haute qualité [26, 121]. C'est la raison pour laquelle, ils ont été utilisés comme précurseurs potentiels pour la préparation des nanomatériaux dans ce travail de thèse. C'est dans cette démarche que, Palve et al, [122] ont rapporté la synthèse de complexe d'acetophenone thiosemicarbazone de cadmium(II) illustré à la Figure 13 ci-dessous comme précurseurs à source unique (SSP) pour la préparation des nanoparticules de cadmium sulfure en utilisant l'éthylène glycol comme agent stabilisant. La décomposition solvothermique du précurseur dans l'éthylène glycol a donné des nanocristallites de CdS hexagonaux à une température plus basse (196 °C).



Figure 13: Structure cristalline du complexe d'acetophenone thiosemicarbazone de cadmium(II) [122].

Pawar et al en 2017 [123] ont également rapporté la synthèse des complexes de thiosemicarbazone de Zn(II) thiosemicarbazone dont l'une des structures cristallines est présenté à la Figure 14. Les complexes ont été utilisés comme précurseurs à source unique pour la fabrication de nanoparticules de ZnS par décomposition thermique à 230 °C en utilisant l'oléylamine comme agent stabilisant. Les résultats ont montré la formation de nanoparticules sphériques avec une taille comprise entre 5 et 10 nm [122].



Figure 14: Structure cristalline du complexe de thiosemicarbazone de Zinc(II) [123].

De plus, Mamta et al 2019 [124] ont rapporté la synthèse des nanoparticules de Cu_xS_Y avec différentes phases, c'est-à-dire, un composite de Cu_2S/CuS , des nanoparticules de Cu_2S , CuS par une méthode solvothermique simple utilisant des complexes de thiosemicarbazone de cuivre(II) [CuCl₂(cinnamtsczH)₂], [CuCl₂(furtsczH)₂], et [CuCl₂(4-FacphtsczH)₂] comme précurseurs à source unique. Les résultats ont montré que, la phase de Cu_xS_y dépendait directement du type de précurseur. Il a été constaté que, toutes les nanoparticules (NPs) ont montré une activité photocatalytique intéressante lors de la dégradation du Bleu de méthylène [123].

I.6.3 Complexes de dithiocarbamates comme précurseurs à source unique

Les complexes de dithiocarbamate de formulation $[M(S_2CNR_2)n]$, sont généralement préparés par la réaction entre un sel métallique avec un ligand anionique dithiocarbamate stabilisé par un sodium cationique. Le ligand est préparé en suivant la réaction presenté à la Figure 15 [125] Ce groupe de complexes a suscité un grand intérêt au cours des années, en particulier en raison de la diversité des amines symétriques et asymétriques, qui peuvent être de nature alkyle, aryle ou hétérocyclique.



Figure 15: Equation générale de synthèse des dithiocarbamates

Nyamen et al. [125, 85] ont rapporté l'utilisation des complexes hétérocycliques de dithiocarbamates de cadmium(II) et de plomb(II) comme précurseurs à source unique pour la préparation des nanoparticules de CdS et de PbS. Des combinaisons de formes (sphériques, bâtonnets, bipodes et tripodes) ont été obtenues pour les nanoparticules de CdS en faisant varier les paramètres de réaction tels que : la concentration des précurseurs et la température de réaction. Les nanoparticules de PbS obtenues en utilisant HDA comme agent stabilisant a donné des particules de forme proche des sphères, des cubes et des tiges. Les particules de PbS de formes sphériques et agglomérées ont été obtenues en ulilisant le TOPO. Par contre, les particules de PbS en utilisant OLA ont montré des formes cubiques régulières à basse température mais se sont transformées en bâtonnets à haute température (270 °C). Les particules de PbS obtenues dans DDA se sont avérées très cristallines, formant des cubes parfaits et des particules de forme rectangulaire à 230 °C [99]. De même, Kun et al en 2016 [98] ont également rapporté la synthèse de nanoparticules de bismuth sulfure (Bi₂S₃) par utilisant complexes thermolyse en les de catena-(μ -2-nitrato O,O)bis(piperidinedithiocarbamato)bismuth (III) et tetrakis(µnitrato)tetrakis[bis(tetrahydroquinolinedithiocarbamato)bismuth (III)] (Figure 16) comme précurseurs moléculaires à source unique. Les nanotiges de Bi2S3 orthorhombiques de hautes qualités, cristallines, longs et courts, dont la longueur dépend de la température de réaction (190 à 270 °C) ont été obtenues.



Figure 16:Structures cristallines des complexes de (a) catena-(μ 2-nitrato-
O,O)bis(piperidinedithiocarbamato)bismuth(III) et (b) tetrakis(μ -
nitrato)tetrakis[bis(tetrahydroquinolinedithiocarbamato)bismuth(III)] [98].

I.6.4 Complexes de xanthates comme précurseurs à source unique

De nombreux autres types de précurseurs ayant tous une liaison métal-soufre ont été utilisés pour la synthèse de nanomatériaux de métaux sulfures. La proximité de la structure des xanthates par rapport aux dithiocarbamates en fait des précurseurs idéaux pour les nanomatériaux. Les complexes de xanthates, $[M(S_2COR)n]$, partagent à la fois la structure et les protocoles de synthèse avec les complexes dithiocarbamates. Les ligands sont synthétisés de manière similaire comme illustrée à la Figure 17, mais en utilisant des alcools à la place des amines et de la potasse ou soude comme base préférée [126]. Les complexes de xanthate présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes qui les rendent plus désirables que d'autres classes de précurseurs à source unique.



Figure 17: Equation globale de synthèse des xanthates (R= alkyle)

C'est dans cette demarche que, Alanazi et al 2021 [127] ont rapporté la synthèse et la caractérisation des nouveaux complexes de xanthate de Mn(II) (Figure 18). Ces complexes ont été utilisés comme précurseurs à source unique pour la formation de α -MnS cubiques dont la taille dépend de la méthode de décomposition utilisée. Les mesures magnétiques mesures magnétiques ont révélé que, ces nanomatériaux possèdent un champ coercitif important (0,723 kOe pour les NCs de 6,8 nm), contrairement à d'autres études sur les nanomatériaux de MnS rapportées dans la littérature [127].



Figure 18: Structures cristallines de $[Mn(S_2COMe)_2$ -TMEDA] (1), $[Mn(S_2COEt)_2$ -TMEDA] (2), $[Mn(S_2COnPr)_2$ -TMEDA] (3), $[Mn-(S_2COnBut)_2$ -TMEDA] (4), $[Mn(S_2COnPen)_2$ -TMEDA] Les atomes H sont omis pour plus de clarté. Violet = Mn, jaune = S, rouge = O, bleu = N, et gris = C [127].

De plus, les complexes de thiosemicarbazones, dithiocarbamates, xanthates et de thiourées ont également été largement utilisés comme précurseurs à source unique pour la préparation des couches minces de hautes qualités. Ceci en raison de leur facilité de préparation, stabilité et réactivité avec les sels métalliques. C'est le cas des travaux éffectués par Ketchemen et al en 2018, qui ont rapporté la synthèse d'un nouveau précurseur de N-morpholine N'-benzoylthioureato de Pb(II) (Figure 19), comme précurseurs à source unique pour la préparation des couches minces de PbS. Les analyses ont confirmé la formation des couches minces de PbS avec des propriétés intéressantes [128].



Figure 19: Structures cristallines du complexe de N-morpholine N'-benzoylthioureato de Pb(II) [128].

I.7 Nanomatériaux de métaux sulfures

Ces dernières années. la synthèse et la caractérisation des nanostructures de métaux sulfures suscité beaucoup d'attention due à ont leurs propriétés intéressantes et applications potentielles dans divers domaine de la science et de la technologie [4, 41, 110]. De tels matériaux sont des candidats prometteurs dans l'industrie, la médecine, la catalyse, l'énergie, la biologie, l'environnement [4, 110]. Ils sont pour la plus part des cas utilisés dans la fabrication des circuits optiques non-linéaires, les semiconducteurs, les dispositifs électroluminescences, catalyseurs industriels, dispositifs de conversion d'énergie solaire, dispositifs de fluorescences et même diodes luminescentes pour les affichages à panneau plat, super-conducteur [28, 30, 128]. En raison de ces propriétés et applications, le contrôle de la taille des particules de sulfures devient donc important. Parmi les métaux sulfures, le cuivre sulfure (Cu_xS_y), le zinc sulfure (ZnS), le plomb sulfure (PbS), le cadmium sulfure (CdS), ont stimulé beaucoup d'intérêt ces dernières années, grâce à leurs propriétés optiques et électroniques uniques et applications dans des technologies nouvelles.

I.7.1 Cuivre sulfure (Cu_xS_y)

Le cuivre sulfure fait partie des métaux sulfures qui ont attiré l'attention des chercheurs en raison de ses propriétés optiques et structurelles intéressantes. Il existe dans différentes stœchiométries et phases cristallines, et c'est un semi-conducteur de type p typique. Son énergie de bande interdite varie de 1,2 à 2,0 eV et dépend fortement de la stœchiométrie et des phases [28, 30]. Ces phases varient de la phase chalcocite riche en cuivre (Cu₂S) aux phases déficientes en cuivre (covellite (CuS), anilite (Cu_{1,75}S), digénite (Cu_{1,8}S) et djurleite (Cu_{1,96}S)) [28, 30,]. Ils présentent tous une forte absorption optique dans le proche infrarouge. Ces

propriétés en font des matériaux prometteurs dans divers domaines d'application tels que : la photocatalyse, les cellules solaires, les batteries au lithium et les matériaux de détection [128]. Le contrôle de la taille, de la morphologie et de la structure a été identifié comme une étape critique dans la fabrication des nanoparticules de cuivre sulfure car la variation de ces paramètres peut conduire à des nanomatériaux présentant les propriétés souhaitées [129, 130].

Des efforts significatifs ont été consacrés à la synthèse des nanoparticules de cuivre sulfure de haute qualité. Malgré les différents travaux rapportés sur la synthèse des nanoparticules de cuivre sulfure [28, 128], l'effet de l'agent stabilisant, de la nature du précurseur sur la cristallinité, la phase, la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques n'ont pas été entièrement explorés. Les chercheurs ont utilisé certains paramètres tels que le type de précurseur, la nature de l'agent stabilisant, le temps et la température de réaction.

I.7.2 Plomb sulfure (PbS)

Les NPs semiconductrices sont devenues incontournables dans le développement de diverses applications. C'est dans ce contexte que, les nanoparticules de PbS ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques. C'est un semiconducteur du groupe IV-VI avec une bande interdite étroite d'environ 0,41 eV et un rayon de Bohr excitonique de 18 nm [99, 29], qui possède des applications potentielles dans les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les dispositifs optiques, la détection des gaz et la photo-catalyse grâce à sa taille et sa morphologie contrôlable. L'approche synthétique pour élaborer les nanoparticules de PbS avec les propriétés optiques, la taille et forme souhaitées ne cessent de susciter l'attention des chercheurs [131, 132].

La méthode utilisant les précurseurs à source unique, dans laquelle la liaison métalchalcogénure (M-S) est disponible, est considérée comme une solution rentable, facile et reproductible pour la fabrication de nanocristaux de PbS de haute qualité [99, 132]. Adeyemi et al ont rapporté la décomposition thermique des complexes de bis(N-éthyl-Nphényldithiocarbamate) et de bis(N-butyl-N-phényldithiocarbamate) de plomb(II) et d'un adduit de 1,10-phénanthroline pour produire des morphologies sphériques et en forme de tige de NPs de PbS [133]. L'utilisation des complexes hétérocycliques de dithiocarbamate de plomb(II) pour la synthèse contrôlée de forme de Nps PbS en utilisant l'hexadécylamine, la dodécylamine, la décylamine et l'oléylamine comme agents stabilisant a également été rapportée. Les nanoparticules de PbS avec des morphologies variées telles que : les sphères, cubes, tiges, etc..., ont été préparées en utilisant plusieurs méthodes de synthèse dans le but de trouver un moyen de contrôler leur forme, leur taille et leur propriété optique pour des applications pratiques. Pour atteindre cet objectif, plusieurs chercheurs ont utilisé certains paramètres tels que : le type de précurseur, la nature de l'agent stabilisant et la température de réaction [99, 131-133].

I.7.2 Cadmium sulfure (CdS) et Zinc sulfure (ZnS)

Le développement de nouveaux nanocomposites qui peuvent agir efficacement sur l'assainissement de l'environnement est nécessaire pour surmonter les impacts environnementaux néfastes. Les nanoparticules de CdS et de ZnS, qui appartiennent aux composés semi-conducteurs du groupe II-VI, sont des matériaux qui ont diverses applications [27, 91, 117]. Le CdS est un composé semi-conducteur du groupe II-VI dont la bande interdite est de 2,42 eV et qui présente des propriétés optiques et électriques [27]. Le ZnS, qui appartient au groupe II-IV, est un matériau prometteur pour les dispositifs optoélectroniques en raison de sa large bande interdite de 3,7 eV [117]. Il a fait l'objet d'une attention considérable pour ses applications dans les domaines de la catalyse, des dispositifs optiques, les cellules solaires à hétérojonction, en raison de ses excellentes caractéristiques de conversion photoélectrique et de ses propriétés luminescentes [123]. Le CdS et le ZnS ont été largement étudiés dans le domaine de la photocatalyse [91, 119, 120, 127]. Cependant, le CdS et le ZnS présentent une faible activité photocatalytique en raison de la recombinaison rapide des porteurs de charge photogénérés et de la photocorrosion, ce qui limite leurs applications photocatalytiques. De nombreux efforts ont été faits pour améliorer les propriétés photocatalytiques des photocatalyseurs de CdS et ZnS [119, 134].

Dans ce contexte, le couplage de cocatalyseurs avec les nanoparticules de CdS et ZnS est l'une des approches efficaces. Les cocatalyseurs peuvent agir comme des accepteurs d'électrons ou de trous pour accélérer la migration des électrons ou des trous. En outre, la combinaison de différents types de semi-conducteurs pour former des nanocomposites ou des hétérostructures peut améliorer l'efficacité de transmission des porteurs de charges photogénérés et étendre la gamme de réponse à la lumière [119, 134]. La combinaison de semi-conducteurs appropriés comme le Cu_xS_y est une approche efficace pour améliorer l'activité photocatalytique des nanoparticules de CdS et ZnS. Dans cette étude, le cuivre sulfure a été choisi pour être couplé aux nanoparticules de CdS et de ZnS en raison de ses propriétés optiques, électriques et photocatalytiques intéressantes et aussi parce qu'il est disponible à faible coût [134, 135].

I.8 Paramètres critiques pour la croissance et le contrôle de la forme des nanomatériaux.

La fabrication de nanomatériaux de forme contrôlée et leur auto-assemblage dans des matériaux constituent toujours un grand défi. C'est dans cette optique que, plusieurs méthodes de synthèses ont été développées afin de contrôler les conditions de réaction. La morphologie finale des nanocristaux dans tout système en solution est régie par le régime de croissance préféré de la réaction. La réaction peut se dérouler dans un régime de croissance cinétique ou thermodynamique. Plusieurs paramètres critiques tels que : la concentration en monomères, la température de réaction, le type de précurseur et la nature de l'agent stabilisant influencent le type de régime de croissance. Le régime de croissance thermodynamique est dirigé par un apport suffisant d'énergie thermique (température de réaction élevée) et une faible concentration de monomères, ce qui donne des nanocristaux stables et de forme isotrope (par exemple des cubes) [94, 136]. Par contre d'un point de vue thermodynamique, les nanocristaux vont croître vers une forme qui a l'énergie la plus basse. Cependant, les paramètres de réaction peuvent influencer la dynamique de formation, permettant ainsi d'obtenir différentes formes de particules. Avec des faibles concentrations de monomères ou un temps de croissance long, tous les nanocristaux croissent vers un environnement chimique le plus bas, ce qui conduit à la formation de points quantiques uniquement. Une concentration modérée de monomères ne peut soutenir que les graines existantes dans la phase de croissance 3D, ce qui entraîne la formation de particules en forme de riz ou de fuseau [94, 136].

Pour éviter le passage prématuré de la nucléation à la croissance du noyau, il est utile d'ajouter une certaine quantité d'énergie d'activation (par exemple en effectuant la réaction à une température plus élevée) [137, 138]. L'influence de la température, de la concentration en monomère, du temps de réaction et de l'agent stabilisant sur la morphologie des particules a été étudiée par Moloto et al. Les nanoparticules de CdS ont été préparées avec succès par la méthode de précurseur à source unique en utilisant un nouveau précurseur. La variation de la concentration a entraîné un changement de morphologie. Par contre, la température de réaction n'a pas eu d'influence sur la morphologie des nanoparticules, les particules sont restées en forme de bâtonnets indépendamment de l'augmentation de la température de réaction. La variation de l'agent stabilisant a montré une influence importante sur la morphologie ainsi que sur la taille des nanoparticules. En raison des différents modes de liaison, l'HDA a favorisé la formation de nanoparticules en forme de bâtonnets tandis que le TOPO a formé des nanoparticules en forme de sphères [139].
L'utilisation d'agent stabilisant à la surface est indispensable afin d'arrêter la croissance des nanoparticules et ainsi contrôler leur taille. Il est important également de noter que, dans certains cas, en plus du rôle de stabilisateur des nanoparticules en solution, la présence des agents stabilisants permet de passiver la surface des nanoparticules [138, 140]. Le choix de l'agent stabilisant varie d'un cas à l'autre ; une molécule qui se lie trop fortement à la surface du cristal ne convient pas, car elle ne permettrait pas la croissance du cristal. A l'inverse, une molécule faiblement liée donnerait de grosses particules, ou agrégats. À basse température, des agents stabilisants sont fortement liés à la surface des nanocristaux et offrent une solubilité appréciable dans les solvants organiques [141].

La préparation des nanoparticules de hautes qualités, monodispersées et cristallines peut être limitée à deux conditions principales importantes. La première est le contrôle dirigé de la nucléation et de la croissance des noyaux et la seconde est la suppression efficace des processus d'agglomération. Pour la voie de décomposition, la nucléation devrait suivre le mécanisme proposé par LaMer et al au début des années 50 (Figure 20) [138, 142, 143]. Mubiayi et al en 2017, ont montré que, la croissance et la nucléation des particules à partir des complexes de benzophénone thiosemicarbazone (complexe III) à haute température favorisent la formation des nanoparticules de PbS relativement petites. Ceci a été attribué à la position symétrique du groupe thiosémicarbazide par rapport aux deux cycles benzéniques. Les points quantiques obtenus ont eu la tendance à se regrouper par le processus de maturation d'Ostwald [144].



Figure 20: Schéma de principe de synthèse décrite par V.K.La Mer et al sur nucléation homogène après l'injection rapide des précurseurs, croissance des germes par consummation des précurseurs en solution et enfin dissolution des plus petits cristaux au profit des plus gros [138].

I.9 Applications des nanomatériaux

Les nanomatériaux possèdent de potentielles applications diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives. Les nanomatériaux permettent à la fois des innovations dans de nombreux secteurs d'activités tels que : la santé, l'énergie, l'électronique, ou encore l'environnement [144, 145].

I.9.1 Énergie renouvelable

De nos jours, l'énergie est quelque chose d'indispensable à notre vie quotidienne, elle est l'étincelle qui permet d'accomplir toute activité humaine. Elle est aussi un facteur de développement et le pilier de l'économie moderne. L'utilisation des nanomatériaux pour développer des dispositifs de production d'énergie durable est l'un des défis scientifiques les plus importants du 21^{ème} siècle. Le défi consiste à concevoir, à synthétiser et à caractériser des nouveaux nanomatériaux fonctionnels dont la taille, la forme et/ou la structure sont contrôlables. Dans le concept des ressources énergétiques renouvelables, l'énergie solaire peut être désignée comme le moteur de la production d'énergie dans le monde entier. Elle est gratuite et plutôt disponible dans de nombreuses régions du monde [8]. La nécessité d'exploiter ces ressources, qui se trouvent être la meilleure source d'énergie renouvelable, peut être améliorée avec succès grâce aux nanotechnologies. En effet, le développement rapide des nanomatériaux a ouvert de nouvelles voies pour la conversion et l'utilisation des énergies renouvelables [146].

I.9.2 Cellules photovoltaïques

Depuis plusieurs années, l'industrie du photovoltaïque ne cesse de chercher des solutions pour augmenter la performance/Coût des cellules solaires. Cela dit, beaucoup de résultats et de progrès n'empêche que le rendement énergétique des cellules solaires actuelles soit toujours en dessous des attentes [146, 147]. Le défi majeur porte sur la possibilité d'absorber une large partie du spectre lumineux, c'est pourquoi les recherches d'aujourd'hui se tournent vers une nouvelle technologie, celle des nanotechnologies, ainsi que l'utilisation des nanomatériaux capables d'avoir un meilleur coefficient d'absorption des spectres lumineux. Des études récentes démontrent l'augmentation progressive de la recherche sur les cellules solaires à base des nanomatériaux. Le succès et l'emploi de ces nouveaux concepts nanotechnologiques pourraient fournir des cellules solaires bon marché, légères, flexibles et très efficaces [146, 147].

I.9.3 Production de l'hydrogène

Le développement récent le plus prometteur dans le domaine de la production et du stockage de l'hydrogène concerne l'utilisation de nouveaux nanomatériaux pour produire plus efficacement de l'hydrogène à partir de l'eau et pour améliorer les performances des technologies de stockage de l'hydrogène. Le fractionnement photocatalytique de l'eau par des nanomatériaux semi-conducteurs, respectueux de l'environnement, est très important pour le développement d'une économie de l'hydrogène [148]. Les photocatalyseurs doivent être capables d'absorber le rayonnement et réduire efficacement les protons en molécules d'hydrogène avec les électrons photogénérés. Les photocatalyseurs à base de métaux sulfures sont largement étudiés en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques. Récemment, les nanomatériaux d'Ag₂S ont été utilisés comme cocatalyseur pour améliorer la production du H₂ par couplage avec le photocatalyseur ZnO@ZnS [149].

I.9.4 Supercondensateurs

Le développement d'un stockage de l'électricité plus efficace est une exigence pressante pour répondre aux besoins sociétaux et environnementaux futurs. Cette demande de stockage d'énergie plus durable et plus efficace a suscité un regain d'intérêt scientifique et commercial pour les conceptions de supercondensateurs, dans lesquelles les nanotechnologies jouent un rôle essentiel [150]. En raison de leur densité d'énergie et de leurs puissances élevées, les supercondensateurs présentent un grand potentiel en tant que sources d'énergies à haute performance pour les technologies avancées. L'utilisation de matériaux nanostructurés s'est révélée prometteuse pour la fabrication de supercondensateurs à haut rendement afin de résoudre les problèmes énergétiques croissants. Actuellement, la recherche sur les supercondensateurs se concentre sur le développement de réseaux de matériaux nanostructurés offrant une flexibilité, une transparence, une taille réduite, des densités d'énergies et de puissance plus élevées et rentables [151, 152]. Yu et al. ont rapporté la fabrication d'une nouvelle architecture de CuS. Cette architecture a été capable de fournir une capacité réversible de 522 mAhg⁻¹ à 0,1 Ag⁻¹, une capacité de décharge supérieure de 317 mAhg⁻¹ à 20 Ag-¹, et une stabilité de cycle à long terme avec une rétention de capacité de 90 % à 2 Ag⁻¹ sur 600 cycles [143].

I.9.5 Batteries à haute énergie

Outre les défis liés à la création des systèmes de production d'énergie hautement efficaces, un autre obstacle auquel la communauté scientifique est confrontée est le stockage de l'énergie

en utilisant les batteries. Cest ainsi que, la préparation de matériaux présentant une porosité contrôlée et une multifonctionnalité pour les batteries constitue un défi de taille. Les batteries sont constituées de couches de différents matériaux qui permettent le stockage électrochimique de l'électricité [153]. Elles sont importantes dans de nombreux domaines technologiques, notamment les transports, l'électronique portable, les appareils médicaux, les outils électriques et le stockage de l'électricité produite par des sources renouvelables intermittentes (vent, soleil, marée, etc.). Cependant, certaines batteries à couches minces sont disponibles, mais leurs performances sont toujours limitées et elles sont encore relativement coûteuses. L'utilisation des nanomatériaux pour améliorer leurs performances permet de fabriquer des piles beaucoup plus petites pour des applications moins exigeantes mais bénéficiant de piles rechargeables, légères et flexibles. Une grande partie de la recherche sur les batteries nanométriques de nos jours est axée sur la réduction du coût de fabrications des nanomatériaux, afin de les rendre viables pour des applications commerciales à grande échelle [154].

I.9.6 Applications biologiques

Les nanomatériaux ont été signalés pour avoir une large gamme d'applications biologiques, en particulier lorsqu'elles sont associées à des revêtements antigéniques ou à des groupes fonctionnels sur leurs surfaces. Récemment, les chercheurs ont mené des investigations sur les nanomatériaux dans le but d'explorer commercialement leurs propriétés biologiques [155]. En général, les nanomatériaux, en raison de leur taille de l'ordre du nanomètre, sont biologiquement actifs par rapport au matériau massif. Leurs petites tailles facilitent leurs absorptions à travers les membranes cellulaires. Par exemple, le traitement expérimental du cancer en utilisant les nanomatériaux a également révélé leur capacité à franchir la barrière hémato-encéphalique, ce qui confirme l'unicité de leur taille [37, 155]. De plus, les sondes à base de points quantiques ont la capacité de suivre des molécules et des cellules sur une période prolongée sans avoir besoin de recourir à des techniques de détection. Hu et al. ont rapporté une efficacité d'échange photothermique élevée en irradiant du CuS hydrophile en forme de fleur (bande interdite de 1,85 eV) avec un laser de 980 nm (densité de puissance = 0,51 W Cm⁻²), ce qui a conduit à la destruction des cellules cancéreuses en 5-10 minutes [37].

I.9.7 Administration des médicaments

Les nanotechnologies ont le potentiel de changer tous les aspects de notre vie. Aujourd'hui, les produits issus des nanotechnologies sont utilisés dans de nombreux domaines, et l'un des plus importants est l'administration des médicaments. Les systèmes d'administration de médicaments sous forme de nanomatériaux permettent non seulement de contrôler l'administration des médicaments et d'améliorer leur solubilité, mais aussi l'efficacité des médicaments et de réduire les effets secondaires grâce à des mécanismes de ciblage [156, 157]. Cependant, par rapport aux systèmes conventionnels d'administration des médicaments, peu de produits à base de nanomatériaux sont sur le marché et presque tous sont des systèmes non ciblés ou seulement passivement ciblés [156, 157]. La nanotechnologie offre donc une option appropriée pour la résolution des problèmes de santé par l'administration des médicaments, la détection des symptômes des maladies et la production de biomatériaux thérapeutiques. Des études récentes se sont concentrées sur le développement de nanoparticules ciblées en modifiant la surface des nanoparticules avec des agents tels que : des anticorps, des peptides et des protéines [156, 157].

I.9.8 Catalyse environnementale et élimination des polluants

Ces dernières années, les matériaux nanostructurés jouent un rôle crucial dans l'élimination des polluants organiques des déchets industriels en raison de leurs très petites tailles, une grande surface, une grande réactivité, une forte mobilité en solution, leur porosité. Ils sont donc très appropriés comme catalyseurs pour le traitement des eaux usées industrielles et dans la purification de l'air etc [5, 158]. De plus, les nanomatériaux offrent un potentiel de purification de l'eau à faible coût, avec une efficacité élevée dans l'élimination des polluants et une capacité de réutilisation. Récemment, des progrès ont été réalisés dans ce domaine dans la fabrication des nanophotocatalyseurs, les nanomembranes et les nanoadsorbants pour des applications dans le traitement des eaux contaminées. Par exemple, dans des études récentes, il a été observé que, les nanoparticules de magnétite (Fe₃O₄) ont un grand potentiel pour être utilisées comme adsorbants pour la purification de l'eau [159].

I.10 Nanomatériaux en photocatalyse

La photocatalyse à base de nanomatériaux semi-conducteurs a suscité une attention considérable en raison de son application dans le traitement des eaux usées, de l'air et de la production de l'hydrogène à l'aide de la lumière solaire ou ultra-violette [148, 158]. Depuis lors, de nombreux travaux ont été consacrés à la compréhension du phénomène photocatalytique et de ses applications dans les domaines tels que: la réduction du CO_2 , la dégradation des polluants toxiques, la synthèse organique, et la désinfection bactérienne [160, 161]. Par exemples, Ravele et al. ont rapporté la préparation des nanoparticules de CuS et Cu₉S₅ pour la minéralisation du colorant Tetracycline en utilisant le complexe de bis(N-4-methylbenzyl)-N-(4-ethylphenyl) dithiocarbamate de cuivre(II) comme précurseur dans

l'oleylamine comme agent stabilisant. Les résultats ont montré que, la phase digénite possède une activité photocatalytique plus élevée avec 98,5 % de dégradation par rapport à la phase covellite, qui a montré 88 % de dégradation pendant 120 min en utilisant 80 mg des catalyseurs [128].

Le terme photocatalyseur est une combinaison de deux mots: photo, qui signifie photon, et catalyseur, qui est une substance modifiant la vitesse de réaction en sa présence. Par conséquent, les photocatalyseurs sont des matériaux qui modifient la vitesse d'une réaction chimique lorsqu'ils sont exposés à la lumière [160, 128]. La photocatalyse comprend les réactions qui ont lieu en utilisant la lumière et un semi-conducteur. Le substrat qui absorbe la lumière et agit comme un catalyseur de réactions chimiques est appelé photocatalyseur. C'est un phénomène dans lequel une paire électron-trou est générée lors de l'exposition d'un matériau semi-conducteur à la lumière [162]. Les réactions photocatalytiques peuvent être classées en deux types sur la base de l'état physique des réactifs. Lorsque le semi-conducteur et le réactif sont dans la même phase, c'est-à-dire un gaz, un solide ou un liquide, ces réactions photocatalytiques sont qualifiées de photocatalyse homogène. Tandis que, lorsque le semi-conducteur et le réactif sont dans des phases différentes, ces réactions photocatalytiques sont qualifiées de photocatalyse homogène.

I.10.1 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque. Le semi-conducteur est photo-excité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie gap). La bande interdite du semi-conducteur conduit au passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence [128, 163]. Un électron est alors photo-libéré dans le semi-conducteur et effectue une transition énergétique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques, communément appelées des trous notés h⁺, et une surcharge d'électron noté e⁻ sont créés dans le matériau (équation 1).

 $ZnO + hV \longrightarrow h^+ + e^- (Eq.1)$

Ces paires d'électrons-trous générés par le phénomène photo-induit peuvent être recombinées par différents processus de recombinaisons des charges e^- et h^+ intervenant dans le volume ou à la surface du semi-conducteur créant une perte énergétique. Une fois photo-générées, les charges peuvent évoluer de diverses manières :

- Recombinaison, en volume ou à la surface du semi-conducteur, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons).
- Piégeage à la surface ou dans le volume du semi-conducteur, ce qui permet d'augmenter leur durée de vie. Néanmoins, il faut que ces charges restent suffisamment mobiles pour migrer à la surface et réagir avec les espèces adsorbées.
- Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés à la surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH^{*}. Parmi les facteurs limitant l'efficacité du processus photocatalytique, il faut considérer la réaction de recombinaison d'électron-trou dans le volume de la particule ou à la surface [164, 165].

Dans le cas d'une réaction photocatalytique dans un milieu liquide et en presence d'oxygène, les trous réagissent pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (OH°) à partir d'une simple oxydation de l'eau ou d'ions hydroxyles superficiels (OH[°]). Ces radicaux OH[°] très oxydants sont responsables de la dégradation du polluant (2 et 3).

$$H_{2}O + ZnO(h^{+}) \longrightarrow H^{+} + OH^{\circ} (Eq.2)$$
$$HO^{-} + ZnO(h^{+}) \longrightarrow OH^{\circ} (Eq.3)$$

Certaines études récentes ont montré que, le mécanisme de dégradation nese produit pas exclusivement par le radical hydroxyle, mais aussi par d'autres espèces radicalaires telles que: $(O_2, OH_2, \text{ etc.})$ formées par la capture d'électrons photo-générés. Parallèlement, les électrons piégés par l'oxygène moléculaire (O_2) peuvent former des radicaux super oxydes (O_2^-) selon l'équation (4). Cette réaction limite les phénomènes de recombinaison et améliore ainsi l'efficacité du procédé. Ces différents radicaux peuvent ainsi réagir avec le polluant qui se dégrade selon l'équation (5). Ces mécanismes sont resumés à la Figure 21.

$$ZnO(e^{-}) + O_2 \longrightarrow O_2^{\circ} (Eq.4)$$

Polluant + $O_2^{\circ-}$ + HO_2° \longrightarrow composés intermédiaires \longrightarrow CO₂ + H₂O (Eq.5)



Figure 21: Principe de la photocatalyse sur une nanoparticule de ZnO [165].

L'importance de la photocatalyse réside dans le fait qu'un photocatalyseur fournit à la fois un environnement d'oxydation et de réduction, et ce simultanément. En revanche, la photocatalyse sous rayonnement solaire constitue un enjeu scientifique et industriel majeur, étant donné qu'elle propose une gestion autonome et sans source de pollution extérieure [164-166].

I.10.2 Principaux défis et solutions potentielles

Au cours des dernières années, les semi-conducteurs, y compris TiO₂, ZnO [152, 154], CdS, ZnS [122, 127], Cu_xS_y [26, 123, 154], PbS [85, 121] ont été de plus en plus utilisés pour répondre à certains problèmes environnementaux telle que: la purification de l'eau par le processus photocatalytique. Comme la plupart des photocatalyseurs ont une large bande interdite (Eg) et sont actifs dans la région UV uniquement. De plus, certains matériaux comme les chalcogénures, souffrent de photocorrosion, tandis que d'autres ont des positions de bande inadaptées à une réaction particulière, comme le montre la Figure 22 [167].



Figure 22: Position des bords de bande de certains semi-conducteurs (*NHE = Normal Hydrogen Electrode*) [167].

Compte tenu des problèmes énergétiques et environnementaux, l'utilisation efficace de la lumière visible comme source d'énergie est souhaitable. Dans ce contexte, de nombreuses recherches ont été menées pour étendre la photoréponse des semi-conducteurs dans la région visible et utiliser 55 % du rayonnement solaire total. Par conséquent, un photocatalyseur potentiellement bon devrait être actif dans la région de la lumière visible (420 nm $< \lambda < 800$ nm) avec une bande interdite inférieure à 3 eV. Le choix d'un photocatalyseur dépend de sa non-toxicité, de sa stabilité et surtout de sa gamme spectrale d'absorption, c'est-à-dire celle correspondant aux photons disponibles pour la photoexcitation et capable d'initier le processus photocatalytique [168, 169].

I.11 Couche mince de ZnO comme photocatalyseur

Ces dernières années, les chercheurs se sont focalisés sur les réactions qui ont lieu à la surface des semi-conducteurs comme les métaux oxydes. Parmi ces métaux oxydes, le zinc oxyde (ZnO) est un semi-conducteur avec une large bande interdite (Eg= 3.37 eV), remarquable et très prometteur dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie renouvelable et pour l'environnement. Le choix du ZnO est dû à son accessibilité, son moindre coût, sa non toxicité et sa stabilité chimique [164, 170, 171] Grâce à ses propriétés physiques, chimiques et optoélectroniques très intéressantes, c'est un matériau utilisé dans différents domaines d'applications telles que : les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les capteurs de gaz, la dépollution de l'eau et de l'air par effet photocatalytique, etc. Grâce à ses poudres en suspension dans l'eau, il est capable d'oxyder l'oxygène en ozone, de réduire le bleu de méthylène. En raison de ces propriétés et applications intéressantes, le ZnO a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années [164, 170].

I.11.1 Limites et stratégies pour améliorer l'activité photocatalytique de ZnO

Le ZnO, comme mentionné précédemment, a émergé en tant que photocatalyseurs révolutionnaires en raison de ces propriétés exceptionnelles. Cependant, trois facteurs limitent sa large utilisation dans le domaine de la photocatalyse solaire notamment : Sa bande interdit 3,37 *eV* (380 nm), qui utilise seulement 3 à 4 % de la lumière du spectre solaire [172], les paires électrons-trous générées par irradiation UV, se recombinent facilement, ce qui les rend moins efficaces vis-à-vis de la photo-dégradation des polluants organiques et enfin son instabilité chimique. Les chercheurs ont donc essayé par différents moyens d'améliorer son efficacité photocatalytique. Différentes stratégies ont été appliquées pour améliorer l'activité photocatalytique de ZnO, dont le dopage, le couplage [168, 173] ont attiré une attention considérable et seront discutés ci-dessous.

I.11.2 Dopage de ZnO

Une solution envisageable pour améliorer l'activité photocatalytique est de doper le ZnO en incorporant des impuretés telles que : des métaux ou des non-métaux. Le métal ou non-métal va piéger les électrons photogénérés, permettant donc une bonne séparation des charges photo-induites et ralentissant leur recombinaison. L'intérêt dans le dopage du ZnO par des métaux de transitions a augmenté à cause des applications prometteuses dans le domaine de la photocatalyse [174, 175]. Par exemple, Vallejo et al. ont synthétisé et caractérisé des films minces de ZnO dopés au Cu pour la photodécomposition du bleu de méthylène. Les tests photocatalytiques ont indiqué que les catalyseurs dopés avaient une plus grande activité photocatalytique que les catalyseurs non modifiés, ce qui pourrait être attribué à la génération d'états intrabandes par insertion de Cu dans le ZnO [175].

I.11.3 Couplage semi-conducteur-semi-conducteur : Hétérojonction

L'autre stratégie pour améliorer les performances de ZnO est son couplage avec d'autres semi-conducteurs. On considère que l'hétérojonction de ZnO (semiconducteur de type n) et d'un matériau semi-conducteur de type n ou p devrait entraîner une séparation de charge efficace, et donc une augmentation de la durée de vie des porteurs de charge. Pour introduire la réponse visible, un semi-conducteur avec une énergie de bande interdite inférieure à ZnO est nécessaire [172, 176]. Un candidat prometteur pour un semi-conducteur à bande interdite étroite à coupler avec ZnO est le Cu_xS.

I.11.4 Nanocomposite de couche mince de Cu_xS-ZnO

De nombreux efforts ont été déployés pour améliorer l'efficacité photocatalytique des nanostructures de ZnO en diminuant la bande interdite, en considérant des semiconducteurs à bande étroite. Parmi les métaux sulfures utilisés pour création d'hétérojonction, le cuivre sulfure (Cu_xS) est reconnu comme un matériau de choix, à bande interdite étroite (1,2-2,5) de type p, qui convient pour modifier les propriétés de ZnO lorsqu'il est fixé à la surface de ZnO pour développer des hétérojonctions de type n-p [177]. Ces hétérostructures ont des applications dans la photocatalyse activée par la lumière du visible [178]. Plusieurs travaux ont été menés sur la synthèse de nanocomposites de Cu_xS -ZnO en poudre pour des applications photocatalytiques. Par exemple, Li et al en 2013 ont rapporté la synthèse de nanocomposites tridimensionnelles (3D) $Cu_2S@ZnO$ tridimensionnelles (3D) par un processus de synthèse facile en trois étapes et ont montré leur efficacité dans la dégradation du bleu de méthylène [178].

Cependant, l'utilisation des photocatalyseurs en poudre en suspension dans l'eau soulève deux problèmes majeurs spécifiques notamment pour les grains de poudre de petite taille : la séparation du catalyseur après le processus photocatalytique de la solution aqueuse et son recyclage pour sa réutilisation. L'utilisation des couches minces dans les procédés industriels est recommandée pour éviter les problèmes technologiques soulevés par la lixiviation, l'agrégation et/ou la séparation des poudres. Pour répondre à ces exigences, les nanocomposites de Cu_xS-ZnO peuvent être déposé sous forme de couches minces en utilisant une méthode simple, peu coûteuse, rentable. C'est dans cette lancé, que notre groupe de recherche a rapporté la déposition des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO en utilisant la méthode de pyrolyse par pulvérisation robotisée [16, 177].

I.12 Paramètres affectant les propriétés photocatalytiques

Les paramètres de dégradation optimaux sont cruciaux pour la conception et l'application efficaces du processus d'oxydation photocatalytique afin d'assurer un fonctionnement durable. Le taux de dégradation d'un composé organique par la méthode de photocatalyse dépend principalement de plusieurs paramètres à savoir : la structure, la forme, la taille, la surface du catalyseur, la température de réaction, le pH, l'intensité lumineuse, la quantité de catalyseur et la concentration de la solution [167, 179].

I.12.1 Effet de la source et de l'intensité de la lumière

Le taux de dégradation photocatalytique et la formation d'électron-trou dans la réaction photochimique dépendent principalement de la source et de l'intensité de la lumière. Le résultat de la réaction photocatalytique varie sous différentes sources de lumière. Certains chercheurs ont rapporté que, la réaction diminue avec une intensité d'irradiation lumineuse plus élevée, car l'intensité lumineuse excessive favorise la recombinaison électron-trou. Par conséquent, une diminution du taux dégradation a été observée [180]. En outre, différentes sources de lumière, telles que l'irradiation par des LED UV et visibles, en utilisant diverses sources de lumière ont été utilisées pour un certain nombre de polluants environnementaux tels que: des composés organiques, des colorants et des gaz dangereux. Les résultats ont démontré que, les LEDs représentent une source de lumière alternative pratique et compétitive pour la photocatalyse [181].

I.12.2 Dosage du catalyseur

La quantité de catalyseur ajoutée dans la solution influence la vitesse de la dégradation photocatalytique. Par exemple, lorsqu'il y a une augmentation de la quantité de catalyseur, le nombre de sites actifs sur la surface du semi-conducteur augmente. Par conséquent, la vitesse

de dégradation photocatalytique augmente également. Cependant, si la charge du catalyseur augmente au-delà d'une concentration optimale, le taux de dégradation diminue car il peut y avoir une diminution de la pénétration de la lumière dans la solution [182].

I.12.3 Concentration et types de polluants

Le type de polluant et sa concentration constituent un autre facteur important affectant la vitesse de dégradation. Certaines études ont enregistré une activité photocatalytique différente du même catalyseur, dans des conditions de réactions similaires, mais avec une variation de la concentration initiale des contaminants. La modification du temps d'irradiation est nécessaire pour atteindre une photodégradation complète [167, 183].

I.12.4 Température de réaction

Diverses études ont prouvé que, l'activité photocatalytique dépendait de la température de réaction. Par exemple, l'effet de la température sur l'activité photocatalytique a été étudié par Soares et al en 2007. La gamme de température optimale s'est avérée être 40-50 °C. A basse température, la désorption des produits formés limite la réaction car elle est plus lente que la dégradation sur la surface et l'adsorption des réactifs. D'autre part, à une température plus élevée, l'étape limitante devient l'adsorption du colorant sur le TiO₂ [125]. Cependant, en raison de l'activation photonique, la chaleur n'est pas nécessaire pour les systèmes photocatalytiques et peuvent facilement fonctionner à température ambiante. Par conséquent, cette plage optimale dépend principalement de l'énergie d'activation du matériau dans la réaction photocatalytique [125].

I.12.5 Effet du pH

Gaya et al. ont montré que la variation du pH affectait l'efficacité de la dégradation des polluants organiques [184]. Dans la réaction photocatalytique, le pH de la solution est un facteur vital, puisqu'il affecte la charge de surface du photocatalyseur. Il peut faire varier les interactions électrostatiques entre les particules chargées et les contaminants. Cette interaction influence grandement l'adsorption puis la dégradation [167, 184].

I.13 Modèle de polluant utilisé pour évaluer l'activité photocatalytique

L'un des plus grands problèmes auxquels le monde est confronté aujourd'hui est la pollution environnementale, qui augmente chaque année et cause des dommages graves et irréparables à la Terre [185, 186]. En raison de l'industrialisation et de l'absence de traitements efficaces des effluents à la source, une sévère et grave détérioration des ressources en eau douce causée par le rejet d'une large gamme de substances dangereuses dans les masses d'eau. Parmi ces substances, les colorants synthétiques représentent un groupe important et méritent donc une attention particulière, en raison de leur forte concentration dans l'eau [185, 186].

Le rejet de colorants dans l'environnement a suscité des grandes inquiétudes ces dernières années en raison des propriétés et des effets des eaux contaminées par les colorants sur l'environnement et la santé humaine. Outre leur grande stabilité à la température, à l'eau, aux détergents, aux produits chimiques et à la lumière, l'eau contaminée par les colorants présente une demande biologique en oxygène (DBO) et une demande chimique en oxygène (DCO) élevées. L'élimination des eaux usées contaminées par des colorants est préoccupante car elles sont toxiques pour les humains et la vie aquatique [187, 188]. Ces colorants sont cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la vie. La qualité et la transparence des masses d'eau sont affectées même par les petites quantités de colorants présentes dans les eaux [188].

Ces denières années, la dégradation photocatalytique des colorants organiques à l'aide d'un photocatalyseur s'est avérée être une excellente méthode et a attiré une attention particulière. Les chercheurs ont étudié la photodégradation assistée par la lumière de nombreux colorants organiques, tels que : le méthyle orange, rhodamine B, le rouge de méthyle et le bleu de methylene [189, 190]. Parmi ces colorants, le bleu de méthylène (Figure 23) a été préparé pour la première fois par Caro en 1876 comme colorant dérivé de l'aniline pour les textiles. Il est largement utilisé comme colorant cationique hydrosoluble dans la teinture du papier, du bois, du plastique, de la soie et du coton, ainsi que dans la recherche scientifique et l'industrie pharmaceutique. De plus, il est hautement toxique, cancérigène et peu biodégradable en raison de ses structures aromatiques complexes et de sa grande stabilité à la lumière, à la température, à l'eau, aux produits chimiques, et il peut provoquer une pollution importante de l'environnement. Des méthodes conventionnelles telles que : l'adsorption, l'ozonation, etc., ont été utilisées pour éliminer ce composé toxique. Cependant, en raison de différentes limitations, ce colorant ne peut être éliminé des eaux usées. Par conséquent, plusieurs stratégies ont été adoptées pour faire face à ce problème particulier [190, 191].

La photodégradation du Bleu de méthylène a gagné en popularité au cours des dernières années en raison du fait que, la dégradation peut se produire en quelques heures à température ambiante sans la formation de produits toxiques secondaires. De plus, les polluants organiques peuvent être complètement minéralisés en produits relativement non dangereux (eau et CO_2) [192, 193]. Par exemple, dans le cas du Bleu de Méthylène, la couleur des solutions devient plus faible lorsqu'une partie des groupes méthyles se dégradent, et un changement hypochrome se produit. D'où, la N-déméthylation du bleu de méthylène se produit d'abord, et finalement le bleu de méthylène se minéralise en H_2O et CO_2 [192, 193].



Figure 23: Structure du bleu de méthylène [193].

I.14 Problématique

La pollution des eaux par les colorants toxiques, cancérigènes constitue un danger grave pour l'environnement et la santé humaine. L'utilisation des nanomatériaux pour résoudre les problèmes liés à l'environnement a émergé en raison de leurs caractéristiques intéressantes qui répondent aux exigences souhaitées. Cependant, l'une des difficultés dans la préparation de nanomatériaux est le contrôle de la croissance des particules en faisant varier les paramètres de réaction (type de précurseur, agent stabilisant, température de réaction, etc.) et le couplage. Il s'avère donc nécessaire d'étudier l'effet de la variation de ces paramètres de réaction sur la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques nanoparticules de métaux sulfures de PbS, Cu_xS_y et des nanocomposites de Cu_xS_y -CdS, Cu_xS_y -ZnS en l'utilisant les complexes de thiosémicarbazones comme nouveaux précurseurs à source unique.

Un autre défi à l'heure actuelle consiste à améliorer les propriétés photocatalytiques des métaux oxydes/sulfures afin d'étendre leur réponse lumineuse dans la région du visible pour des applications industrielles en utilisant la lumière du soleil. Les nanomatériaux de CdS, ZnS et ZnO ont été très convoités de nos jours en raison de ces propriétés photocatalytiques intéressantes. Cependant, la reponse lumineuse des nanomatériaux de CdS, ZnS et de ZnO est limitée en raison du taux de recombinaison rapide des paires d'électrons et des trous photogénérés et de leur large bande interdite limitant ainsi l'utilisation de la lumière du solieil dans les applications industrielles. Afin de minimiser ce problème et de potentialiser ces semiconducteurs, le couplage avec d'autres matériaux serait une solution. À cet égard, dans ce travail les nanoparticules de CuS ont été couplées avec le CdS et ZnS d'une part en utilisant la méthode par thermolyse. Le couplage pourrait améliorer les propriétés optiques et les

performances photocatalytiques des nanoparticules de CdS et ZnS. D'autre part, les couches minces de Cu_xS ont été également avec le ZnO pour développer des hétérojonctions n-p par la méthode de pyrolyse par pulvérisation robotisée en utilisant les précurseurs à source multiples. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques de Cu_xS-ZnO avant et après le recuit ont été étudiées plus en détail afin de souligner leur influence sur la réponse photocatalytique.

I.15 Objectifs

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la synthèse et caractérisation des nanomatériaux de haute qualité pour les applications photocatalytiques dans le traitement des eaux usées.

I.15.1 Objectif Principal

L'objectif principal de ce travail vise à élargir la gamme des nanomatériaux pouvant être utilisés comme photocatalyseurs pour la dégradation des colorants dans les eaux usées.

I.15.2 Objectifs spécifiques

De manière spécifique, il sera question pour nous de synthétiser, caractériser les nanomatériaux en utilisant les complexes de thiosémicarbazone comme nouveaux précurseurs à source unique. Dans un second temps, faire la déposition des couches minces nanocomposites de Cu_xS -ZnO utilisant la méthode de pyrolyse par pulvérisation robotisée et étudier leurs propriétés optiques, photocatalytiques.

Pour se faire, il convient de :

- Synthétiser les ligands 2-thiophénecarboxaldéhyde thiosemicarbazone, 2acétylthiophène thiosemicarbazone, P-diméthylaminobenzaldéhyde thiosemicarbazone à partir des précurseurs préalablement sélectionnés ;
- Caractériser les ligands obtenus par la mesure du point de fusion, l'analyse microélémentaire, RMN-¹H et RMN-¹³C, la spectroscopie infrarouge (IR) et UV-visible (UV);
- Synthétiser les complexes de Pb(II), Cu(II), Cd(II) et Zn(II) avec les ligands préalablement préparés; Caractériser les complexes par la mesure du point de fusion, l'analyse micro-élémentaire, la spectroscopie infrarouge (IR) et UV-visible (UV), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la mesure de la conductivité. Elucider la structure du complexe de cadmium(II) par la difraction des rayons x sur poudre ;

- Synthétiser les nanomatériaux PbS, Cu₉S₅, CuS-CdS, CuS-ZnS en utilisant les complexes hétérocycliques de thiosemicarbazone comme précurseurs à source unique ;
- Caractériser les nanomatériaux PbS, Cu₉S₅, CuS-CdS, CuS-ZnS par des techniques analytiques connues telles que : la spectroscopie UV-visible, la microscopie électronique à balayage (nature de surface), microscopie électronique à transmission (morphologie), la diffraction des rayons X sur poudre (détermination de la structure ou de la phase dominante) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (pour élucider leur composition élémentaire);
- Etudier les propriétés photocatalytiques des nanomatériaux PbS, Cu₉S₅, CuS-CdS, CuS-ZnS sur la dégradation d'un colorant organique, le bleu de méthylène ;
- Etudier l'effet de la nature des précurseurs, la température de réaction et de l'agent stabilisant sur la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques des nanomatériaux PbS et Cu₉S₅ obtenues ;
- Etudier l'effet de la combinaison des nanoparticules de Cu₉S₅ sur les propriétés photocatalytiques de nanoparticules de CdS et ZnS;
- Déposer les couches minces de Cu_xS sur les substrats de verre à 300 °C;
- Déposer les couches minces de ZnO sur les mêmes substrats de verre à 300 °C;
- Recuire les couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO à 400 °C pendant 1h;
- Caractériser les nanocomposites de Cu_xS-ZnO obtenues par les techniques telles que: la spectroscopie UV-visible reflectance et transmittance, la microscopie électronique à balayage (nature de surface), microscopie à force atomique (topographie des composites), la diffraction des rayons X sur poudre (détermination de la structure ou de la phase dominante) et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (pour élucider leur composition élémentaire);
- Etudier l'influence du recuit sur la structure, la morphologie et les propriétés optiques des nanocomposites de Cu_xS-ZnO;
- Etudier les propriétés photocatalytiques des nanocomposites de Cu_xS-ZnO avant et après le recuit sur la dégradation du bleu de méthylène.

CHAPITRE II : MÉTHODES

EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE II : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

La synthèse et la caractérisation des nanomatériaux inédits dont les structures, les phases cristallines, les formes, les tailles et les porosités sont bien contrôlées sont très importantes pour réaliser des percées dans le traitement des eaux usées. Dans cette section, les méthodes de synthèses des précurseurs (ligands et leurs complexes) et les nanomatériaux ainsi que, les caractérisations seront présentées. De même, leurs applications photocatalytiques dans la dégradation du bleu de méthylène comme polluant modèle seront également décrites.

II.1 Réactifs et solvants utilisés

Tous les réactifs et agents stabilisants présentés dans le Tableau I ci-dessous proviennent de chez *Acros Organic*, *Riedel-De-Haein*, *Sigma Aldrich*, *E. Merck*, *Olitalia SRL* et sont utilisés sans purification préalable.

Réactifs	% Pureté	Marques
2-thiophènecarboxaldéhyde	99 %	Acros Organic
2-acéthylthiophène	99 %	Acros Organic
Thiosémicarbazide	99 %	Acros Organic
P-diméthylaminbenzaldéhyde	99 %	Acros Organic
Thiourée	99 %	Scharlau Chemie SA
Cuivre(II) chlorure dihydraté	98 %,	Reidel-de Haen
plomb(II) Acétate	99 %	Reidel-de Haen
zinc(II) chlorure	97 %	Reidel-de Haen
cadmium(II) chlorure dihydraté	97 %	Reidel-de Haen
Bleu de méthylène	99.8 %	E. Merck
Hexadécylamine	90 %	Sigma Aldrich
Dodécylamine	90 %	Sigma Aldrich
Oléylamine	70 %	Sigma Aldrich
Huile d'olive	100 %	Olitalia SRL

Les solvants utilisés (acétone, éthanol, méthanol, hexane, glycérol, toluène et Diméthylsulfoxyde) proviennent de chez Labosi et Scharlau Chemie SA et sont utilisés sans purification préalable.

II.2 Synthèse des précurseurs

Les ligands thiosemicarbazones 2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine-1-carbothioamide (L_1H) , 2-(1-(thiophen-2-yl)ethylidene)hydrazine-1-carbothioamide (L_2H) et 2-(phenyl(pyridine-2-yle)methylene)hydrazine-1-carbothioamide (L_3H) ainsi que, leurs complexes de Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II) ont été synthétisés selon la méthode classique décrite dans la littérature [34,142]. Des modifications importantes dans le cas de chaque ligand, telles que le temps de réaction, l'utilisation de catalyseurs ont été incorporées en conséquence.

II.2.1 Synthèse des ligands

Les ligands ont été synthétisés par une réaction de condensation entre le thiosemicarbazide et la 2-thiophènecarboxaldéhyde, 2-acéthylthiophène et la p-diméthylaminbenzaldéhyde dans un rapport molaire 1:1 comme rapporté dans la littérature avec une légère modification [26, 123, 194].

Synthèse du ligand 2-Thiophenecarboxaldehyde Thiosémicarbazone (L1H)

Le 2-thiophenecarboxaldéhyde (0,38 g ; 3 mmol) a été dissoute dans 15 mL d'éthanol, puis ajoutée goutte à goutte dans un ballon à fond rond contenant (0,33 g ; 3 mmol) de thiosemicarbazide dissous dans 25 mL d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité en continu, et 2 à 3 gouttes de H_2SO_4 concentré ont été ajoutées. Le mélange résultant est chauffé à reflux à 80 °C pendant 5 h. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé avec de l'éthanol, puis séché à l'air à température ambiante. L'équation de la réaction est représentée par le schéma 1 cidessous.



Schéma 1: Équation de synthèse du ligand, (a) 2-thiophenecarboxaldehyde thiosemicarbazone (L_1H) et (b) les formes de résonance.

Synthèse du ligand 2-Acetylthiophene Thiosémicarbazone (L₂H)

La même procédure que celle décrite ci-dessus a été utilisée pour la synthèse du ligand L_2H en utilisant une masse de (0,34 g ; 3 mmol) de 2-acétylthiophène. Le précipité jaune clair obtenu est filtré, lavé avec de l'éthanol, puis séché à l'air. L'équation de la réaction est représentée par le schéma 2.



Schéma 2 : Équation de synthèse du ligand, (a) 2-acétylthiophène thiosemicarbazone (L₂H) et (b) les formes de résonance.

Synthèse du ligand p-diméthylaminobenzaldéhyde Thiosémicarbazone (L₃H)

La p-diméthylaminobenzaldéhyde Thiosemicarbazone (schéma 3) a été synthétisé par réaction du p-diméthylaminobenzaldéhyde (0,75 g; 5 mmol) dissout dans 20 mL d'éthanol et du thiosemicarbazone (0,46 g; 5 mmol) dissout dans 25 mL d'éthanol dans un ballon à fond rond. Le mélange résultant a été chauffé à reflux à 80 °C pendant 3 h. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé avec de l'éthanol, puis séché à l'air à température ambiante. Après évaporation lente du solvant, des monocristaux jaunes ont été obtenus et caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal. L'équation de la réaction est représentée au schéma 3.



Schéma 3 : Équation de synthèse du ligand, (a) P-diméthylaminobenzaldéhyde thiosemicarbazone (L_3H) (a) et (b) les formes de résonance.

II.2.2 Synthèse des complexes métalliques de thiosemicarbazones

D'une manière générale, les complexes métalliques de thiosemicarbazones ont été synthétisés par addition d'une solution éthanoïque de sel métallique $MX_2.nH_2O$ (X = Cl, CH_3COO^- ; n = 0, 2) goutte à goutte à la solution éthanoïque de thiosemicarbazone sous agitation et chauffé à reflux comme rapporté dans la littérature [123, 194].

Synthèse des complexes de 2-thiophenecarboxaldehyde thiosemicarbazone de Cu(II) et Pb(II)

Le complexe de Cu(II) ou de Pb(II) a été préparé en versant goutte à goutte une solution de CuCl₂.2H₂O (0,52 g, 3 mmol) ou de Pb(CH₃COO⁻)₂ (1,14 g ; 3 mmol) dissout dans 20 mL d'éthanol à la solution du ligand 2-(thiophen-2-ylméthylène)hydrazine-1-carbothioamide (L₁H) (1,1 g, 6 mmol) dissout dans 20 mL d'éthanol dans un ballon à fond rond de 250 mL. Le mélange est agité et chauffé à reflux pendant 3 h à 80 °C (schéma 4). Le précipité obtenu est refroidi à température ambiante, puis séparé par filtration, lavé avec de l'éthanol, puis séché à température ambiante pour obtenir les complexes de cuivre(II), de plomb(II) sous forme de poudre jaune et vert pâle respectivement.



Schéma 4 : Équation de synthèse des complexes de (1) Cu(II) et (2) de Pb(II) avec le ligand 2-(thiophen-2-ylméthylène)hydrazine-1-carbothioamide.

Synthèse des complexes de 2-Acetylthiophene Thiosemicarbazone de

Cu(II) et Pb(II)

La même méthode a été employée pour la synthèse des complexes de Cu(II) et Pb(II) en utilisant le ligand 2-(1-(thiophen-2-yl) éthylidène)hydrazine-1-carbothioamide (L_2H) (1,2 g, 6 mmol). Le complexe de Cu(II) est obtenu sous la forme d'une poudre jaune pâle. Par contre, le complexe de Pb(II) est obtenu sous forme de poudre jaune clair. Les équations-bilan de synthèses des complexes de cuivre(II) et plomb(II) sont représentées sur le schéma 5.



Schéma 5: Équation de synthèse des complexes de (1) Cu(II) et (2) Pb(II) avec le ligand 2-(1- (thiophen-2-yl) éthylidène)hydrazine-1-carbothioamide.

Synthèse des complexes de p-diméthylaminobenzaldéhyde Thiosemicarbazone de Cu (II) et Zn (II)

Ces complexes ont été préparés en versant goutte à goutte une solution de CuCl₂.2H₂O (0,52 g ; 3 mmol) ou de ZnCl₂ (0,42g ; 3 mmol) dissout dans 20 mL d'éthanol à la solution du ligand p-diméthylaminobenzaldéhyde thiosemicarbazone (L₃H) (1,75 g ; 6 mmol) dissout dans 30 mL d'éthanol dans un ballon à fond rond de 250 mL. Le mélange est agité et chauffé à reflux pendant 3 h à 80 °C. Les précipités obtenus respectivement de couleur jaune pour le complexe de cuivre(II) et orange pour le complexe de zinc(II) sont filtrés, lavés avec de l'éthanol et séchés à température ambiante. L'équation bilan de la réaction de synthèse des complexes de Cu (II) et de Zn (II) est représentée sur le schéma 6.



Schéma 6: Équation de synthèse des complexes de Cu(II) et Zn(II) avec le ligand Pdiméthylaminobenzaldéhyde thiosemicarbazone (L_3H).

Synthèse du complexe de p-diméthylaminobenzaldéhyde Thiosemicarbazone de Cd(II)

Ce complexe a été préparé en versant goutte à goutte une solution de $CdCl_2.2H_2O$ (0,52 g ; 3 mmol) dissout dans 20 mL d'eau distillée à la solution du ligand pdiméthylaminobenzaldéhyde thiosemicarbazone (L₃H) (1,5 g ; 6 mmol) dissout dans 30 mL d'éthanol dans un ballon à fond rond de 250 mL. Le mélange résultant est agité et chauffé en continu sous reflux pendant 3 h à 80 °C (Schéma 7). La solution jaune obtenue est filtrée et laissée à température ambiante. Après évaporation du solvant, les cristaux jaune clair obtenus sont analysés par diffraction des rayons X sur monocristaux.



Schéma 7: Équation de synthèse du complexe de $C_{20}H_{28}CdCl_2N_8S_2$ avec le ligand Pdiméthylaminobenzaldéhyde thiosemicarbazone (L₃H).

II.3 Caractérisation des précurseurs (ligands et des complexes métalliques)

Les techniques présentées dans ce travail pour la caractérisation des ligands et des complexes ont été effectuées afin d'obtenir plus de renseignement tant sur leurs propriétés physiques, que sur leurs propriétés chimiques et structurales. Les ligands thiosemicarbazones et les complexes synthétisés ont été caractérisés par des techniques telles que : le point de fusion, l'analyse micro-élémentaire, FT-IR, UV-Visible, RMNH¹ et RMNC¹³, l'analyse thermogravimétrique (TGA), la conductimétrie et la diffraction des rayons x sur monocristal.

II.3.1 Analyse élémentaire

L'analyse micro-élémentaire (C, H, N) est une technique directe pour déterminer la pureté d'un échantillon en fournissant une analyse précise et exacte de la composition atomique d'un échantillon. L'analyse élémentaire a été réalisée sur un analyseur automatisé Perkin-Elmer modèle 2400 séries II CHNS/O au département de chimie de l'Université de Zululand, Afrique du Sud.

II.3.2 Détermination du point de fusion

Le point de fusion d'un composé est la température à laquelle il passe de l'état solide à l'état liquide. Les points de fusion des composés étudiés ont été déterminés en utilisant des tubes capillaires l'aide d'un appareil à point de fusion analogie-SMP11 de type Stuart Scientifique. L'appareil a été calibré à l'aide des composés de référence suivants : Diphenylamine (53-54 °C), 4-dimethylaminobenzaldehyde (74-75°C), l'acide 5-sulfosalycilique (109-112 °C)

ammonium sulfocyanure (149 °C), 2-aminophenol (173-176 °C) et glycine (232-236 °C). Les températures variant de (50 à 360 °C).

Mode d'emploi

- Insérez le thermomètre puis un tube capillaire de 1, 9 mm de diamètre avec échantillon dans le bloc et réglez le régulateur de chauffage sur 1°C/min.
- Augmentez la température de 5 °C une fois que le thermomètre atteint 60 % du point de fusion attendu puis, continuez à augmenter la temperature pour que la vitesse de chauffage soit de 10 °C/min à moins de 15 °C de la fusion prévue.
- Observer la fonte à travers l'oculaire, tout en enregistrant la température du thermomètre puis éteindre l'appareil.

II.3.3 Mesure de la conductivité molaire

La conductivité molaire des composés solides dans des solvants à température ambiante évaluée par conductimétrie nous permet de déterminer la nature ionique ou moléculaire des complexes. La conductivité molaire d'une espèce nous permet de déterminer la nature ionique ou moléculaire des complexes. La conductivité molaire des ligands et des complexes a été mesurée à température ambiante dans le DMSO, à l'aide d'un conductimètre de marque HANNA electronic conductance de type H19811-5, pH/°C/EC/TDS meter préalablement calibré par une solution de KCl (à 0,02 M). Pour cela, une solution d'échantillon de concentration de l'ordre de 10⁻³ M est préparée, puis introduit dans un bécher dans lequel les électrodes du conductimètre sont plongées et la valeur de la conductivité électrique est lue sur l'écran. Cette valeur est ensuite utilisée pour calculer la conductivité molaire de l'échantillon, ceci à l'aide de la relation décrite par la relation ci-dessous.

$\Lambda_{\rm m} = 1000 \text{ K} / \text{M} \text{ avec K=Gk} \quad (Eq.6)$

Avec : K= conductivité(S/cm) ; k= constante de la cellule (cm⁻¹) ; M= concentration molaire en mol / L ; G= conductance mesurée en S ou Ω^{-1} ; Λ_m = conductance molaire en S.cm² mol⁻¹

II.3.4 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) fournit la quantité et le pourcentage en perte de masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère connue. L'analyse thermogravimétrique a été réalisée afin de confirmer la stabilité thermique des composés et leur stabilité dans les conditions ambiantes. Elle a été réalisée à une vitesse de chauffage de 20 °C/min de 30 °C à 700 °C sous un débit de gaz N₂ de 10 mL/min, en utilisant un ATG Perkin Elmer Pyris 6 équipé d'un plateau fermé en aluminium perforé. Les analyses ATG ont été réalisées sous atmosphère d'azote (N_2) au Département de Chimie de l'Université de Zululand en Afrique du Sud.

II.3.5 Analyse infrarouge

Les spectres IR du ligand et des complexes ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR Perkin Elmer 400 directement sur de petits échantillons dans la gamme de nombres d'onde de 400 - 4500 cm⁻¹ à l'Institut Jean Lamour de l'université de Lorraine (France). L'appareil a été calibré à l'aide bromure de potassium (KBr). Un échantillon solide est broyé avec du bromure de potassium qui est transparent dans l'IR, et pressé sous forme de pastille et placé entre deux fenêtres KBr. En effet, une petite quantité d'échantillon (de l'ordre du milligramme) est déposée sur la surface cristalline faite de diamant et préalablement nettoyée avec de l'acétone.

II.3.6 Spectroscopie UV-visible des ligands et de leurs complexes correspondants

Le spectrophotomètre UV/VIS mesure l'absorption de la lumière par l'échantillon lorsque la source de lumière UV/VIS traverse l'échantillon. Les spectres électroniques d'absorption dans le domaine de l'UV (200-400 nm) et du visible (400-800 nm) des ligands et des complexes ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Ocean Insight FX-VIS-IRS-ES à température ambiante. Les ligands et les complexes ont été dissouts dans le DMSO à la température ambiante.

II.3.7 Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres ont été effectués sur des échantillons dissous dans du DMSO comme solvant. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS), utilisé comme référence interne. Les spectres RMN-¹H et RMN-¹³C ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Avance-500 Bruker à 300 MHz pour le (¹H) et 399 MHz pour le (¹³C), à l'Institut de Chimie Inorganique, Université Christian-Albrecht de Kiel en Allemagne.

II.3.8 La diffraction des rayons X sur monocristal

Les cristaux appropriés du complexe de $[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$ ont été cultivés par évaporation lente d'une solution éthanolique diluée. Un cristal unique, mesurant 0,81 x 0,61 x 0,52 mm³, a été monté sur la tête du goniomètre et les données ont été collectées sur un diffractomètre CCD Bruker APEXII QUAZAR IµS en utilisant un rayonnement M_O-K α (λ = 0,71073 Å) à une température de 296 K. Les données ont été réduites et corrigées pour les effets de polarisation de Lorentz et l'absorption par la méthode multi-scan à l'aide d'Olex2. La structure a été résolue avec le programme de solution de structure XT en utilisant la mise en phase intrinsèque et affinée avec le package d'affinage SHELXL en utilisant la minimisation par les moindres carrés. Tous les atomes autres que les atomes d'hydrogènes ont été affinés avec des paramètres de déplacement anisotropes. Les atomes d'hydrogènes ont été inclus à partir des positions calculées et affinés sur leurs atomes de carbone respectifs avec des paramètres de déplacement isotropes.

II.4 Synthèse des nanomatériaux

Les nanoparticules de cuivre sulfure (Cu_9S_5) et de plomb sulfure (PbS) ont été préparés par la méthode de thermolyse des précurseurs à source unique [94, 99]. La Schéma 8 montre le montage pour la préparation des nanoparticules des métaux sulfures de Cu_xS_y et PbS.



Schéma 9 : Montage schématique pour la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures.

II.4.1. Préparation des nanoparticules de cuivre sulfure (Cu₉S₅)

Dans une méthode de synthèse typique utilisant la thermolyse par injection à chaud, 3 mL d'oléylamine (OLA) est placé dans un ballon à trois cols et purgés avec du N₂. L'agent stabilisant est chauffé à la température désirée (c'est-à-dire 190 °C ou 230 °C), et une masse de 0,2 g de complexe de cuivre(II) dissous dans 3 mL d'OLA est injectée dans l'OLA chauffé dans un ballon à trois cols à 190 °C tout en agitant. Une diminution de la température d'environ 20 °C est observée, et la solution a pris une couleur brune. La température de réaction est stabilisée à 190 °C, et après 30 minutes d'agitation, le chauffage est arrêté, et le méthanol est ajouté pour floculer les NPs de cuivre sulfure [94, 99]. Le précipité obtenu est séparé par centrifugation, puis dispersé dans du toluène pour obtenir des nanoparticules de Cu_xS_y recouvertes de OLA brun foncé (OLA@Cu₉S₅).

La même procédure de synthèse ci-dessus a été répétée en augmentant la température de réaction de 190 °C à 230 °C, en faisant varier l'agent stabilisant (hexadécylamine (HDA), dodécylamine (DDA)) et la nature du précurseur. Les paramètres de réaction pour la synthèse des nanoparticules de Cu_9S_5 sont détaillés dans le Tableau II.

Nature et masse du complexe (précurseur) (0,2 g)	Agent dispersant (3 mL)	Agent stabilisant	Volume d'agent stabilisant (mL)	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (minutes)
$[Cu(C_6H_8N_3S_2)_2]Cl_2$	OLA	OLA	3	190	30
	OLA	HDA	3	190	30
	OLA	DDA	3	190	30
$[Cu(C_7H_{10}N_3S_2)_2].Cl_2.H_2O$	OLA	OLA	3	190	30
	OLA	HDA	3	190	30
	OLA	DDA	3	190	30
$[Cu(C_6H_8N_3S_2)_2]Cl$	OLA	OLA	3	230	30
	OLA	HDA	3	230	30
	OLA	DDA	3	230	30
$[Cu(C_7H_{10}N_3S_2)_2].Cl_2.H_2O$	OLA	OLA	3	230	30
	OLA	HDA	3	230	30
	OLA	DDA	3	230	30

Tableau II: Paramètres de réaction pour la synthèse des nanoparticules de Cu₉S₅

II.4.2 Préparation des nanoparticules de plomb sulfure (PbS)

Dans un ballon à trois cols, 3 mL d'oléylamine (OLA) sont préchauffées à une température de 190 °C et purgés avec du N₂. Une suspension du complexe 0,2 g dispersée dans l'oléylamine 3 mL est injectée dans l'oléylamine chaude à l'aide d'une seringue en verre. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 min, puis arrêté et refroidi à température ambiante. L'éthanol est ajouté au mélange pour donner un précipité noir des nanoparticules de PbS, puis est séparé par centrifugation [94, 99]. Le résidu noir est lavé trois fois avec de l'éthanol pour donner des nanoparticules de PbS noirâtres recouvertes d'OLA.

La même procédure de réaction a été répétée en variant la température de réaction (230 °C et 270 °C) et en utilisant l'hexadécylamine (HDA) comme agent stabilisant. Les échantillons ont été dissous dans du toluène pour les analyses spectroscopiques. Les paramètres de réaction pour la synthèse des nanoparticules de PbS sont détaillés dans le Tableau III.

Nature et masse du complexe (précurseur) (0,2 g)	Agent dispersant (3 mL)	Agent stabilisant	Volume d'agent stabilisant (mL)	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (minutes)
$[Pb(C_6H_6N_3S_2)_2]$	OLA	OLA	3	190	30
	OLA	OLA	3	230	30
$[Pb(C_7H_8N_3S_2)_2]H_2O$	OLA OLA	OLA OLA	3	270 190	30 30
	OLA	OLA	3	230	30
	OLA	OLA	3	270	30
$[Pb(C_6H_6N_3S_2)_2]$	OLA	HDA	3	190	30

Tableau III: Paramètres de réaction de synthèse des nanoparticules de PbS.

$[Pb(C_7H_8N_3S_2)_2]H_2O$	OLA	HDA	3	230	30
	OLA	HDA	3	270	30
	OLA	HDA	3	190	30
	OLA	HDA	3	230	30
	OLA	HDA	3	270	30

II.4.3 Synthèse verte des nanoparticules de CuS, ZnS, CdS et nanocomposites de CuS-ZnS et CuS-CdS

> Synthèse verte des nanoparticules de CuS, ZnS et CdS

6 mL d'huile d'olive sont chauffées à 250 °C sous atmosphère inerte (N₂) dans un ballon à trois cols. Une masse de 0,2 g de complexes de thiosemicarbazone de cuivre(II) ou de cadmium(II) ou de Zinc(II) sont dissous dans 6 mL d'huile d'olive. Ensuite, la solution de précurseur préparée est injectée dans l'huile d'olive chaude à 250 °C à l'aide d'une seringue en verre. Après un temps de réaction de 60 minutes, des aliquotes d'échantillons sont prélevés et le méthanol est ajouté, ce qui entraîne la formation d'un précipité floculant. Le précipité est séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois au méthanol et ensuite dispersé dans du toluène pour donner un produit brunâtre (Cu_xS_y), jaunâtre (CdS) et blanc-jaunâtre (ZnS) coiffées à l'huile d'olive [88, 119, 195]. Les paramètres de réaction pour la synthèse des nanoparticules sont détaillés dans le Tableau IV.

Nature et masse du complexe (précurseur) (0,2 g)	Agent dispersant (6 mL)	Agent stabilisant	Volume d'agent stabilisant (mL)	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (mins)
$[Cu(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2$	Huile d'olive	Huile d'olive	6	250	60
$[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$	Huile d'olive	Huile d'olive	6	250	60
$[Zn(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2]$	Huile d'olive	Huile d'olive	6	250	60

> Synthèse verte des nanocomposites de CuS-ZnS et CuS-CdS

6 mL d'huile d'olive sont chauffées à 250 °C sous atmosphère inerte (N₂) dans un ballon à trois cols. Une masse de 0,2 g de complexe de thiosemicarbazone de cuivre(II) et de 0,2 g de complexe de Cd(II) est dissoute dans 6 mL d'huile d'olive. Ensuite, la solution de précurseur préparée est injectée via une seringue dans la réaction chaude, qui est devenue immédiatement jaune-brunâtre foncé. La température de réaction est stabilisée à 250 °C pendant 60 minutes. Le précipité est séparé par centrifugation, lavé trois fois à l'éthanol et ensuite dispersé dans de l'hexane pour obtenir les nanocomposites de CuS-CdS coiffées à l'huile d'olive. Les

paramètres de réaction pour la synthèse des nanocomposites de CuS-CdS sont détaillés dans le Tableau V.

La même procédure de synthèse ci-dessus a été utilisée pour obtenir les nanocomposites de CuS-ZnS de couleur blanc-brunâtre coiffées à l'huile d'olive. Les paramètres de réaction pour la synthèse des nanocomposites de CuS-ZnS sont détaillés dans le Tableau V.

Masse du complexe (0,2 g)	Agent dispersant (6 mL)	Agent stabilisant	Volume d'agent stabilisant (mL)	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (mins)
$[Cu(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2] \\ + \\ [Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$	Huile d'olive	Huile d'olive	6	250	60
$[Cu(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2] \\ + \\ [Zn(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2]$	Huile d'olive	Huile d'olive	6	250	60

Tableau V: Paramètres de réaction de synthèse des nanocomposites de CuS-ZnS et CuS-CdS.

II.5 Déposition des couches minces de Cu_xS-ZnO

Elaboration des couches minces de Cu_xS

Les couches minces de Cu_xS_y sont déposées par pyrolyse par pulvérisation robotisée en utilisant une solution de 50 mL contenant un mélange de précurseurs (CuCl₂.2H₂O et thiourée, H₂NCSNH₂) dissous dans un rapport volumique 7 : 2 : 1 d'eau distillée : éthanol : glycérol et un rapport molaire de 1:3 de Cu:S de concentration de 0,3 mol/L. Cette solution est pulvérisée sur un substrat en verre chauffé à 300 °C, en utilisant 25 séquences de pulvérisation, avec une pause de 30 secondes entre deux impulsions de pulvérisation consécutives en utilisant l'air comme gaz porteur. Les substrats en verre sont préalablement nettoyés avec de l'eau et un détergent à pH = 7, suivis d'une ultrasonication dans de l'éthanol, puis séchés à l'aide d'un compresseur d'air. Ces paramètres de dépôt sont le résultat de données optimisées [16, 106].

Elaboration des couches minces de Cu_xS-ZnO

Une masse de $ZnCl_2$ est dissous dans un rapport volumique de 7 : 3 d'eau distillée et d'éthanol pour obtenir 50 mL de solution 0,1 M. Cette solution de précurseur est pulvérisée sur les substrats de verre/Cu_xS chauffés à 300 °C, en utilisant 10 séquences de pulvérisation, avec une pause de 45 secondes entre deux impulsions de pulvérisation consécutives [16, 196] en utilisant l'air comme gaz porteur. Après le dépôt, les couches minces de Cu_xS-ZnO (Figure 24) sont recuits à 400 °C pour améliorer la cristallinité et les interactions d'interface entre les deux couches.



Figure 24: Substrat de verre des films minces de Cu_xS-ZnO déposés.

II.6 Caractérisation des nanomatériaux

La caractérisation des nanomatériaux joue un rôle crucial dans la science et l'ingénierie des matériaux et représente toujours de nos jours un défi pour les chercheurs. Pour une meilleure compréhension des relations composition/structure/propriétés et applications, il est donc important d'étudier et comprendre pleinement la caractérisation des nanomatériaux car elle joue un rôle important dans la détermination de leurs différentes propriétés à travers différents aspects comme la taille, la forme, les propriétés de surface, la cristallinité et les propriétés optiques. Les nanomatériaux synthétisés dans le cadre de ce travail ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation structurales, morphologiques et optiques.

II.6.1 Caractérisations structurales et morphologiques

Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Le DRX est une technique qui permet de déterminer la structure des nanomatériaux, d'identifier leur phase cristalline, de déterminer leur degré de cristallinité et leur orientation cristalline. Quand un rayon X est envoyé sur un cristal à un angle θ donné, une partie du faisceau est diffusé et une partie passe au travers. Typiquement, un spectre de diffraction est composé de pics, positionnés aux angles où la loi de Bragg est satisfaite. Chaque spectre de diffraction est caractéristique du matériau. Cette méthode a été aussi utilisée pour l'analyse quantitative, afin de déterminer les tailles des cristallites en utilisant la formule de Scherrer [98]:

$$D = k\lambda/\beta \cos\theta....(Eq.7)$$

Où D est la taille moyenne de la cristallite (nm), λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée (0,15406 nm pour Cu K α), β est dimension moyenne des grains, k facteur de forme (K=0,9 dans le cas profils gaussiens) et θ l'angle de diffraction. L'identification des phases des nanoparticules de Cu_xS_y et PbS ont été étudiées par analyse DRX, en utilisant le PAN analytique, X'Pert Pro MPD (rayonnement Cu K α , λ =1,5418 Å sur une gamme de 2 θ 5-80 °) de l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine (France). Par contre, la caractérisation des nanoparticules de CuS, ZnS, CdS et des nanocomposites de CuS-ZnS, CuS-CdS ont été réalisés en utilisant un diffractomètre Advanced Bruker AXS D8, équipé d'une radiation Cu K α filtrée au nickel ($\lambda = 1,542$ Å) à 40 kV et 40 mA au Département de Chimie de l'Université de Zululand en Afrique du Sud. La vitesse de balayage et la taille des pas étaient respectivement de 0,05 °/min et 0,00657 ° (Figure 31). De plus, la cristallinité des films minces a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Bruker D8 Discover (CuK $\alpha = 1,5406$ Å, technique à couplage verrouillé, taille de pas 0,02, vitesse de balayage 3 s/step, gamme 20 de 20 à 70°) au Centre R&D, Systèmes d'Energie Renouvelable et Recyclage de l'Université de Transilvania de Brasov, Roumanie. Les diffractogrammes obtenus ont ensuite été traités avec le logiciel Diffrac.Eva afin d'en soustraire le bruit de fond puis indexés grâce aux données de références du fichier JCPDS (Joint Commitee For Powder Diffraction Standards).

> Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission a été effectuée afin de déterminer la morphologique et la taille des nanomatériaux obtenus. Les images MET des nanomatériaux ont été obtenues principalement à l'aide d'un microscope CM 200-FEI à 200 KV de l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine (France) et d'un microscope TEM JEOL 1400, à une tension d'accélération de 120 kV et 200 kV au département de chimie de l'Université de Zululand en Afrique du Sud. Une goutte de suspension très diluée ($\approx 0,1$ mg/mL) contenant les nanoparticules ou les nanocomposites à caractériser est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone (EMS CF200-Cu). La grille est ensuite laissée à l'air libre pendant 5 minutes jusqu'à l'évaporation du solvant. Plusieurs clichés à différents grandissements ont été pris de façon systématique pour chaque échantillon et des histogrammes de distribution de taille ont été réalisés par mesure manuelle sur un lot de 200 nanoparticules en utilisant le logiciel ImageJ.

Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (SXDE)

La morphologie de surface a un effet important sur l'activité photocatalytique des catalyseurs à base de nanomatériaux, et les morphologies poreuses améliorent généralement l'efficacité de la dégradation des polluants organiques [79]. La technique de microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM « Scanning Electron Microscopy ») permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant les interactions électronsmatière. Elle est souvent utilisée pour déterminer la morphologie de surface d'un revêtement et/ou son épaisseur, ou pour déterminer la taille et la forme de nanomatériaux [197, 198]. Couplée à un détecteur de rayons X, elle permet aussi d'étudier la composition élémentaire en surface. Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes : la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique [197, 198]. Elles ont été effectuées en utilisant la microscopie électronique à balayage Quanta 650 FEG-FEI équipé d'un détecteur à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), d'un microscope électronique à balayage à canon de champ (FEGSEM) Zeiss Sigma VP-03-67, équipé d'un détecteur EDX Oxford instrument X-max 50 et d'un appareil Hitachi SEM S-3400 N type 121 II couplé à un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie ThermoScienctificUltra Dry (EDX). Elles ont été réalisées à l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine (France), au Département de Chimie de l'Université de Zululand en Afrique du Sud et au Centre de R&D, Systèmes d'énergie renouvelable de l'Université de Transilvania de Brasov en Roumanie.

Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique s'avère un outil d'analyse très utile dans l'étude à l'échelle nanoscopique de surface des films minces. Couplée à d'autres techniques d'analyse de surface, elle renseigne sur la microstructure d'un dépôt, comme la rugosité, l'homogénéité ou encore la forme des particules [199]. La topographie des films minces composites a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM, NT-MDT modèle BL222RNTE). Les analyses ont été réalisées à l'Université Transilvania de Brasov, Centre R&D, Systèmes d'énergie renouvelable et recyclage en Roumanie.

II.6.2 Spectroscopies optiques des nanomatériaux

Les spectroscopies optiques sont basées sur l'interaction de la lumière avec la matière en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie pour donner des informations sur un matériau. Les expériences d'absorption de la lumière visible et UV visent à révéler la structure électronique du matériau.

> Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible permet de déterminer l'énergie de l'espace de bande au sein des nanomatériaux. Le spectre UV-visible d'un échantillon est trouvé en exposant l'échantillon à la lumière ultraviolette d'une source lumineuse. Pour les échantillons de Cu_xS_y , PbS, ZnS, CdS, CuS-CdS et CuS-ZnS, les mesures d'absorption optique ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Ocean Insight FX-VIS-IRS-ES à température ambiante. Tandis que pour les films minces de Cu_xS -ZnO, les valeurs de bande interdite et d'énergie d'activation des films minces ont été estimées en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (Perkin Elmer Lambda 950) du Centre R&D, Systèmes d'énergie renouvelable et recyclage de l'Université Transilvania de Brasov en Roumanie.

II.7 Applications photocatalytiques des nanomatériaux

Afin de prouver l'activité photocatalytique des nanomatériaux dans le traitement des eaux usées, il est important de mettre en place un test fiable et efficace. Dans le cadre de ce travail de thèse, les propriétés photocatalytiques des nanomatériaux ont été réalisées sur la dégradation d'un polluant modèle le bleu de méthylène (BM) via un test en milieu aqueux présenté ci-dessous. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne en raison de sa stabilité moléculaire.

II.7.1 Applications photocatalytiques des nanoparticules de Cu_xS_y, PbS et des nanocomposites de Cu_xS_y-CdS et Cu_xS_y-ZnS

Les activités photocatalytiques des NPs de Cu₉S₅, PbS synthétisées dans OLA, HDA et DDA, les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS ont été évaluées sur la dégradation du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse sous irradiation ultraviolette. Une solution de concentration 10 ppm (5 mg) de MB est préparée dans une fiole jaugée de 500 mL en utilisant de l'eau distillée (Figure 25) [200]. Pour l'activité photocatalytique, une masse de 10 mg de catalyseur est dispersée dans un erlenmeyer contenant 50 mL de la solution du colorant BM (C₀= 10 ppm), le mélange est placé à l'abri de la lumière et sous agitation pendant 15 minutes afin d'établir l'équilibre d'adsorption-désorption des espèces sur la surface. Après cette étape, la solution est exposée à l'irradiation ultraviolette (λ = 368 nm) avec une valeur de radiation moyenne totale de 60 W/m² pendant 60, 90 minutes respectivement pour les NPs de PbS et de Cu₉S₅, les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS. Des aliquotes sont prélevés à des intervalles de temps de 15 min et centrifugés, le surnageant récupéré est analysé par le biais d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR. L'efficacité photocatalytique (η) est calculée en utilisant l'équation (5) suivante [196].

$$\eta = \frac{Ao - At}{Ao} \ge 100 \quad (Eq. 8)$$

où η est l'efficacité photocatalytique, A_o et A_t sont les valeurs d'absorbance, respectivement, à t = 0 min et t = 15, 30, 45, 60, 75 et 90 min d'irradiation et enregistrées à la longueur d'onde maximale du MB (λ = 663 nm) en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis-NIR.



Figure 25: Poudre (à gauche) et solution (à droite) de bleu de méthylène utilisée pour les propriétés photocatalytiques.

II.7.2 Applications photocatalytiques des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO

Les expériences de photodégradation des couches minces sont réalisées en utilisant le montage représenté à la figure 38. Avec pour caractéristiques : deux sources de rayonnement UV (UV-A, typiquement 340-400 nm, λ UV,max = 365 nm) et cinq sources de lumière VIS (TL-D Super 80 18W/865, typiquement 400-700 nm, λ VIS, max = 565 nm) et une valeur d'irradiation moyenne totale de 55W/m² (Figure 38a). La contribution des UV à l'éclairement énergétique total représente environ 5,5 % ; ce qui ressemble au profil d'un rayonnement solaire simulé à une valeur d'énergie beaucoup plus faible (Figure 38b) [196]. Une solution de bleu de méthylène 0,0125 mM (10 ppm) est préparée, comme recommandé par la norme ISO 10678 :2010 [201], en utilisant de l'eau ultra pure. Dans chaque expérience, un film mince composite est immergé dans 20 mL de solution de bleu de méthylène correspondant à une couche liquide de 2 cm d'épaisseur au-dessus de l'échantillon, permettant ainsi des pertes de rayonnement minimales. Avant l'irradiation, les échantillons sont maintenus pendant une heure dans l'obscurité pour établir l'équilibre adsorption-désorption. L'efficacité photocatalytique (η) est calculée à partir de l'absorbance initiale de la solution de colorant (A₀) et de l'absorbance après 1, 2, 4 et 6 heures (A₁), enregistrée à la longueur d'onde

maximale du bleu de méthylène ($\lambda = 663$ nm), à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (Perkin Elmer Lambda 950), selon l'équation de la section II.7.1.



Figure 26: Photoréacteur ((a) Vue de l'interieur (a) ; (b) Vue de l'exterieur).
CHAPITRE III : RESULTATS ET

DISCUSSION

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

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 Caractérisation des ligands thiosemicarbazones

Propriétés physiques et données analytiques des ligands thiosemicarbazones.

Trois ligands thiosemicarbazones : 2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine-1-carbothioamide $(L_1H),$ 2-(1-(thiophen-2-yl)ethylidene)hydrazine-1-carbothioamide (L_2H) 2et (phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide (L₃H) sont obtenus sous forme de poudre jaune, cristaux jaune clair et de cristaux jaune respectivement avec des rendements variant entre 75 - 95 %. Les points de fusion des ligands obtenus varient entre 146 - 187 °C et sont tous différents de ceux des précurseurs utilisés, cela confirme que les réactions de condensation ont eu lieu et que les produits formés sont stable à température ambiante. Le rapprochement entre les valeurs théoriques et expérimentales des données de l'analyse microélémentaire confirme la composition élémentaire en C, H, N et montre que le rapport stœchiométrique de synthèse des ligands thiosemicarbazones est de 1:1 [201, 202]. De plus, les ligands thiosemicarbazones sont solubles dans le diméthylsulfoxyde. L'ensemble des propriétés physiques et des données analytiques des ligands sont regroupées dans le Tableau VI.

Tableau VI: Propriétés physiques et données analytiques des ligands thiosemicarabazones L_1H , L_2H et L_3H .

Ligands Formules brutes proposée		Aspect	Point de fusion (°C)	Rende ment (%)	Analyse micro-élémentaire % Theo (% Exp)			
L ₁ H	$C_6H_7N_3S_2$	Poudre jaune	(182±2) °C	69	%C 38,69 (38,90)	%H 4,33 (3,81)	%N 22,56 (22,68)	
L_2H	$C_7H_9N_3S_2$	Cristaux jaune clair	(146±2) °C	95	41,97 (40,82)	5,03 (4,79)	20,58 (20,17)	
L ₃ H	$C_{10}H_{14}N_4S$	Poudre jaune	(187±2) °C	80	54.68 (54.03)	6.48 (6.36)	25.48 (25.20)	

Outre l'analyse microélémentaire et le point de fusion, les structures des ligands thiosemicarbazones ont été élucidées par la spectroscopie infrarouge, RMN-¹H, RMN-¹³C et la spectroscopie UV-visible.

> Spectres infrarouges des ligands thiosemicarbazones

Les bandes importantes des fréquences de vibration des ligands sont présentées dans le Tableau VII. Dans le spectre des ligands (Figure 26), la bande forte et large dans les plages 3372-3413 cm⁻¹ est attribuée à la fréquence de vibration du groupe -NH₂ tandis que la bande entre 3121 et 3157 cm⁻¹ est attribuable à la fréquence de vibration de N-H du groupe N-NH-N. La forte bande dans l'intervalle 1582-1594 cm⁻¹ est attribuée au groupe azométhine v(C=N) des ligands thiosemicarbazones. De même, la bande forte qui apparaît dans les spectres des ligands à 1040-1169 cm⁻¹ correspond au v(N-N) du groupe azide présent dans les thiosemicarbazones. La bande forte entre 808 et 835 cm⁻¹ correspond à la fréquence de vibration de la fonction thione v(C=S) présente dans les ligands [201, 202]. Il est important de noter que les ligands peuvent présenter une tautomérisation thione ou thiol. Ainsi, l'absence de la bande de vibration du groupement (S-H) autour de 2570 cm⁻¹ dans les spectres des ligands, indique que, les ligand sont sous la forme thione. De plus, la présence des bandes v(-NH) et v(NH₂) autour de 3121 – 3157 cm⁻¹ et 3233 – 3413 cm⁻¹ dans les spectres des ligands, indiquent qu'à l'état solide, le ligand reste sous la forme thione [203]. Ce qui a été confirmé par l'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN-¹H, RMN-¹³C).



Figure 25: Spectres infrarouge des ligands thiosemicarbazones L_1H et L_2H superposés.

Ligands	V (NH2)	v _(N-H)	V _(C=N)	V _(N-N)	$v_{(C=S)}$
L ₁ H	3410-3270	3125	1582	1044	835
L_2H	3410-3233	3157	1594	1040	830
L ₃ H	3413-3372	3121	1588	1169	808

Tableau VII: Données infrarouges des ligands thiosemicarbazones.

Spectres RMN-¹H et RMN-¹³C des ligands thiosemicarbazones

Les spectres RMN-¹H et RMN-¹³C (Figures 86, 87, 88, 89, 90 et 91 de l'annexe 2) des ligands synthétisés ont été enregistrés dans une solution de DMSO et les données spectrales sont répertoriées dans le Tableau VIII. Le spectre RMN-¹H présente des signaux entre 10,35 et 11,33 ppm attribués aux protons du groupe -CH=N-. Les signaux dans la gamme de 6,91 à 7,58 ppm sont attribués aux protons du cycle aromatique de la 2-(phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide (L₃H). Les pics singuliers autour de 3,39 et 3,42 ppm sont attribuable au proton du groupe -N=NH- des thiosemicarbazones synthétisées. Les pics à 8,30 ; 8,14 ; 9,13 et 8,05 ppm sont dus aux protons du groupe -NH₂. Les protons de la structure du cycle hétérocyclique (thiophène) sont observés dans l'intervalle de 7,19 à 8,17 ppm pour les ligands 2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine-1-carbothioamide (L₂H). De même, le proton du méthyle attaché au groupe azométhine du 2-acéthylthiophènethiosemicarbazone est observé autour de 2,33 ppm [201, 202].

Tous les ligands synthétisés sont de configuration E. Ceci est mis en évidence par la spectroscopie RMN-¹H du signal du groupe -NH- qui est comprise entre 9 et 12 ppm, par rapport à l'isomérie Z, dont le signal apparait dans l'intervalle 14 à 15 ppm. Ce qui est conforme à la littérature [204]. Dans tous les spectres RMN-¹H nous remarquons l'absence du signal du proton SH à 4 ppm ce qui confirme que, tous les ligands thiosemicarbazones sont sous la forme thione [205].

Les spectres de RMN-¹³C ont également permis d'étayer d'avantage l'interprétation structurale des ligands. Les principaux déplacements chimiques des différents carbones observés dans le Tableau VIII confirment le nombre d'atomes de carbone dans la structure moléculaire des ligands thiosemicarbazones. Tous les spectres présentent un signal entre 177,0 et 178,6 ppm attribuable à la fonction thionyle (-C=S) et un autre signal dans l'intervalle de 137,6 et 145,3 ppm pour la fonction imine (-C=N). Les données spectrales RMN-¹H et RMN-¹³C des ligands sont en accord avec les structures des ligands proposées [201, 202].

Tableau VIII: Données RMN-¹H et RMN-¹³C des déplacements chimiques dans les ligands thiosemicarbazones.

	2-(t) ylmethyle carboth	hiophen-2- ene)hydrazine-1- ioamide (L ₁ H)	2-(1-(yl)ethylide carboth	(thiophen-2- ene)hydrazine-1- ioamide (L ₂ H)	2-(phényl(pyridin-2- yl)méthylène)hydrazine-1- carbothioamide (L ₃ H)			
N°	¹³ C	¹ Η (δ, ppm)	¹³ C	¹ H (δ, ppm)	¹³ C (δ, ppm)	¹ H (δ, ppm)		
С	(δ, ppm)		(δ, ppm)					
1	128,80	7,65 (d, 1H, cycle	128,60	7,58 (s, 1H, cycle	39,76	3,34 (6H), 2.94 (6H)		
		thiophène)		thiophène)				
2	128,00	7,10 (d, 2H, cycle	127,70	7,08 (d, 2H, cycle	151,35	/		
		thiophène)		thiophène)				
3	130,60	7,45 (d, 1H, cycle	128,10	7,52 (d, 1H, cycle	111,70	6,67 (d, 2H, ph.)		
		thiophène)		thiophène)		_		
4	138,60	/	142,80	/	128,70	7,58 (d, 2H, ph.)		
5	137,60	8,20 (s, 1H, H-	144,80	/	121,30	/		
		C=N)						
6	177,50	/	14,70	2,30 (3H, s, CH ₃)	143,40	7,93(s, 1H, ph-		
						CH=N)		
7	/	/	178,60	/	176,99	/		

Spectres UV-Visibles des ligands thiosémicarbazones

Le but d'une telle opération consiste à étudier les différentes transitions possibles qui justifient la coloration prise par chaque ligand. Les spectres électroniques des ligands (Figures 27 et 95 de l'annexe 3) montrent deux bandes autour de 382 nm (26178 cm⁻¹) attribuées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ du groupement azométhine (-C=N) présent dans les ligands 2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine-1-carbothioamide (L₁H) et 2-(1-(thiophen-2-yl)ethylidene)hydrazine-1-carbothioamide (L₂H) [202]. L'épaulement autour de 410 nm (24390 cm⁻¹) dans la région visible pourrait être attribué à une bande de transfert de charge entre les fractions thiophène, thione et le groupe imine [206]. Le spectre du ligand 2-(phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide (L₃H) présente deux bandes autour de 354 nm (28248 cm⁻¹) et 400 nm (25000 cm⁻¹) et ont été attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe azométhine (-C=N) dans le ligand [178]. Dans le spectre UV-visible du ligand L₃H, les transitions et le transfert de charge interfèrent les uns avec les autres favorisant ainsi une transition dans la région visible autour de 400 nm [199].



Figure 27: Spectres UV-visibles des ligands L₁H et L₂H.

En résumé, l'ensemble des caractérisations effectuées sur les ligands thiosemicarbazones sont en accord avec les données de la littérature et confirment les structures des ligands thiosemicarbazones proposées.

III.1.2 Caractérisation des complexes de thiosémicarbazones de cuivre(II) et plomb(II) synthétisés avec L_1H et L_2H

Les complexes de cuivre(II) ($[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ (1), $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ (2))et $plomb(II)([Pb(L_1)_2] (3), [Cu(L_2)_2].H_2O (4))$ synthétisés par réaction entre L₁H ou L₂H avec les sels de Cu(II) ou de plomb(II) (CuCl₂.2H₂O et Pb(CH₃COO⁻)₂ dans un ratio 1 :2 (M :L) ont été obtenus avec des rendements variant entre 54,0 -71,1 %. L'analyse élémentaire montre que les valeurs expérimentales obtenues pour les pourcentages en atome de carbone, d'hydrogène et d'azote sont en accord avec les valeurs théoriquement établies. De plus, le rapprochement entre ces valeurs montre que, les rapports stœchiométriques des synthèses sont 1:2 (métal-ligand) pour les complexes de Cu(II) et Pb(II). Le point de fusion des complexes sont supérieurs à 300 °C (température limite du thermomètre utilisé) (Tableau IX) et différents de ceux des réactifs de départ, preuve qu'il y a eu réactions entre les précurseurs utilisés. Tous les composés sont colorés et se sont révélés relativement stables à l'air, solubles dans le DMSO mais insolubles dans l'eau distillée, le méthanol et l'éthanol. Les valeurs de conductance molaire des complexes de cuivre(II) (185 et 183 Ω^{-1} cm²mol⁻¹) enregistrées dans le DMSO comme solvant indiquent la nature électrolytique des deux complexes ainsi que, la présence d'anion à l'extérieure de la sphère de coordination [207, 208]. Par contre, les valeurs des conductances molaires des complexes de plomb(II) sont relativement faibles (11,1 et 23,0 Ω^{-1} cm² mol⁻¹), cela indique un caractère moléculaire (non électrolytique) des complexes synthétisés ainsi que l'absence d'anion à l'extérieure de la sphère de coordination [209]. Les données analytiques de ces complexes sont rassemblées dans le Tableau IX.

Ligand et Complexes	Formules brutes proposées	Aspect	Point de fusion (°C)	Rende ment (%)	Conductanc e molaire (ohm ⁻¹ cm ²	Analyse micro-élémentaire % Theo (% Exp)			
					mol ⁻¹)	%C	%Н	%N	
L_1H	L_1H $C_6H_7N_3S_2$		(182±2) °C	69	_	38,69 (38,90)	4,33 (3,81)	22,56 (22,68)	
L_2H	$C_7H_9N_3S_2$	Cristaux	(146±2) °C	95	_	41,97	5,03	20,58	
		jaune claire				(40,82)	(4,79)	(20,17)	
$[Cu(L_1H)_2]Cl_2$	$[Cu(C_{6}H_{7}N_{3}S_{2})_{2}]Cl_{2}$	Poudre jaune	>300 °C	71,3	185	28,54 (28,77)	2,79 (2,86)	16,64 (16,84)	
$[Cu(L_2H)_2].Cl_2H_2O$	$[Cu(C_7H_9N_3S_2)_2].Cl_2H_2O$	Poudre jaune	>300°C	59	183	30,51 (29,87)	3,66 (3,29)	15,25 (15,25)	
[Pb(L ₁) ₂]	$[Pb \ (C_6H_6N_3S_2)_2]$	Poudre vert pâle	>300°C	55	11.1	25,03 (24,69)	2,10 (1,80)	14,60 (14,25)	
[Pb(L ₂) ₂]. H ₂ O	$[Pb(C_7H_8N_3S_2)_2].H_2O$	Poudre	>300°C	54	23,0	27,04	2,92	13,52	
		Jaune				(27,28)	(2,68)	(13,32)	
		clair							

Tableau IX: Propriétés et données analytiques des ligands L_1H et L_2H et leurs complexes de Cuivre(II) et Plomb(II).

Spectres infrarouge des complexes de thiosémicarbazones de cuivre(II) et plomb(II) synthétisés avec L₁H et L₂H

Le mode de liaison des ligands dans chaque complexe de Cu(II) et de Pb(II) a été déterminé en comparant les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des ligands avec celui des complexes métalliques correspondants. Les spectres FTIR des ligands et leurs complexes de Cu(II) et de Pb(II) correspondants sont présentés à Figure 28 et à la Figure 92 de l'annexe 3. Les spectres FTIR des ligands libres ont montré une bande dans la gamme 1582-1595 cm⁻¹ attribuée à v(C=N). Dans les spectres des complexes de Cu(II), cette bande s'est déplacée vers des fréquences plus élevées d'environ 6-16 cm⁻¹ (1602-1608 cm⁻¹). Par contre dans les complexes de plomb(II), cette bande se déplace vers de très basses fréquences entre 20-38 cm⁻ ¹ (1556-1562 cm⁻¹), suggérant ainsi la coordination de l'azote du groupe azométhine à l'ion métallique. De plus, cette coordination est soutenue par l'apparition des bandes de vibrations métal-azote v(M-N) à environ 513-592 cm⁻¹. Dans les spectres FTIR des ligands, la bande v(S-H) qui apparaît habituellement autour de 2570 cm⁻¹ est absente alors que, les bandes de vibrations v(C=S) apparaissant dans la gamme 830 et 835 cm⁻¹ se sont déplacées vers des fréquences plus basses autour de 4-10 cm⁻¹ (820-831 cm⁻¹) dans les spectres des complexes de Cu(II). Ce déplacement est attribué aux modes de vibration d'étirement de la fonction thione v(C=S) et confirme la coordination de l'atome de soufre à l'ion métallique (M-S) [201-203]. Par contre, les fréquences de vibration de la liaison N-H apparaissant dans les spectres FTIR des ligands autour de 3133 cm⁻¹ et 3161 cm⁻¹ sont absentes dans les spectres FTIR des complexes de Pb(II) [209]. La présence d'une bande correspondant à la fréquence de vibration v(C-S) dans les spectres FTIR des complexes de plomb(II) autour de 859 cm⁻¹ et 882 cm⁻¹ suggère la formation de la liaison métal-soufre [209]. Leur présence indique que, la coordination s'est effectuée grâce à l'atome de soufre du groupement thiol déprotoné dans les complexes de Pb(II). Par ailleurs, les bandes de vibrations apparaissant entre 3304-3248 cm⁻¹ dans le spectre des complexes de Pb(II) et Cuivre(II) synthétisés avec le ligand 2-(1-(thiophen-2-yl)éthylidène)hydrazine-1-carbothioamide est attribuée à la molécule d'eau de cristallisation [211].

Fort de tout ce qui précède, on peut déduire des spectres infrarouges des ligands et de leurs complexes de Cu(II) correspondants que, les ligands ont complexé le métal sous une forme bidentée avec l'atome d'azote du groupe azométhine et l'atome de soufre de la fonction thione comme atomes donneurs. Par contre, dans les complexes de plomb(II) les ligands ont complexés sous forme déprotoné avec l'atome d'azote du groupement azométhine et l'atome

de soufre de la fonction thiol comme atomes donneurs. Le Tableau X suivant récapitule toutes les bandes significatives observées sur les spectres des ligands et des complexes.



Figure 28: Spectres infrarouges du ligand L_1H et leurs complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Pb(L_1)_2]$ superposés.

Composés	V _{NH2}	V _{C=N}	V _{C=S}	V _{C-S}	V _{N-N}	V _{0H} (H ₂ O)	V _{M-N}
C ₆ H ₇ N ₃ S ₂	3410-3270	1582	835	-	1044	-	-
$C_7H_9N_3S_2$	3410-3233	1594	830	-	1040	-	-
$[Cu(C_6H_7N_3S_2)_2]Cl_2$	3422-3235	1608	831	-	1034	-	555
$[Cu(C_7H_9N_3S_2)_2].Cl_2H_2O$	3415-3254	1602	820	-	1109	3248	513
$[Pb(C_{6}H_{6}N_{3}S_{2})_{2}]Cl_{2}$	3455-3338	1562	-	882	1076	-	592
$[Pb(C_7H_8N_3S_2)_2].H_2O$	3423-3306	1556	-	859	1034	3304	514

Tableau X: Bandes d'absorption infrarouge des composés.

Spectres UV-visibles des complexes de thiosémicarbazones de cuivre(II) synthétisés avec L₁H et L₂H

Les spectres UV-visible des complexes de cuivre(II) et de plomb(II) sont présentés aux Figures 93 et 94 de l'annexe 3 et les données spectrales sont répertoriées dans le Tableau XI. 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. En général, en raison de la distorsion de Jahn-Teller, les complexes de Cu(II) de géométrie plan carrée présentent une large bande d'absorption entre 600 et 700 nm [20]. Ceci est observé dans les spectres des complexes de [Cu(L₁H)]Cl₂ et [Cu(L₁H)]Cl₂.H₂O autour de 635 et 695 nm respectivement qui sont attribuées à la transition d-d. La bande d'absorption autour de 378 nm dans le complexe de [Cu(L1H)]Cl2 et l'épaulement observé à 485 nm dans le complexe de [Cu(L₁H)]Cl₂.H₂O pourraient être attribué à des transitions intra-ligand, au transfert de charge ligand-métal (TCLM), probablement dues au transfert d'électron de l'orbitale p remplie du soufre lié à l'orbitale d vacante du Cu(II). Ce qui confirme la coordination du ligand au métal via l'atome de soufre du groupe C=S. Les positions de ces bandes sont similaires à celles observées pour les complexes plans carrés de cuivre (II) [211]. Par contre, les spectres UV-Visible des complexes de plomb(II) montrent des bandes autour de 388 nm (25773 cm⁻¹) et 379 nm (26385 cm⁻¹) respectivement qui peuvent être attribuées au transfert de charge métal-ligand (TCML). Il a été rapporté qu'un métal est capable de former des liaisons $d\pi$ -p π avec les ligands. Comme le plomb(II) a des orbitales 5d vacantes, la liaison ligand-métal peut se faire par l'acceptation d'une paire d'électrons provenant des atomes donneurs tels que le soufre, l'azote et l'oxygène dans les ligands. La présence d'une bande dans les spectres électroniques des complexes de thiosemicarbazones de plomb(II) soutient en outre la liaison (S-M) du ligand à l'ion Pb^{2+} via l'atome de soufre. Les positions de ces bandes sont similaires à celles observées pour les complexes tétraédriques de plomb (II) [212]. Les principales bandes d'absorption sont résumées dans le Tableau XI.

Composés	Positions de bande	Assignations Géométries				
	(en nm et cm ⁻¹)					
$C_6H_7N_3S_2$	$382 \text{ nm} (26178 \text{ cm}^{-1})$	n→π*	-			
$C_7H_9N_3S_2$	$382 \text{ nm} (26178 \text{ cm}^{-1})$	n→π*	-			
$[Cu(L_1H)_2]Cl_2$	413 nm (24213 cm^{-1})	Transition d-d	plan carré			
[Cu(L ₂ H) ₂].Cl ₂ .H ₂ O	485 nm (20618 cm ⁻¹) 695 nm (14388 cm ⁻¹)	TCML Transition d-d	plan carré			
$[Pb(L_1)_2]$ $[Pb(L_2)_2].H_2O$	379 nm (26385 cm ⁻¹) 388 nm (25773 cm ⁻¹)	TCML TCML	Tétraédrique Tétraédrique			

Tableau XI: Assignations des spectres électroniques des complexes de cuivre(II) et de plomb(II).

Analyse Thermogravimétrique des complexes de thiosémicarbazones de cuivre(II) et de plomb(II) synthétisés avec L₁H et L₂H

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée afin d'étudier le comportement thermique des complexes. Les courbes ATG des complexes obtenues à une vitesse de chauffage 10 °C/min sous un débit de gaz N₂ de 10 mL/min dans la plage allant de 30 à 600 °C, sont présentées à la Figure 29 et 30. La courbe de décomposition thermique du complexe $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ présente deux étapes de décomposition. La première décomposition se produit dans la plage de température de 211-276 °C avec une perte de masse de 35,9 % (calculée théoriquement : 36,8 %), ce qui correspond à la disparition d'un fragment de la partie organique (L_1H) (étapes ii dans la Figure 29). La deuxième étape implique une perte de masse de 31,3 % (calculée théoriquement : 30,8 %) dans une plage de température de 276 à 525 °C, attribuée à la perte d'un autre fragment de la partie organique et de deux molécules d'ions chlorures (étape v dans la Figure 29) laissant des résidus de cuivre sulfure et de carbone (trouvée expérimentalement : 31,5 % ; calculée théoriquement : 32,4 %). La courbe de décomposition thermique du complexe [Cu(L₂H)₂]Cl₂.H₂O montre par contre, trois étapes de décomposition. La première étape entre 50 °C et 144 °C correspond à la perte de la molécule d'eau de cristallisation (trouvée expérimentalement : 3,3 % ; calculée théoriquement : 3,2 %) (Étape i dans la Figure 29). La deuxième étape de décomposition entre 178 °C et 284 °C correspond à la disparition d'un fragment de la partie organique (L_2H) et de deux ions chlorures (trouvée expérimentalement: 41,6 % ; calculée théoriquement: 42,5 %) (Étape iii dans la Figure 29), tandis que la troisième étape de décomposition, qui se produit entre 305 °C et 530 °C (trouvée expérimentalement: 21,03 % ; calculée théoriquement: 20,2 %), correspond à la perte d'une autre partie organique du ligand dans le complexe (étape iv dans la Figure 29). Les résidus de 34,07 % (calculée théoriquement : 34,1 %) ont été attribués au mélange de cuivre sulfure et de carbone [28].

La courbe de décomposition thermique du complexe $[Pb(L_1)_2]$ (Figure 30) montre deux étapes de décomposition. La première étape observée entre 190 °C et 390 °C avec une perte de masse de 31,9 % (calculée théoriquement : 32,1 %) correspond à la disparition de la partie organique du ligand (L₁) dans le complexe, tandis que la seconde étape se produit entre 390 °C et 540 °C (Trouvée expérimentalement: 16,4 % ; calculée théoriquement: 14,1 %) correspond à la perte d'une autre partie organique du ligand dans le complexe. Le résidu final de 51,7 % (calculée théoriquement : 53,8 %) correspond à un mélange de PbS et de carbone [213]. La courbe ATG du complexe [Pb(L₁)₂].H₂O (Figure 30) montrent trois étapes de décomposition. La première étape entre 90 °C et 120 °C correspond à la perte de la molécule d'eau de cristallisation (trouvée expérimentalement : 2,9 % ; calculée théoriquement : 2,9 %). La deuxième étape entre 210 °C et 380 °C correspondant à la perte d'un fragment de la partie organique du ligand (L₂) dans le complexe (trouvée expérimentalement : 32,1 % ; calculée théoriquement : 31,4 %), tandis que la troisième étape de décomposition entre 390 °C et 540 °C (trouvée expérimentalement : 16,5 % ; calculée théoriquement : 15,8%) est attribuée à la perte d'un autre fragment de la partie du ligand (L₂) dans le complexe. Le résidu final (Trouvée expérimentalement : 49,9 % ; calculée théoriquement : 48,5 %) correspond à un mélange de PbS et de carbone [213]. Ces résultats montrent que, les complexes de thiosemicarbazones de cuivre(II) et plomb(II) peuvent être également utilisés comme des bons précurseurs à source unique pour la préparation des nanomatériaux de Cu_xS_y et de PbS.



Figure 29: Courbe d'analyse thermogravimétrique des complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O.$



Figure 30: Courbes d'analyse thermogravimétrique des complexes de $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_1)_2]$.H₂O.

En résumé, les complexes métalliques de Cu(II) et Pb(II) synthétisés ont été obtenus sous forme de poudre, et non de monocristaux ; par conséquent, la structure exacte des complexes métalliques obtenus ne peut être entièrement caractérisée par des études aux rayons X. Néanmoins, plusieurs analyses telles que : l'analyse micro-élémentaire, la spectroscopie FTIR et UV-Visible, la conductivité molaire ainsi que l'analyse thermographique ont été réalisées afin d'élucider leurs structures. Les données de l'analyse micro-élémentaire montrent une bonne harmonie entre les valeurs trouvées et calculées correspondant au rapport stœchiométrique 1 :2 Métal : Ligand. Une étude comparative entre les bandes de vibration des groupements principaux dans le spectre FTIR des complexes et celui des ligands permettent de constater qu'il s'agit des complexes de Cu(II) dans lequel l'ion cuivre(II) est lié à l'atome d'azote du groupement imine (-C=N) et à l'atome de soufre du groupement thione (-C=S). Par contre, dans les complexes de plomb(II) les atomes liés à l'ion métallique (Pb²⁺) sont l'atome de soufre de la fonction thiol déprotonnée pour assurer l'électroneutralité et l'atome d'azote de la fonction imine (-C=N). Par ailleurs, l'analyse UV-visible a confirmé la géométrie plan carrée des complexes de Cu(II) et tétraédrique pour les complexes de plomb(II). Les valeurs des conductances molaires ont mis en évidence la nature électrolytique des complexes de cuivre(II) et non électrolytique des complexes de plomb(II). Au regard de ces différentes analyses et des données de la littérature, les structures des complexes de thiosémicarbazones de cuivre(II) et de plomb(II) de la Figure 31 ont été proposées.



Figure 31: Structures proposées des complexes de thiosémicarbazones de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$, $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$, $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_1)_2].H_2O$ respectivement.

III.1.3 Synthèse et caractérisation des complexes de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) avec le ligand 2-(phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide (L₃H)

Les complexes de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) préparés avec des rendements compris entre 54 et 65 % sont stables à température ambiante, non hygroscopiques et insolubles dans la plupart des solvants organiques, mais complètement solubles dans le diméthylsulfoxyde. Le point de fusion des complexes est différent de celui du ligand, ce qui prouve que de nouveaux composés ce sont formés. Les résultats de l'analyse micro-élémentaire montrent une bonne concordance entre les valeurs théoriques et celles expérimentales. Ce qui est en accord avec les structures des complexes proposées. Le rapprochement entre ces valeurs ont confirmé la composition en C, H, N des complexes de cuivre(II) et de Zn(II) dans un rapport métal : ligand de 1:1, tandis que le complexe de cadmium(II) a été formé dans un rapport molaire 1:2.

Les faibles valeurs de conductivité molaire des complexes de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) ont révélé qu'ils sont de nature non électrolytique (moléculaire) [202]. Les propriétés physiques et les données analytiques de ces complexes sont rassemblées dans le Tableau XII.

Ligand et Complexes	Formules brutes proposées Aspect Point fusio (°C	Point de fusion (°C)	Rende ment (%)	Conductance molaire (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Analy %	Analyse micro-élémentaire % Theo (% Exp)		
						%C	%H	%N
L_3H	$C_{10}H_{14}N_4S$	Cristaux jaune	(187 ±2)°C	80	—	54,68 (54,03)	6,48 (6,36)	25,48 (25,20)
[Cu(L ₃ H)Cl ₂]	$[Cu(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2]$	Poudre Jaune	>300 °C	60	23,0	33,67 (33,57)	3,96 (4.15)	15,70 (15,88)
[Zn(L ₃ H)Cl ₂]	$[Zn(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2]$	claire Cristaux iaune	>300 °C	65	15,1	(33,50 (33,85)	3,94 (4,21)	(15,60) (15,62 (15,98)
$[Cd(L_3H)_2Cl_2]$	$[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$	Cristaux	>300 °C	54	26,0	37,23	4,11	18,28
		jaune				(38,28)	(4,19)	(17,54)

Tableau XII: Propriétés physiques et données analytiques du ligand L₃H et ses complexes de Cu(II), Zn(II) et Cd(II).

Spectres infrarouge des complexes de [Cu(L₃H)Cl₂], [Zn(L₃H)Cl₂] et [Cd(L₃H)₂Cl₂]

Le spectre infrarouge du ligand comparé à celui des complexes métalliques est représenté à la Figure 32. La forte bande à 1586 cm⁻¹ attribuée au groupe azométhine v(C=N) dans le ligand libre a été déplacée à 1580-1593 cm⁻¹ dans les spectres des complexes de Cu(II) et de Zn(II) et indique la coordination du ligand par l'atome d'azote du groupe imine [201, 203]. La bande à 1171 cm⁻¹ attribuée au groupe v(N-N) dans le ligand, s'est déplacée à 1157-1178 cm⁻¹ dans les spectres des complexes de cuivre(II) et de zinc(II), indiquant ainsi la coordination de l'atome d'azote du groupe azide du ligand avec l'ion métallique. Ceci est confirmé par l'apparition de deux nouvelles bandes à 586-592 cm⁻¹, attribuées à la fréquence de vibration de la liaison (M-N). De même, la bande à 803 cm⁻¹ dans le spectre du ligand attribuable à la fréquence de vibration de la fonction thione v(C=S) dans le ligand s'est déplacée à 798-817 cm⁻¹ dans les spectres des complexes. Ainsi, cela indique l'implication de l'atome de soufre du ligand thiosemicarbazone dans la coordination avec l'ion métallique [201-203, 208]. Le Tableau VIII suivant récapitule toutes les bandes significatives observées sur les spectres des ligands et des complexes.



Figure 32: Spectres infrarouges du ligand L_3H et leurs complexes de $[Cu(L_3H)Cl_2]$ et $[Zn(L_3H)Cl_2]$ superposés.

Composés	V _{NH2}	$\mathbf{V}_{\mathrm{C=N}}$	$V_{C=S}$	V_{N-N}	V _{N-Н}	V _{M-N}
C ₁₀ H ₁₄ N ₄ S	3413-3378	1586	804	1171	3126	-
$[Cu(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2]$	3419-3241	1580	810	1178	3134	592
$[Zn(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2]$	3357-3221	1578	817	1157	3164	586
$[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$	3418-3288	1586	798	1185	3166	-

Tableau VIII: Bandes d'absorption infrarouge des composés (cm⁻¹).

➢ Spectres UV-visibles des complexes de [Cu(L₃H)Cl₂], [Zn(L₃H)Cl₂] et [Cd(L₃H)₂Cl₂]

Les spectres UV-visible (Figure 95 de l'annexe 3) des complexes de Zn(II) et Cd(II) en comparaison avec celui du ligand montrent des bandes autour de 392 nm (25510 cm⁻¹) et 394 nm (25381 cm⁻¹) respectivement qui peuvent être attribuées au transfert de charge ligand-métal (TCML), en raison du fait qu'aucune transition d-d n'est attendue pour les complexes d¹⁰ de Zn(II) et Cd(II) [195]. En revanche, le complexe de Cu(II) montre une bande autour de 423 nm (23640 cm⁻¹) dans le visible. Cette bande peut être attribuée aux transitions d-d dans le complexe de Cu(II) et de géométrie plan carrée autour du Cu(II) [202]. Les principales bandes d'absorption sont résumées dans le Tableau XIV.

Tableau XIV: Assignations des spectres électroniques des complexes de $[Cu(L_3H)Cl_2]$, $[Zn(L_3H)Cl_2]$ et $[Cd(L_3H)_2Cl_2]$

Composés	Positions de bande (en nm et cm ⁻¹)	Assignements	Géométries
$C_{10}H_{14}N_4S$	354 nm (28248 cm ⁻¹)	$n \rightarrow \pi^*$	-
[Cu(C ₁₀ H ₁₄ N ₄ S)Cl ₂]	423 nm (23640 cm ⁻¹)	Transitions d-d	Plan carrée
$\begin{split} & [Zn(C_{10}H_{14}N_4S)Cl_2] \\ & [Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2] \end{split}$	392 nm (25510 cm ⁻¹)	TCML	Tétraédrique
	394 nm (25381 cm ⁻¹)	TCML	Tétraédrique

Analyse Thermogravimétrique des complexes de [Cu(L₃H)Cl₂], [Zn(L₃H)Cl₂] et [Cd(L₃H)₂Cl₂]

Les courbes ATG des complexes de [Cu(L₃H)Cl₂], [Zn(L₃H)Cl₂] et de [Cd(L₃H)₂Cl₂] obtenus à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous un débit de gaz N2 de 10 mL/min entre 30 et 1000 °C sous atmosphère d'azote sont présentés dans la Figure 33. La courbe de décomposition thermique du complexe de cuivre (II) montre une étape de décomposition (Figure 33(1)) qui se produit dans la plage de température de 211-800 °C correspondant à la perte de deux ions chlorures et à la fraction organique du ligand (Trouvée expérimentalement : 68,60 % ; calculée théoriquement : 69,88 %). Le résidu final correspond au mélange de cuivre sulfure et de carbone (Trouvée expérimentalement : 31,40 % ; Calculée théoriquement : 30,12 %). La courbe de décomposition thermique du complexe de Zinc(II) a également montré une étape de décomposition (Figure 33(2)) dans la plage de température de 185 °C et 850 °C correspond à la perte de deux ions chlorures et d'une molécule de ligand L₃H (trouvée expérimentalement: 58, 86 % ; calculée théoriquement: 59,60 %) laissant un mélange de résidu final de zinc sulfure et carbone (trouvée expérimentalement: 41,14 % ; calculée théoriquement : 40,40 %). La courbe ATG du complexe de $[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$ présente étape de décomposition (Figure 33(3)) entre 203 et 975 °C correspond à la perte de deux ions Chlorures, d'une molécule de ligand L₃H et du fragment organique de C₄H₁₄N₄ (Trouvée expérimentalement : 65,20 % ; Calculée théoriquement : 65,40 %). Le résidu final correspond au mélange de sulfure de cadmium et de carbone (Trouvée expérimentalement : 34,80 % ; Calculée théoriquement : 34,60 %) [214]. Ces résultats montrent que, ces complexes peuvent être utilisés comme des bons précurseurs à source unique pour la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures (MS).



Figure 33: Courbes d'analyse thermogravimétrique des complexes de (1) $[Cu(L_3H)Cl_2]$, (2) $[Zn(L_3H)Cl_2]$ et (3) $[Cd(L_3H)_2Cl_2]$.

Structure cristalline du complexe de [Cd(C₁₀H₁₄N₄S)₂Cl₂]

Les données cristallographiques pour le complexe [Cd(C10H14N4S)2Cl2] et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont présentées dans le Tableau XV et le Tableau XVI qui regroupent les distances et les angles interatomiques et la structure cristalline est présentée à la Figure 34. Les résultats montrent que, le cation Cd^{2+} est lié de façon tétraédrique à deux atomes de chlores et à l'atome de soufre de la fonction thione de deux ligands indépendants de 2-(phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide, car certains angles de liaison autour du Cadmium (Cl1-Cd01-S005 et Cl00-Cd01-S004) sont compris entre 108,08° et 109,83° [215]. Le complexe [Cd($C_{10}H_{14}N_4S_{2}Cl_2$] cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe espace $P2_1/c(14)$ et un nombre de motifs par maille Z= 4. Les distances des liaisons Cd-S de 2,5451(7) Å et 2.5187(8) Å de la fonction thione du ligand 2-(phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide ont été observées et sont légèrement plus courtes que les valeurs trouvées dans les complexes de cadmium (II) rapportés dans la littérature avec des distances Cd-S entre 2,596(3) Å et 2,601(3) Å) [216]. Cette différence observée pourrait être attribuée à la nature des différents groupes donneurs de soufre dans les ligands [216, 217].

Données cristallines	$[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$
Formule chimique	$C_{20}H_{30}CdCl_2N_8S_2$
Masse molaire (g mol/L)	627,93
Système cristallin, groupe spatial	Monoclinique
Température (K)	$P2_1/c$
Paramètre des cellules	a=11,4321(10) Å b=16,9932(14) Å
	c=14,3072(12) Å β=96,770(2) °
Ratio de cellules	a/b=0,6727 b/c=1,1877 c/a=1,2515
$V(A^3)$	2760,05(40) Å3
Z	4
Type de radiation	MoKα(λ = 0,71073 Å)
Calcule de la densité	$1,51102 \text{ g/cm}^3$
Taille du cristal (mm)	0,10 imes 0,06 imes 0,04
Collecte des données	1,794–33,853
Plage d'indices	-17 <h<17, -26<k<26,-22<l<22<="" th=""></h<17,>
μ	$1,160 \text{ mm}^{-1}$
Réflexion recueillie	7296
Nombre de mesures,	3378 [Rint = 0,0551 ; Rsigma =
indépendantes et observés	0,0235]
[I > 2r(I)] réflexions	R1 = 0,0328; w $R2 = 0,0762$
Données/contraintes/paramètres	3378/0/302
Bon ajustement sur F2	1,092
Indices R (toutes les données)	R1 = 0,0457; w $R2 = 0,0842$
Plus grand pic diff./trou /eÅ ⁻³	0,97 / - 0,37

Tableau XV: Données cristallines et affinement de la structure du complexe de

 $[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2].$

Tableau	XVI:	Longueur	de	liaison	sélectionnée	(A°)	et	angles	de	liaison	(°)	du
complexe	e de [Co	$d(C_{10}H_{14}N_4)$	S) ₂ (Cl_2].								

Distances de liaison (A°)	Angles de liaison (°)	Distances de liaison (A°)	Angles de liaison (°)	Distances de liaison (A°)	Angles de liaison (°)
Cd01-Cl00	2,4692(7)	Cl00-Cd01-S004	109.04(2)	C11-Cd01-S004	112.46(3)
Cd01-Cl1	2.4401(7)	C100-Cd01-S005	119.13(3)	Cl1-Cd01-S005	108.15(3)
Cd01-S004	2,5451(7)	Cl1-Cd01-Cl00	107.13(3)	C00D-S004-Cd01	108.62(9)
Cd01-S005	2,5187(8)	S005-Cd01-S004	100.99(3)	C00M-S005-Cd01	109.05(10)



Figure 34: Vue en perspective et numérotation des atomes pour complexe de $[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2].$

La Figure 35 met en évidence la liaison hydrogène intramoléculaire (représentée par des points rouges) dans la molécule entre l'azote (N) de l'imine et l'hydrogène (H) de l'amine par exemple le N006....H00A...N008 et N007....H00C...N009 formant un triangle, comme indiqué sur la figure 48. Les distances de liaison entre N006 et H00A, H00A et N008, N007 et H00C, H00C et N009 sont respectivement de 2,240 Å, 2,395 Å, 2,419 Å et 2,289 Å. La configuration de ce complexe est stabilisée par la présence de ces liaisons hydrogènes. Dans la structure cristalline les molécules s'empilent grâce aux liaisons par pont hydrogène intermoléculaires entre deux molécules de deux chaînes qui sont parallèles entre elles (Figure 36). Leur stabilité est assurée grâce à une série de deux liaisons par pont hydrogène impliquant les ions chlorures et un atome d'hydrogène d'une molécule de ligand thiosemicarbazone. Ces liaisons sont représentées sur la Figure 36. Les atomes d'azote (N) de l'imine sont tous accepteurs pour la liaison hydrogène intramoléculaire. Par contre, un atome de chlore est accepteur pour la liaison intermoléculaire. Les forces intermoléculaires présentes dans le composé sont responsables de leur disposition comme le montre la Figure 37.



Figure 35: Vue du complexe de $C_{20}H_{28}CdCl_2N_8S_2$, mettant en évidence les liaisons hydrogènes intramoléculaires (représentée par des points rouges). La distance est exprimée en Å.



Figure 36: Vue du complexe de $C_{20}H_{28}CdCl_2N_8S_2$, mettant en évidence les liaisons hydrogènes intermoléculaires (représentée par des points rouges) le long de l'axe a.



Figure 37: Vue de l'empilement macromoléculaire du complexe de $C_{20}H_{28}CdCl_2N_8S_2$ vue le long de l'axe a, b et c.

En accord avec l'analyse micro-élémentaire qui a montré une bonne concordance entre les valeurs calculées et celles correspondantes aux structures proposées. L'étude des spectres infrarouges a montré que, le ligand 2-(phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide s'est lié à l'ion métallique par l'intermédiaire de l'atome de soufre de la fonction thione (-C=S) et l'atome d'azote de la fonction imine (-C=N) dans les complexes de Cu(II) et Zn(II). Par contre, dans le complexe de Cd(II) en plus des atomes de chlores lié à l'ion métallique, seul l'atome de soufre de la fonction thione (-C=S) du ligand 2-(phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide s'est coordonné à l'ion métallique. La spectroscopie

UV-visible quant à elle indique un environnement tétraédrique autour des complexes de $[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$ et $[Zn(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$ mais un environnement plan carré autour de l'ion Cu^{2+} . Les faibles valeurs de conductances molaires des complexes ont mis en évidence la nature moléculaire des complexes. La structure du complexe de $[Cd(C_{10}H_{14}N_4S)_2Cl_2]$ a également été confirmée par la diffraction des rayons X sur monocristal. À partir des diverses données discutées et de la littérature, les structures présentées à la Figure 38 ont été proposées et sont différentes de celles déjà rapportées par Harness et al, sur la synthèse des complexes de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) en utilisant le ligand p-diméthylaminobenzaldéhyde thiosemicarbazone [202].



Figure 38: Structures proposées des complexes de [Cu(L₃H)Cl₂] et [Zn(L₃H)Cl₂].

III.2. Caractérisation des nanoparticules de cuivre sulfure

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la nature de l'agent stabilisant, le type de précurseurs et la température de réaction, sur la forme et la phase cristalline, les propriétés optiques et photocatalytiques des NPs de cuivre sulfure synthétisées en conservant les autres paramètres constants. Les NPs de cuivre sulfure synthétisées dans le cadre de ce travail ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisation structurales, morphologiques et optiques.

III.2.1 Caractérisation Structurale des NPs de Cu₉S₅ obtenues à 190 °C et 230 °C par la DRX sur poudre

L'étude de diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée pour identifier la pureté et la phase cristalline dominante dans les nanoparticules. Les diffractogrammes des rayons X sur poudre (p-XRD) des NPs de cuivre sulfure synthétisées à l'aide des complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ dans l'OLA (C₁₈), l'HDA (C₁₆) et DDA (C₁₂) comme agent stabilisant à 190 °C et 230 °C sont présentés aux Figures 39 et 40. Lorsque le complexe

de [Cu(L₁H)₂]Cl₂ est utilisé comme précurseur dans l'OLA, le HDA et le DDA à 190 °C, les diffractogrammes de rayons x sur poudre (Figure 39 (a-c)) montrent des plans de diffractions (0 0 15), (1 0 7), (1 0 10), (0 1 20) et (1 1 15). Ces plans de diffractions sont indexés à la phase digénite rhomboédrique pure Cu_9S_5 de groupe espace R-3m. De plus, le diffractogramme des NPs de cuivre sulfure synthétisées avec OLA comme agent stabilisant montre des pics supplémentaires (notés *, Figure 39(a)) attribuables à la phase roxbyite Cu₇S₄, (JCPDS : 023-0958). La phase cristalline des particules de cuivre sulfure n'a pas été influencée par la modification de la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant. L'effet de la nature de l'agent stabilisant et du type de précurseur a été étudié sur la phase cristalline des NPs de Cu₉S₅. Dans ce cas, le complexe de [Cu(L₁H)₂]Cl₂ est remplacé par le complexe de [Cu(L₂H)₂]Cl₂.H₂O dans les mêmes conditions de réaction. Les résultats montrent que, la phase digénite rhomboédrique Cu₉S₅ avec le groupe d'espace R-3m a également été observée avec les trois agents stabilisants (OLA, HDA et DDA), sans aucune autre phase présente, ce qui confirme la pureté de phase des NPs de Cu₉S₅ (Figure 39 (a-c)). Ces résultats sont en accord avec les données rapportées pour les nanostructures de cuivre sulfure synthétisées en utilisant les complexes de pipéridine dithiocarbamate de cuivre(II) comme précurseur à source unique [162]. Les données de diffraction des rayons X sur poudre (p-XRD) des nanoparticules obtenues montrent que, la variation des paramètres de réaction (l'agent stabilisant et le type de précurseur) n'a aucune influence sur les phases des nanoparticules de cuivre sulfure obtenues.

Après avoir compris l'effet des différents paramètres de réaction sur la phase cristalline des nanoparticules de cuivre sulfure synthétisées à 190 °C, le travail s'est étendu en variant la température de réaction. La température est l'un des principaux facteurs qui contribuent de manière significative dans le contrôle de la taille, la forme et la phase des nanoparticules [98, 99]. La température de réaction a été variée dans ce travail afin d'étudier son effet sur la phase cristalline car il a été démontré que, la cristallinité a un impact sur les propriétés optiques et photocatalytiques des NPs. Des NPs de cuivre sulfure cristallines ont également été obtenues lorsque la température de réaction a été augmentée à 230 °C en utilisant les complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ comme précurseurs ainsi que tous les agents stabilisants (Figure 40). La phase rhomboédrique (Cu₉S₅, digénite) a également été obtenue avec les plans de diffraction (0 0 15), (1 0 7), (1 0 10), (0 1 20), et (1 1 15) (JCPDS : 047-1748). Ces résultats montrent que la variation de la température de réaction n'a aucune influence sur la phase cristalline des NPs de Cu₉S₅. Cependant, on a également remarqué que l'intensité des pics

diminue avec l'augmentation de la température de réaction, comme l'indique la Figure 40. Ce changement observé est conforme avec le changement de leurs morphologies.



Figure 39: Diffractogammes des NPs de Cu₉S₅ préparées dans (a) OLA, (b) HDA, (c) DDA à 190 °C en utilisant (I) $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$.



Figure 40: Diffractogrammes des NPs de Cu₉S₅ préparées dans (a) OLA, (b) HDA et (c) DDA en utilisant (I) $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et (II) $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$.

III.2.2 Composition élémentaire des Nanoparticules Cu_xS_y obtenues à 190 °C et 230 °C par la SXDE

Des analyses SXDE ont été réalisées pour confirmer la composition élémentaire des NPs de Cu_9S_5 synthétisées à 190 °C, 230 °C et les résultats sont présentés aux Figures 41, 42, Tableau XVII et les Figures 96, 97 de l'annexe 4. Les spectres SXDE montre la présence des éléments

Cu et S, ainsi que d'autres éléments constitutifs tels que : C et O, lorsque les complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ ont été utilisés comme précurseurs à 190 °C (Figure 41). La présence du pic de carbone est attribuée aux carbones des agents stabilisants OLA, HDA et DDA ainsi qu'au porte échantillon utilisé pour les analyses SXDE. La présence des éléments Cu et S indique la formation de NPs de cuivre sulfure. Les rapports Cu/S correspondent approximativement aux compositions attendues, avec une stœchiométrie légèrement riche en cuivre dans les NPs d'OLA@Cu₉S₅ et HDA@Cu₉S₅ utilisant le complexe de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ comme précurseur. Le pourcentage élevé de Cu pourrait être attribué à l'absorption excessive d'ion cuivre à la surface des NPs. Des résultats similaires ont été obtenus récemment par Murendeni et al [162]. Les spectres SXDE des NPs de DDA@Cu₉S₅ à 190 °C ont confirmé le rapport molaire Cu/S de 1,83:1, ce qui correspond au rapport stœchiométrique de la phase digénite. Ces résultats montrent que, la nature de l'agent stabilisant à un effet sur la composition élémentaire des nanoparticules de cuivre sulfure.

Une tendance similaire est observée pour les NPs d'OLA@Cu₉S₅ lorsque le complexe de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ est utilisé comme précurseur. Les résultats montrent des rapports molaires Cu/S riches en soufre et déficients en cuivre. Ce qui indique des compositions non stœchiométriques dans les structures des échantillons des NPs de HDA@Cu₉S₅ et DDA@Cu₉S₅. La présence de l'oxygène dans les spectres SXDE des NPs de Cu₉S₅ préparées dans HDA et DDA à 190 °C pourrait être due à l'absorption de l'oxygène de l'air pendant la préparation des échantillons pour l'analyse. La légère différence observée dans la composition élémentaire des nanoparticules lorsque le complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ a été remplacé par le complexe de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ pourrait être le résultat de la différence de composition chimique de chaque précurseur utilisé.

L'effet de la température de réaction (C'est-à-dire en augmentant la température de 190 °C à 230 °C) sur la composition élémentaire des NPs de cuivre sulfure synthétisées en utilisant les complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ a été également étudiée. Les résultats sont similaires à ceux obtenus à 190 °C (Figure 42, Tableau XVII). Une tendance générale est observée lorsqu'on diminu la chaîne carbonée de l'agent stabilisant de l'amine primaire (OLA-DDA), C₁₈-C₁₂, en conservant ou en faisant varier la nature du précurseur ; Ce qui entraîne une modification de la composition (rapport Cu/S) dans les NPs de cuivre sulfure. De plus, les résultats révèlent que le rapport stœchiométrique en Cu/S dans les NPs de cuivre sulfure sulfure synthétisées à 190 °C sont légèrement différents des celles obtenues à 230 °C, ce qui suggèrent

que la variation de la température de réaction à une influence sur la composition élémentaire des NPs de cuivre sulfure.



Figure 41: Spectres SXDE des NPs de Cu₉S₅ préparées dans (a) OLA, (b) HDA et (c) DDA à 190 °C en utilisant $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ comme précurseur.



Figure 42: Spectres SXDE des NPs de Cu_9S_5 préparées dans (a) OLA, (b) HDA et (c) DDA à 230 °C en utilisant [$Cu(L_1H)_2$] Cl_2 comme précurseur.

Tableau XVII: Analyse SXDE des NPs d'OLA@Cu₉S₅, HDA@Cu₉S₅ et DDA@Cu₉S₅ obtenues à 190 °C et 230 °C en utilisant $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]CL_2.H_2O.$

Complexe de [Cu(L ₁ H) ₂]Cl ₂ et [Cu(L ₂ H) ₂]Cl ₂ .H ₂ O comme précurseurs à 190 °C											
OLA ₁ @Cu	₉ S ₅	HDA ₁ @Cu ₉ S ₅		DDA ₁ @Cu ₉ S ₅		OLA ₂ @Cu ₉ S ₅		HDA ₂ @Cu ₉ S ₅		DDA ₂ @Cu ₉ S ₅	
Eléments	% en	Eléments	% en	Eléments	% en	Eléments	% en	Eléments	% en	Eléments	% en
	masse		masse		masse		masse		masse		masse
Cu	49,50	Cu	61,06	Cu	46,47	Cu	27,77	Cu	31,67	Cu	31,07
S	25,44	S	27,0	S	25,33	S	13,90	S	18,50	S	17,66
0	4,92	0	/	0	6,61	0	7,90	0	19,52	0	19,22
С	20,14	С	11,94	С	21,5	С	50,43	С	30,31	С	32,05
Cu/S	1,94 :1	Cu/S	2,26 :1	Cu/S	1,83 :1	Cu/S	1,99 :1	Cu/S	1,71 :1	Cu/S	1,76 :1
Complexe de [Cu(L ₁ H) ₂]Cl ₂ et [Cu(L ₂ H) ₂]Cl ₂ .H ₂ O comme précurseurs à 230 °C											
OLA ₁ @Cu ₉ S ₅		HDA ₁ @Cu ₉ S ₅		DDA ₁ @Cu ₉ S ₅		OLA ₂ @Cu ₉ S ₅		HDA ₂ @Cu ₉ S ₅		DDA ₂ @Cu ₉ S ₅	
Eléments	% en	Eléments	% en	Eléments	% en	Eléments	% en	Eléments	% en	Eléments	% en
	masse		masse		masse		masse		masse		masse
Cu	59,86	Cu	60,53	Cu	61,56	Cu	58,81	Cu	59,57	Cu	56,54
S	31,94	S	33,27	S	32,78	S	31,97	S	33,32	S	29,56
0	8,20	0	6,20	0	5,66	0	9,22	0	7,11	0	13,90
С	59,86	С	/	С	/	С	/	С	/	С	/
Cu/S	1,87 :1	Cu/S	1,81 :1	Cu/S	1,87 :1	Cu/S	1,84 :1	Cu/S	1,80 :1	Cu/S	1,91 :1

III.2.3 Caractérisation de la morphologie des Nanoparticules Cu₉S₅ obtenues à 190°C et 230 °C par la MET

La fabrication des nanoparticules de forme contrôlée et leur auto-assemblage dans des matériaux constituent toujours un défi pour de nombreux chimistes et spécialistes des matériaux. La morphologie des nanomatériaux joue un rôle important dans la détermination des propriétés qui conviennent à des applications spécifiques. Des facteurs tels que le type de précurseur, la température de réaction ainsi que la nature de l'agent stabilisant sont des paramètres critiques qui influencent la taille et la morphologie des nanoparticules [98, 99].

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour déterminer la forme et la distribution de taille des nanoparticules de Cu₉S₅ obtenues à 190 °C, 230 °C, et les résultats sont donnés aux Figures 43 et 44. L'oléylamine (OLA) a un double rôle : elle est un solvant de coordination efficace, et elle est également connue pour aider à la décomposition du précurseur. Lorsque complexe de [Cu(L1H)2]Cl2 a été utilisé comme précurseur dans OLA (C18) à 190 °C, on observe la formation des particules agglomérées avec des tailles comprises de 49 à 80 nm (Figure 43a). Des grosses particules résultant de l'agrégation entre les particules sont également formées. Afin d'étudier l'effet de l'agent stabilisant, nous avons remplacé OLA par HDA puis par DDA. Ainsi, lorsque OLA a été changé par HDA (C₁₆) à la même température de 190 °C, on observe un mélange de NPs de cuivre sulfure de forme rectangulaire et cubique avec des tailles autour de 46 à 134 nm (Figure 43b). Tandis que, des particules de forme rectangulaires avec des tailles entre 53 à 154 nm ont été formées (Figure 43c) en utilisant la DDA comme agent stabilisant. Ces résultats révèlent que, la diminution de longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant (C_{18} - C_{12}) a un effet sur la morphologie et la taille des nanoparticules en raison de la dynamique d'attachement et de détachement de l'agent stabilisant. Le mode d'interaction de l'agent stabilisant est un facteur crucial qui tend à favoriser la croissance des particules le long d'un plan particulier, les orientant davantage vers une forme particulière [142].

Le type de précurseur est également un paramètre clé qui affecte la taille, la forme et les propriétés des nanoparticules. Afin d'explorer l'influence du type de précurseur sur la taille et la forme des NPs, le complexe de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ a été remplacé par le complexe de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ qui contient en plus dans sa structure deux groupes méthyles et une molécule d'eau dans des conditions de réaction similaires. Lorsque l'OLA a été utilisé, on a observé des particules agglomérées avec des tailles estimées de 32 à 75 nm (Figure 43d). Par contre, lorsque HDA a été utilisé comme agent stabilisant, un mélange de particules semi-sphériques et rectangulaires avec des tailles comprises entre 43 à 125 nm (Figure 43e) est

formé. En diminuant de plus la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant, c'est-àdire en utilisant DDA comme agent stabilisant, on observe des particules de forme cubique irrégulière dont la taille varie de 23 à 125 nm (Figure 43f). Les morphologies de cuivre sulfure obtenues dans ce travail sont similaires à celles précédemment rapportées dans la littérature [162]. La forme et la taille des NPs de Cu₉S₅ ont légèrement varié lorsque nous avons utilisé le complexe de [Cu(L₂H)₂]Cl₂.H₂O et la variation était plus visible lorsque nous avons utilisé HDA et DDA (Figure 43(e, f). Cette légère différence observée dans la morphologie et la taille pourrait être due à la différence des propriétés physiques des précurseurs.

La température de la réaction affecte également la forme et la taille des NPs en raison de la compétition entre les régimes de croissance cinétique et thermodynamique [27]. Afin d'étudier l'influence de la température de réaction sur la taille et la forme des NPs de cuivre sulfure, la température a été augmentée de 190 °C à 230 °C dans les mêmes conditions de réaction (Figure 44). Lorsque, le complexe de [Cu(L₁H)₂]Cl₂ a été utilisé comme précurseur dans OLA à 230 °C, on observe un mélange de NPs de cuivre sulfure de forme rectangulaire et triangulaire tronquée avec des tailles autour 40-120 nm (Figure 44a). Tandis que, l'utilisation de l'HDA a entraîné la formation de particules de forme cubique et rectangulaire avec des tailles estimées à 101-200 nm. Par contre, lorsque la DDA est utilisé comme agent stabilisant, des NPs de formes cubiques avec des tailles de 61-119 nm (Figure 44 (b, c) sont formées. Les variations observées dans les morphologies et les tailles des NPs de cuivre sulfure sont attribuées à l'influence de la longueur des chaînes alkyles des agents stabilisants, qui semblent contrôler les tailles et les formes résultantes des NPs obtenues [73].

Une modification du type de précurseur a également été effectuée afin d'étudier son influence sur la taille et la forme des NPs de cuivre sulfure lorsqu'on augmente la température de réaction. Lorsque le complexe de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ est utilisé comme précurseur, on observe la formation des NPs agglomérées dans OLA tandis que, dans le HDA les NPs de formes cubiques de tailles comprises entre 45 à 115 nm se sont formées (Figure 44e). Dans les mêmes conditions avec la DDA, des NPs rectangulaires et cubiques avec une taille estimée autour de 66-225 nm sont formées (Figure 44f). La variation du type de précurseur n'a pas beaucoup affecté la forme mais la différence s'est produite sur la taille des NPs de Cu_9S_5 . Ce qui pourrait être due à l'influence du type de précurseur et à la nature de l'agent stabilisant. Les clichés de diffraction des électrons de la zone sélectionnée des NPs de Cu_9S_5 obtenues en utilisant les complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ comme précurseurs à 190 °C et 230 °C, ont confirmé la nature cristalline des NPs de Cu_xS_y (Figure 44 (g-i).



Figure 43: Images MET des NPs de Cu_9S_5 préparées dans (a, d) OLA, (b, e) HDA, et (c, f) DDA à 190 °C en utilisant les complexes de [$Cu(L_1H)_2$] Cl_2 et de [$Cu(L_2H)_2$] Cl_2 .H₂O; motifs de diffraction des NPs préparées dans (g) OLA, (h) HDA et (i) DDA à 190 °C.

Une augmentation de la température de réaction de 190 °C à 230 °C a entraîné une amélioration de la qualité des NPs de cuivre sulfure. Cependant, on remarque que la forme des nanoparticules de cuivre sulfure variaient peu lorsque la température a été augmentée. La morphologie des nanoparticules obtenues à la température de 230 °C a été améliorée par rapport à celles des nanoparticules obtenues à 190 °C (Figures 43 et 44). Par ailleurs, nous avons également observé que la taille des nanoparticules de Cu₉S₅ obtenues à 230 °C était plus grosse comparée à celle des nanoparticules de Cu₉S₅ obtenues à 190 °C (Figure 43 et 44). La variation de la température de réaction n'a pas beaucoup affecté la forme des nanoparticules de Cu₉S₅ mais la différence s'est produite sur la taille et la qualité des nanoparticules. Ceci peut s'expliquée par le fait que, la vitesse de la réaction est significativement affectée par l'augmentation de la température. Un taux plus élevé de décomposition du précurseur fournit une concentration plus élevée de monomère. L'augmentation de la concentration en monomère entraîne une meilleure nucléation et croissance des nanoparticules. Les températures élevées favorisent une plus grande taille des nanoparticules.



Figure 44: Images MET des NPs de Cu_9S_5 prépérées dans (a, d) OLA, (b, e) HAD et (c, f) DDA à 190 °C en utilisant les complexes de [$Cu(L_1H)_2$] Cl_2 et de [$Cu(L_2H)_2$] Cl_2 .H₂O; motifs de diffractions des NPs préparées dans (g) OLA, (h) HDA et (i) DDA à 230 °C.

III.2.4 Caractérisation de la morphologie de surface des Nanoparticules Cu₉S₅ obtenues à 190 °C et 230 °C par la MEB

La morphologie de la surface a un effet important sur l'activité photocatalytique des nanocatalyseurs, et les morphologies poreuses améliorent généralement l'efficacité de la dégradation des colorants. Les analyses MEB ont été effectuées pour étudier la morphologie de surface des NPs de Cu₉S₅ en utilisant les complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ comme précurseurs à 190 °C, 230 °C, et les résultats sont présentés aux Figures 45 et 46. L'effet de la nature de l'agent stabilisant sur la morphologie de surface a été étudié. Lorsque, le complexe de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ a été thermolysé à 190 °C en utilisant l'OLA

comme agent stabilisant, des particules de Cu_9S_5 agglomérées et granulaires sont formées (Figure 45(a-c)). Dans le cas où le HDA a été utilisé, une surface moins poreuse est observée (Figure 45b) tandis qu'une surface poreuse est formée en utilisant la DDA (Figure 45c) comme agent stabilisant. Ces résultats montrent que, la diminution de la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant a une influence sur la morphologie de surface des NPs.

L'effet de la modification du type de précurseur a été étudié dans les conditions de réaction similaires. Lorsque le complexe de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ a été utilisé comme précurseur, des particules agglomérées sont formés dans OLA (Figure 45d), des graines agglomérées dans HDA (Figure 45e), et des NPs agglomérées, poreuses et semi sphériques dans DDA (Figure 45f). Ces résultats montrent également que, la variation du type de précurseur a une influence sur la morphologie de surface des NPs de Cu_9S_5 obtenues. Cette modification de la nature de surface pourrait être bénéfique pour les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de Cu_xS_y car il a été démontré qu'une surface poreuse augmente l'activité photocatalytique en raison d'un plus grand nombre de sites actifs [79].

L'effet de la température de réaction a été également étudié sur la morphologie de surface. Des particules agglomérées et irrégulièrement sphériques se sont formées dans OLA (Figure 46a). Tandis que, les particules en forme de roche sont observées utilisant le HDA et la DDA (Figure 46(b, c)) lorsque le complexe de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2$ a été utilisé comme précurseur à 230 °C. Une tendance similaire (C'est-à-dire des particules en forme de roche) est observée lorsque le complexe de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ a été thermolysé dans OLA, HDA et DDA (Figure 46(e, f). Ces résultats montrent que, la variation de la température de réaction à une influence sur la nature de surface des NPs de cuivre sulfure. Cela pourrait avoir une influence sur les propriétés photocatalytiques des NPs de Cuivre sulfure obtenues.


Figure 45: Images MEB des NPs de Cu₉S₅ préparées dans (a, d) OLA, (b, e) HDA et (c, f) DDA à 190 °C en utilisant $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$.



Figure 46: Images MEB des NPs de Cu₉S₅ préparées (a, d) OLA, (b, e) HDA et (c, f) DDA à 230 °C en utilisant $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ comme précurseurs.

III.2.5 Propriétés optiques des NPs de Cu₉S₅ obtenues à 190 °C et 230 °C

Les spectres d'absorption UV-visible et leurs tracés de Tauc correspondants pour les NPs de cuivre sulfure synthétisées dans OLA, HDA et DDA en utilisant les complexes de [Cu(L₁H)₂]Cl₂ et de [Cu(L₂H)₂]Cl₂.H₂O à 190 °C et 230 °C sont présentés aux Figures 47, 48 et aux Figures 98, 99 de l'annexe 4 respectivement. Tous les échantillons présentent une large absorption dans la région visible (400-650 nm) et du proche infrarouge à environ 800 nm. Les énergies obtenues sont dans la gamme de 2,57-2,70 eV et entre 2,55-3,00 eV en utilisant les complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ comme précurseurs à 190 °C (Figures 47 et 48). Ces valeurs correspondent à un décalage vers le bleu par rapport aux valeurs du Cu₉S₅ massif (1,2-2,5 eV) en raison de la taille nanométrique des NPs de Cu₉S₅ [199]. Les matériaux obtenus montrent des variations dans leurs propriétés optiques en fonction de l'agent stabilisant et le type de précurseur utilisés. La variation du type de précurseur a eu un effet sur les propriétés optiques. Il est bien connu que la nature du précurseur joue un rôle signifiant dans la morphologie finale ainsi que dans les propriétés optiques des nanoparticules [27]. Cette différence de bande d'énergie interdite a été également attribuée aux variations stœchiométriques et à l'arrangement des cations et anions dans les structures des nanoparticules [220]. Ces résultats révèlent un bleu shift plus prononcé dans les NPs d'OLA@Cu₉S₅ (2,70 eV et 3,00 eV) que dans les NPs d'HDA@Cu₉S₅ (2,64 eV et 2,58) et DDA@Cu₉S₅ (2,57 eV et 2,55) lorsque les complexes de [Cu(L₁H)₂]Cl₂ et de [Cu(L₂H)₂]Cl₂.H₂O ont été utilisés comme précurseurs à source unique. Cela pourrait être dû aux différences de la longueur de la chaîne carbonée des agents stabilisants, car l'OLA est une amine ramifiée en C18 alors que HDA et DDA sont, respectivement, des amines linéaires en C₁₆ et C₁₂. Ces résultats révèlent que, la diminution de la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant entraine une diminution de l'énergie de la bande interdite des NPs de cuivre sulfure obtenues.

L'effet de la température de réaction, la nature de l'agent stabilisant et le type de précurseur sur les propriétés optiques des NPs de cuivre sulfure a été étudié. Les énergies de la bande interdite varient dans la gamme 2,52-2,76 eV et 2,61-2,76 eV (Figure 48) lorsque, les complexes de $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ ont été utilisés comme précurseurs respectivement. Ces résultats sont cohérents avec les travaux précédemment rapportés dans la littérature [220]. La même tendance dans les propriétés optiques est observée lorsque la température de réaction a été augmentée à 230 °C par rapport à 190 °C. Nous avons remarqué que, les NPs de cuivre sulfure préparées à 230 °C étaient plus décalées vers le bleu que celles des NPs préparées à 190 °C, excepté dans OLA. Une raison potentielle pour expliquer que ce

phénomène pourrait être dû au fait qu'une température de réaction plus élevée entraîne la formation des nanoparticules irrégulières avec une cristallinité réduite en raison d'une nucléation aléatoire et une croissance rapide affectant la configuration de l'agent stabilisant à la surface des nanoparticules [27]. Ces résultats révèlent que la modification de la température de réaction, le type de précurseur et la nature de l'agent stabilisant ont un effet sur les propriétés optiques des nanoparticules de cuivre sulfure obtenues.



Figure 47 : Spectres UV-Visibles et tracés de Tauc des NPs de Cu_9S_5 préparées dans OLA, HDA et DDA à 190 °C en utilisant [$Cu(L_1H)_2$] Cl_2 comme précurseur.



Figure 48: Spectres UV-Visibles et tracés de Tauc des NPs de Cu₉S₅ préparées dans OLA, HDA et DDA à 230 °C en utilisant [Cu(L₁H)₂]Cl₂ comme précurseur.

III.3 Propriétés photocatalytiques des NPs de Cu₉S₅ obtenues à 190 ° et 230 °C sur la dégradation du bleu de méthylène.

Le Cu_9S_5 est l'un des chalcogénures métalliques les plus convoités que nous nous sommes attachés à synthétiser et à étudier son activité photocatalytique pour la dégradation des colorants. Afin d'améliorer ses propriétés et son activité photocatalytique pour la dégradation des colorants, nous avons étudié l'effet de la nature de l'agent stabilisant tel que: oleylamine, hexadécylamine, dodécylamine et le type de précurseur, sur la taille, la forme, la phase cristalline, les propriétés optiques et photocatalytiques des nanoparticules de cuivre sulfure synthétisées.

Les performances photocatalytiques des NPs de Cu_9S_5 synthétisées à 190 °C et 230 °C dans l'OLA, HDA et DDA comme agents stabilisants ont été examinées en utilisant un effluent synthétique contenant du bleu de méthylène (10 ppm) comme polluant modèle. L'objectif de ce travail est d'explorer l'effet du type de précurseur, la nature de l'agent stabilisant et la température de réaction sur les propriétés photocatalytiques des NPs de cuivre sulfure obtenues.

III.3.1 Propriétés photocatalytiques des NPs de Cu₉S₅ synthétisées à 190 °C en utilisant l'OLA, HDA et DDA comme agents stabilisants.

Les activités photocatalytiques des NPs de Cu₉S₅ synthétisées à 190 °C dans l'OLA, HDA et DDA ont été effectuées en utilisant un effluent synthétique contenant du bleu de méthylène (MB) et sont présentées aux Figures 49, 50 et dans le Tableau XVIII. L'influence de la nature du précurseur et de la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant sur les activités photocatalytiques des nanoparticules de cuivre sulfure a été étudiée. La Figure 100 de l'annexe 5 montre 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 avec une solution mixte de NPs de Cu₉S₅ et de bleu de méthylène. On observe 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 bleu de méthylène. Les NPs OLA1@Cu₉S₅, HDA1@Cu₉S₅ et DDA₁@Cu₉S₅ obtenues à 190 °C en utilisant le complexe de [Cu(L₁H)₂]Cl₂ comme précurseur montrent des efficacités de dégradation de 63,6 %, 73,6 % et 80,0 %, respectivement, après 90 min d'irradiation UV (Tableau XVIII, Figures 49a et 50a). Des taux de dégradation de 76,2 %, 76,2 % et 80,0 % ont été obtenus pour les NPs d'OLA₂@Cu₉S₅, HDA₂@Cu₉S₅ et DDA₂@Cu₉S₅, respectivement lorsque le complexe de [Cu(L₂H)₂]Cl₂.H₂O est utilisé comme précurseur (Tableau XVIII, Figures 49b et 50b). Une légère augmentation des taux de dégradation est observée lorsque le complexe de [Cu(L₂H)₂]Cl₂.H₂O est utilisé comme précurseur dans les mêmes conditions de réaction, ce qui indique l'effet du type de précurseur sur les propriétés photocatalytiques des NPs.



Figure 49: Courbes d'efficacité de dégradation du BM à différents temps d'irradiation en utilisant (a) $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ comme précurseurs à 190 °C.



Figure 50: Histogrammes des efficacités de dégradation du BM à différents temps d'irradiation en utilisant (a) $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et (b) $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ à 190 °C.

Tableau XVIII : Efficacité de dégradation des NPs de OLA@Cu₉S₅, HDA@Cu₉S₅ et DDA@Cu₉S₅ obtenues à 190 °C en utilisant [Cu(L₁H)₂]Cl₂ et [Cu(L₂H)₂]Cl₂.H₂O.

	t (min)	15	30	45	60	75	90	-
Cu ₉ S ₅ -OLA ₁	Ŋ(%)	33,3	46,0	49,7	57,1	62,4	63,6	
Cu ₉ S ₅ -HDA ₁	η(%)	48,7	58,2	60,3	70,4	70,4	73,6	
Cu ₉ S ₅ -DDA ₁	η(%)	54,6	60,0	64,6	69,3	74,1	80,0	
Cu ₉ S ₅ -OLA ₂	Ŋ(%)	58,7	60,0	66,7	68,8	73,0	76,2	
Cu ₉ S ₅ -HDA ₂	η(%)	60,0	63,5	67,7	71,0	73,5	76,2	
Cu ₉ S ₅ -DDA ₂	η(%)	62,4	65,1	70,4	74,6	75,7	80,0	

Une étude sur l'effet de la diminution de la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant sur les propriétés photocatalytiques a été effectuée. Les résultats montrent une augmentation des taux de dégradation du bleu de méthylène avec une diminution de la longueur de la chaîne carbonée de l'agent stabilisant utilisé (Figure 51). Les NPs de Cu₉S₅

obtenues à partir de DDA (C_{12}) ont montré une activité photocatalytique meilleure, par rapport aux NPs de cuivre sulfure obtenues avec HDA (C_{16}) et OLA (C_{18}). Cela peut être lié aux propriétés stériques de l'agent stabilisant, qui peuvent avoir affecté la surface des NPs de Cu₉S₅. L'amélioration des activités photocatalytiques peut être également due au rétrécissement de la bande interdite ainsi qu'à la réduction de la recombinaison des paires électrons-trous et à la surface poreuse [221]. Les résultats obtenus montrent une amélioration des activités photocatalytiques dans les NPs de cuivre sulfure avec des taux de dégradation plus élevés, par rapport à ceux rapportés par les travaux de Ajibade et al qui a obtenu un taux de dégradation de 42,52 % [38].



Figure 51: Histogrammes des efficacités de dégradation du BM à l'aide des NPs de Cu_9S_5 à 190 °C en fonction de la chaîne carbonée des agents stabilisants en utilisant (a) $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et (b) $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$.

III.3.2 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de Cu₉S₅ synthétisées à 230 °C en utilisant l'OLA, HDA et DDA comme agents stabilisants.

Les propriétés photocatalytiques des NPs de Cu₉S₅ synthétisées à 230 °C dans l'OLA, HDA et DDA ont également été effectuées en utilisant un effluent synthétique contenant du bleu de méthylène et sont présentées à la Figure 52 et dans le Tableau XIX. L'influence de la nature du précurseur et de la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant sur les activités photocatalytiques des NPs de cuivre sulfure a également été étudiée. La Figure 101 de l'annexe 5 montre 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 avec une solution mixte de NPs de Cu₉S₅ et de bleu de méthylène. On observe 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 bleu de méthylène. Lorsque, le complexe de [Cu(L₁H)₂]Cl₂ a été

utilisé comme précurseur, des taux de dégradation de 57,7 %, 53,4 % et 54,5 % ont été obtenus pour les NPs d'OLA₁@Cu₉S₅, HDA₁@Cu₉S₅ et DDA₁@Cu₉S₅, respectivement (Figure 52a, Tableau XIX). Une tendance similaire est observée lorsque le complexe de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ est utilisé comme précurseur dans les mêmes conditions de réaction. Les taux de dégradation de 47,6 %, 47,1 % et 56,1 % pour les NPs OLA₂@Cu₉S₅, HDA₂@Cu₉S₅ et DDA₂@Cu₉S₅, respectivement ont été obtenues (Figure 52b, Tableau XIX). Une diminution du taux de dégradation est observée lorsque le complexe de $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ est utilisé comme précurseur dans OLA et HDA. Par contre, ce taux de dégradation augmente légèrement dans la DDA comme agent stabilisant. Cette variation du taux de dégradation pourrait être due à l'effet de la nature de l'agent stabilisant et le type de précurseur sur les propriétés photocatalytiques des NPs de cuivre sulfure.

Une étude comparative sur l'augmentation de la température de réaction en laissant les autres paramètres constants sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de cuivre sulfure a été également étudiée. Les résultats obtenus révèlent qu'une augmentation de la température de réaction de 190 °C à 230 °C entraîne une diminution des propriétés photocatalytiques des NPs de cuivre sulfure. Ce qui pourrait être dû à la température de réaction qui a affecté les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de cuivre sulfure obtenues à 230 °C. Ces résultats montrent que, les nanoparticules de cuivre sulfure obtenues à 190 °C possèdent des meilleurs propriétés photocatalytiques, comparé à celles des nanoparticules obtenues 230 °C.



Figure 52: Courbes d'efficacité de dégradation du bleu de méthylène à différents temps d'irradiation en utilisant (a) $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et (b) $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$ comme précurseurs à 230 °C.

	t (min)	15	30	45	60	75	90
OLA ₁ @Cu ₉ S ₅	η (%)	45,0	46,6	47,6	49,7	53,4	57,7
HDA ₁ @Cu ₉ S ₅	η (%)	43,4	46,0	47,1	49,7	51,3	53,4
DDA ₁ @Cu ₉ S ₅	η (%)	45,5	48,1	49,5	50,8	53,4	54,5
OLA2@Cu9S5	η (%)	40,2	41,2	45,5	47,6	47,6	47,6
HDA2@Cu9S5	η (%)	30,0	30,1	33,3	35,4	41,2	47,1
DDA ₂ @Cu ₉ S ₅	η (%)	31,2	34,4	39,7	45,0	49,7	56,1

Tableau XIX: Efficacités de dégradation des NPs d'OLA@Cu₉S₅, HDA@Cu₉S₅ et DDA@Cu₉S₅ obenues à 230 °C en utilisant $[Cu(L_1H)_2]Cl_2$ et $[Cu(L_2H)_2]Cl_2.H_2O$.

L'efficacité photocatalytique des NPs de Cu₉S₅ sur la photodégradation du bleu de méthylène est associée à leur énergie de bande interdite suffisante et à la production efficace de paires électrons-trous sous irradiation UV. Il a été démontré que, le potentiel d'oxydation d'un matériau peut être réduit avec une diminution de l'énergie de la bande interdite, ce qui peut avoir un impact sur l'efficacité photocatalytique du matériau [221]. La Figure 53 représente le mécanisme ou le processus photocatalytique, à partir de la création des paires électron-trou lorsque les nanoparticules de Cu₉S₅ reçoivent une irradiation UV. Ainsi, lors de l'irradiation par la lumière UV, les électrons excités créent des radicaux °O²⁻ à partir de l'oxygène dissout tandis que, les électrons-trous participent à l'oxydation de l'eau adsorbée à la surface pour former des radicaux hydroxyles (HO[°]) qui réagissent avec la molécule de colorant et favorise leur dégradation en CO₂ et H₂O [222].



Figure 26: Mécanisme de dégradation du BM par les NPs de Cu_9S_5 sous irradiation UV. Le Tableau XX ci-dessous présente un résumé de la variation des paramètres de réaction sur la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques des NPs de cuivre sulfure. Les résultats obtenus montrent que ces paramètres ont tous joué un rôle déterminant dans le contrôle de la taille, de la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques des NPs de Cu_9S_5 . La longueur de la chaîne carbonée de l'agent stabilisant, le type de précurseur et la température de réaction ont affectés les taux de dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV.

complexes	Agent stabilis ant	Température Réaction (± 2 °C)	Energie de bande interdite (eV)	Phase dominante	Morphologies	Diamètre (nm)	Pourcentages de dégradation (%) après 90 min
[Cu(L ₁ H) ₂]Cl ₂	OLA	190	2,70	Mélange de Cu ₉ S ₅ et Cu ₇ S ₅	Agglomérée	49-80	63,6
/	HDA	190	2,64	Cu ₉ S ₅	Rectangulaire et cubique	46-134	73,6
	DDA	190	2,57	Cu_9S_5	Rectangulaire	53-154	80,0
	OLA	230	2,52	Cu ₉ S ₅	Rectangulaire et tronqué	53-154	57,7
	HDA	230	2,76	Cu ₉ S ₅	Rectangulaire et cubique	101-365	53,4
	DDA	230	2,64	Cu_9S_5	Cubique	61-119	54,5
	OLA	190	3,00	Cu_9S_5	Agglomérée	32-75	76,2
	HDA	190	2,58	Cu_9S_5	Semi-	43-125	76,2
$[Cu(L_2H)_2]Cl_2.$					sphérique et		
H ₂ O					rectangulaire		
	DDA	190	2,55	Cu_9S_5	Cubique	49-196	80,0
	OLA	230	2,61	Cu_9S_5	Agglomérée	34-128	47,6
	HDA	230	2,76	Cu_9S_5	Cubique	45-163	47,1
	DDA	230	2,73	Cu ₉ S ₅	Rectangulaire et cubique	66-225	56,1

Tableau XX: Variations des paramètres de réaction sur la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques des NPs de Cu_9S_5 .

Les efficacités de dégradation des NPs d'OLA₁@Cu₉S₅, HDA₁@Cu₉S₅, et DDA₁@Cu₉S₅ obtenues à 190 °C suggèrent que, les nanoparticules de cuivre sulfure pourraient être exploitées comme photocatalyseurs potentiels et efficaces pour l'élimination des polluants organiques des effluents aqueux.

III.4 Caractérisation des nanoparticules de PbS en utilisant OLA et HDA comme agents stabilisants à 190 °C, 230 °C et 270 °C.

Les NPs de PbS synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisation structurales, morphologiques et optiques. L'objectif est d'étudier l'effet de la température, le type de précurseur et la nature de l'agent stabilisant sur la taille, la morphologie, les propriétés optiques et photocatalytiques des nanoparticules de PbS.

III.4.1 Caractérisation structurale des NPs de PbS par DRX.

La composition de phase et la structure des NPs de PbS coiffées d'OLA et HDA en utilisant les complexes de $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$. H₂O comme précurseurs ont été étudiées par diffraction des rayons X sur poudre comme le montre les Figures 54 et 55. Les résultats des NPs de PbS obtenues dans OLA (Figure 67) montrent des pics de diffraction à des valeurs de 20 à 27,37 °, 30,09 °, 34,90 °, 50,30 °, 59,81 °, 62,78 ° et 73,94 ° correspondant aux plans de diffraction (111), (200), (220), (311), (222), (400) et (420) confirmant ainsi la formation d'une phase cubique de PbS (JCPDS n° 01-071-4752). Tous les pics sont nets, indiquant la nature cristalline des NPs de PbS. Aucun pic supplémentaire n'est observé dans les diffractogrammes des NPs de PbS, ce qui suggère que la thermolyse des complexes de plomb(II) thiosemicarbazone donne des matériaux de PbS purs. Cependant, la cristallinité a été améliorée avec l'augmentation de la température de réaction. Des observations similaires sur l'effet de la température de réaction sur la nature de la cristallinité des NPs de PbS utilisant des complexes de xanthogénate d'éthyle de plomb(II) comme précurseur à source unique ont été rapportées dans la littérature [131]. La taille moyenne des cristallites calculée en utilisant l'équation de Debye Scherrer [98] à différentes températures (190°C, 230°C et 270 °C) varie entre 41-61 nm en utilisant le plan (2 0 0) avec le complexe (3) (Fig. 54a) et entre 26- 46 nm en utilisant le plan (2 0 0) avec le complexe $[Pb(L_2)_2]$.H₂O (Figure 54b). Ces résultats montrent que la variation de la température de réaction et le type de précurseur ont une influence sur la taille moyenne des cristallites des nanoparticules de PbS obtenues.

Afin d'étudier l'influence de l'agent stabilisant sur la phase cristalline des nanoparticules de PbS, la chaîne carbonée de l'amine primaire a été réduite de C_{18} à C_{16} en remplaçant OLA par HDA dans les conditions de réaction similaires. La composition et la structure des phases des NPs de PbS recouvertes d'HDA en utilisant les complexes de $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$.H₂O ont été étudiées par la diffraction des rayons X sur poudre comme le montre la Figure 68. Les résultats montrent les plans de diffraction (111), (200), (220), (311), (222), (400) et (420)

caractéristiques de la phase cubique de PbS (JCPDS n° 01-071-4752). Ces résultats révèlent que le remplacement de l'oléylamine par l'hexadécylamine comme agent stabilisant n'a eu aucune influence sur la phase cristallographique des NPs de PbS obtenues. La taille moyenne calculée à partir de l'équation de Debye Scherrer [131] varie entre 41–64 nm en utilisant le complexe de [Pb(L₁)₂] (Figure 55a) et entre 31–53 nm en utilisant le complexe de [Pb(L₂)₂].H₂O comme précurseurs (Figure 55b). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour les NPs de PbS en utilisant OLA comme agent stabilisant et montrent que la diminution de la chaine carbonée de l'agent stabilisant a une influence sur la taille moyenne des cristallites des nanoparticules de PbS.



Figure 54: Diffractogrammes des rayons X sur poudre des NPs de PbS en utilisant (a) $[Pb(L_1)_2]$ et (b) $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs dans OLA à 190 °C, 230 °C et 270 °C.



Figure 55: Diffractogrammes des rayons X sur poudre des NPs de PbS préparées dans HDA à 190 °C, 230 °C et 270 °C en utilisant (a) $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)]$.H₂O.

III.4.2 Composition élémentaire des NPs de PbS par l'analyse SXDE.

Afin de confirmer la composition des NPs de PbS synthétisées dans OLA et HDA à différentes températures (190, 230 et 270 °C), l'analyse SXDE a été réalisée et les résultats sont illustrés aux Figures 56 et 57. Les spectres SXDE des nanoparticules de PbS obtenues en utilisant le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ comme précurseur montrent la présence des éléments Pb et S ainsi que certains éléments tels que des pics de C et O (Figure 56(a)). Les pics de carbone dans les spectres SXDE proviennent de l'oléylamine utilisée comme agent stabilisant ou du ruban de carbone du porte échantillon utilisé pour l'analyse. Par contre, la présence du pic d'oxygène dans les nanoparticules de PbS pourrait être due à l'absorption de l'oxygène de l'air pendant la préparation des échantillons pour l'analyse. De plus, la présence de l'élément Pb et de S indique que les NPs de PbS se sont formées. L'intensité du pic de carbone et d'oxygène dans les nanoparticules de PbS est plus faible, ce qui pourrait être dû à un rapport surface/volume plus élevé des nanoparticules de PbS [31]. Aucun autre élément n'a été observé dans les spectres SXDE, ce qui indique que les nanoparticules de PbS telles que synthétisées sont pures. Une tendance similaire est observée dans les résultats de la SXDE des nanoparticules de PbS lorsque le complexe de [Pb(L₂)₂].H₂O est utilisé comme précurseur (Figure 56 (b)).

La composition élémentaire des NPs de PbS lorsqu'OLA a été remplacé par l'hexadécylamine (HDA) a également été déterminée par l'analyse SXDE (Figure 57) en utilisant les complexes de $[Pb(L_1)_2]$ (figure 57(a)) et de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O (Figure 57(b)) comme précurseur. Les résultats obtenus sont similaires à ceux précédemment rapportés pour les NPs de PbS obtenues en utilisant OLA comme agent stabilisant.



Figure 56: Spectres SXDE des NPs de PbS préparées dans OLA à 190 °C en utilisant (a) $[Pb(L_1)_2]$ et (b) $[Pb(L_2)_2]$.H₂O.



Figure 57: Spectres SXDE des NPs de PbS préparées dans HDA à 190 °C en utilisant (a) $[Pb(L_1)_2]$ et (b) $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs.

III.4.3 Caractérisation morphologique des nanoparticules de PbS en utilisant

OLA et HDA comme agents stabilisants à 190 °C, 230 °C et 270 °C

L'effet de la température de réaction et de la nature du précurseur sur la morphologie et la taille des NPs de PbS a été étudié à l'aide d'analyses MET comme le montrent les Figures 58 et 59. Les résultats de la MET révèlent que, lorsque le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ a été thermolysé dans de l'OLA comme agent stabilisant, on observe la formation des nanoparticules de PbS de forme cubique indépendamment de la température de réaction (190 °C, 230 °C et 270 °C) (Figure 58 (a-c)). Ceci suggère que la température de réaction n'affecte pas la morphologie des NPs de PbS synthétisées. Les tailles moyennes des nanoparticules de PbS préparées à 190 °C, 230 °C et 270 °C sont respectivement 55 nm, 47 nm et 65 nm (Figure 58 (a-c)). Nous observons une variation de la taille des particules lorsque la température

augmente avec une plus petite taille à 230 °C. Par contre, lorsqu'on augmente la température de 230 °C à 270 °C cela entraine une augmentation de la taille des particules, ce qui pourrait être attribuée au processus de maturation d'Ostwald [132]. Les particules obtenues sont plus petites que celles rapportées pour une étude similaire impliquant l'utilisation des complexes de cinnamaldéhyde thiosemicarbazone halogénés et non halogénés de plomb(II) comme précurseur à source unique pour la préparation des nanoparticules de PbS [133]. Les clichés de diffraction électronique de la zone sélectionnée des NPs de PbS synthétisées confirment la formation de la phase cubique cristalline des nanoparticules de PbS à différentes températures de réaction (Figure 58 (g-i)) [223].

Une tentative de modification de la nature du précurseur a été réalisée afin d'étudier son effet sur la taille et la morphologie des NPs de PbS. Dans ce cas, le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ a été remplacé par le complexe de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O qui contient dans sa structure deux groupes méthyles et une molécule d'eau en plus et la réaction a été effectuée dans des conditions similaires. Les images MET (Figure 58 (d-f)) montrent des nanoparticules de PbS fortement agglomérés indépendamment de la température de réaction. Des nanoparticules de PbS de formes cubiques sont formées lorsque le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ qui ne contient pas de groupe méthyle ni de molécule d'eau de cristallisation a été utilisé, suggérant ainsi que le précurseur utilisé a un effet sur la morphologie finale des nanoparticules de PbS synthétisés. Les clichés de diffraction électronique de la zone sélectionnée (figure 58(g-i)) des nanoparticules de PbS synthétisées sont similaires à ceux précédemment obtenus en utilisant le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ et ont également confirmé la formation de la phase cubique cristalline des NPs de PbS [31].

Afin d'explorer l'influence de la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant sur la morphologie des nanoparticules de PbS dans des conditions de réaction similaires, l'HDA (amine primaire linéaire en C_{16}) a été utilisée à la place de l'OLA (amine primaire ramifiée en C_{18}) et les résultats sont présentés à la Figure 59. Lorsque le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ a été thermolysé dans l'hexadécylamine à 190 °C, 230 °C et 270 °C, les nanoparticules de PbS de forme cubique avec des tailles moyennes d'environ 56 nm, 44 nm et 68 nm ont été respectivement obtenues (Figure 59 (a-c)). A partir des tailles des nanoparticules de PbS obtenues en utilisant l'HDA, on peut déduire que la température de réaction influence sur la taille des nanoparticules mais pas sur la morphologie. Ces résultats révèlent également que, les morphologies des nanoparticules de PbS coiffées à l'HDA sont similaires à celles précédemment rapportées pour les NPs de PbS coiffées à l'OLA mais ont des tailles

différentes. Par conséquent, la variation de la nature de l'agent stabilisant (OLA ou HDA) n'a aucun effet sur la morphologie mais, sur la taille des nanoparticules de PbS.

Lorsque, le complexe de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O est thermolysé à 190 °C (Figure 59d), un mélange de particules agglomérées cubiques et presque sphériques est obtenu avec des tailles moyennes de 26 nm. Une augmentation de la température de réaction à 230 °C a entraîné la formation de NPs de PbS de forme cubique agglomérée avec une taille moyenne de 34 nm (Figure 59e). Lorsque la température a été augmentée à 270 °C, on observe la formation des nanotiges de PbS (Figure 59f) avec une largeur moyenne de 41 nm. La variation de la taille et de la morphologie des cubes aux nanotiges est attribuée à la variation de la température de réaction (190 °C, 230 °C et 270 °C). Lorsque, OLA est utilisé comme agent stabilisant, les nanoparticules de PbS obtenus ont une taille plus grande que les nanoparticules de PbS obtenues dans HDA obtenus à 190 °C et 230 °C. Cette différence peut être expliquée par l'effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent stabilisant [99]. Ces résultats montrent également que, les morphologies et la taille des nanoparticules de PbS obtenues dans HDA en utilisant le complexe de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O ne sont pas similaires à celles obtenues à partir du complexe de $[Pb(L_1)_2]$, ce qui implique que la variation du type de précurseur a un effet sur la morphologie et la taille des nanoparticules de PbS. Le cliché de diffraction de la zone sélectionnée (Figure 59(g-i), montre des points lumineux continus qui ont abouti à des anneaux concentriques indiquant que les nanoparticules de PbS sont de nature cristalline aux différentes températures de réaction [223].



Figure 58: Images MET des NPs de PbS préparées à (a, d) 190 °C, (b, e) 230 °C et (c, f) 270 °C à partir de $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$.H₂O respectivement dans OLA; (g, h et i) motifs de diffractions des NPs de PbS préparées à 190 °C, 230 °C et 270 °C à partir de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O.



Figure 59: Images MET des NPs de PbS préparées à (a, b) 190 °C, (b, e) 230 °C et (c, f) 270 °C en utilisant $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$.H₂O dans HDA; (g-i) motifs de diffractions des NPs de PbS préparées à 190 °C, 230 °C et 230 °C à partir de $[Pb(L_1)_2]$.

III.4.4 Caractérisation de la morphologique de surface des NPs de PbS par la MEB

Les paramètres de réaction tels que : la température de réaction, le type de précurseur et la nature de l'agent stabilisant peuvent avoir une influence sur la morphologie de surface des nanoparticules [29, 98]. Les images MEB des NPs de PbS coiffées à OLA, HDA en utilisant les complexes de $[Pb(L_1)_2]$ et de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs à 190 °C, 230 °C et 270 °C sont présentées aux Figures 60 et 61. Lorsque, le complexe $[Pb(L_1)_2]$ a été thermolysé à 190 °C et 230 °C dans OLA, des agrégats des nanoparticules de PbS ont été formés (Figure 60(a, b)). A une température plus basse de 190 °C, une surface poreuse est observée (Figure 60(a)) tandis qu'une surface moins poreuse est observée à 230 °C (Figure 60(b)). Par contre, lorsque la température de réaction a été augmentée à 270 °C, on observe des NPs de PbS en forme de fleurs (Figure 60(c)) en utilisant OLA comme agent stabilisant. Les résultats

indiquent que, la variation de la température de réaction a un effet sur la taille des nanoparticules obtenues. L'influence du type de précurseur a été également étudiée dans les conditions de réactions similaires. Dans ce cas, le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ est remplacé par le complexe de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O. Lorsque, le complexe de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O a été thermolysé à 190 °C, un mélange de morphologie sphérique irrégulière et de petites particules en forme de pétale greffée sur des tiges est observé (Figure 60(d)). Lorsque la température de réaction a été augmentée à 230 °C et 270 °C, des graines agglomérées en forme de fleur avec des surfaces poreuses ont été formées (Figure 60(e-f)). Cette observation peut être expliquée par l'effet du type de précurseur sur la morphologie de surface des nanoparticules obtenues, en raison de la différence de composition chimique pour chaque précurseur, ce qui entraîne une vitesse de décomposition différente du précurseur pendant la thermolyse [27].

Dans le but d'explorer l'effet de la nature de l'agent stabilisant sur la morphologie de surface des nanoparticules, l'oleylamine (OLA) a été remplacé par l'hexadécylamine (HDA) dans les mêmes conditions de réaction. On peut observer des NPs de PbS immatures en forme de dendrite et de feuillet à 190 °C (Figure 61(a)), ainsi que des microstructures agglomérées à 230 °C (Figure 61(b)) et des particules agglomérées presque sphériques avec des pores à la surface à 270 °C (Figure 61(c)) lorsque le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ est utilisé comme précurseur. Tandis que, lorsque le complexe de $[Pb(L_2)_2].H_2O$ est utilisé comme précurseur, on observe une surface moins poreuse recouverte de clusters à 190 °C (Figure 61(d)). Par contre à la température de 230 °C, on observe des graines agglomérées (Figure 61(e)). Cependant, à 270 °C, une surface agglomérée de graines avec quelques pores prononcés est observée (Figure 61(f)). La différence observée dans la morphologie de surface des nanoparticules de PbS en faisant varier la nature de l'agent stabilisant c'est-à-dire en remplaçant OLA par HDA lorsque les complexes de $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2].H_2O$ sont utilisés comme précurseurs pourrait être due à l'influence de la nature de l'agent stabilisant.



Figure 60: Images MEB des NPs de PbS préparées dans OLA à 190 °C (a, d), 230 °C (b, e) et 270 °C (c, f) en utilisant $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs.



Figure 61: Images MEB des NPs de PbS préparées dans HDA à 190 °C (a, d), 230 °C (b, e), 270 °C (c, f) en utilisant $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs.

III.4.5 Propriétés optiques des NPs de PbS

L'effet de la température de réaction, le type du précurseur et la nature de l'agent stabilisant sur les propriétés optiques des nanoparticules a été étudié à l'aide de la spectroscopie UVvisible, comme l'illustré à la Figure 62 et à la Figure 63. Les énergies de la bande interdite ont été estimées en utilisant les courbes de Tauc [31]. Les énergies de la bande interdite varient entre 2,45 – 2,96 eV avec le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ (Figure 62A₂) et 2,40 – 2,96 eV avec le complexe de [Pb(L₂)₂].H₂O (Figure 62A₄) à différentes températures (190, 230 et 270 °C). Ces énergies correspondent à un décalage vers le bleu par rapport au PbS massif (0,41 eV) dû à la taille nanométrique des NPs de PbS [223]. Ces résultats indiquent que, les pics d'absorption des excitons varient avec la température de réaction. Cette variation des propriétés optiques déclenche généralement une relation proportionnelle indirecte avec la taille des particules des matériaux, c'est-à-dire que des bandes interdites plus grandes ont des tailles de particules plus petites et vice versa. Ceci suggère que la variation de la température de réaction et le type de précurseur a un effet sur les propriétés optiques des NPs de PbS synthétisées. Des résultats similaires sur la variation de l'énergie gap des NPs de PbS avec l'augmentation de la température de réaction ont été observés par Kalenda et al. qui ont utilisé des complexes de benzophénone thiosemicarbazone et d'acétophénone thiosemicarbazone de plomb(II) comme précurseurs à source unique pour la préparation de NPs de PbS [216]. Ces résultats révèlent également que, les bandes interdites des NPs de PbS obtenues en utilisant le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ dans OLA à 230 °C et 270 °C sont similaires à celles obtenues avec le complexe de $[Pb(L_2)_2].H_2O.$

Une modification de la nature de l'agent stabilisant a été effectuée afin d'étudier son effet sur les propriétés optiques des nanoparticules de PbS. Les Figures 63 montrent les spectres d'absorption des nanoparticules de PbS en utilisant HDA comme agent stabilisant à différentes températures (190 °C, 230 °C et 270 °C) et leurs courbes de Tauc correspondantes. Les énergies de bande interdite varient entre 2,15 - 2,92 eV pour le complexe de [Pb(L₁)₂] et entre 2,46-3,11 eV pour le complexe de [Pb(L₂)₂].H₂O à différentes températures. Tous les spectres sont décalés vers le bleu par rapport au PbS massif, ce qui indique la formation de particules de tailles nanométriques [216, 224, 225]. Les nanoparticules de PbS obtenues en utilisant le complexe de [Pb(L₁)₂] dans l'oléylamine ont des bandes interdites plus larges que les nanoparticules de PbS obtenues dans l'hexadécylamine. Lorsque, le complexe de [Pb(L₂)₂].H₂O est utilisé comme précurseur à source unique, les NPs de PbS coiffées d'HDA ont des bandes interdites plus larges que celles obtenues pour les NPs de PbS coiffées d'OLA. Ces résultats montrent que, la variation de l'agent stabilisant a eu une influence sur les propriétés optiques. Des résultats similaires ont été obtenus par Thangwane et al, lorsque les complexes de 2-benzimidazole dithiocarbamate plomb(II) ont été utilisés comme précurseurs à source unique dans l'hexadécylamine, l'oxyde de trioctylphosphine [223].



Figure 62: Spectres UV-Visibles-NIR (A₁, A₃) et tracés de Tauc (A₂, A₄) des NPs de PbS préparées dans OLA à 190 °C (a, b), 230 °C (b, e) et 270 °C (c, f) en utilisant $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs.



Figure 63: Spectres UV-Visibles-NIR (A1, A3) et tracés de Tauc (A2, A4) des NPs de PbS préparées dans HDA à 190 °C (a, d), 230 °C (b, e), 270 °C (c, f) en utilisant $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs.

III.5 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de PbS

Les activités photocatalytiques des NPs de PbS synthétisées dans OLA et HDA ont été évaluées sur la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en solution aqueuse sous irradiation ultraviolette (UV). L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des paramètres de réaction (type de précurseur, la nature de l'agent stabilisant et la température de réaction) sur l'activité photocatalytique des NPs de PbS obtenues.

III.5.1 Propriétés photocatalytiques des NPs de PbS obtenues en utilisant OLA comme agent stabilisant

L'activité photocatalytique des NPs PbS obtenues en utilisant OLA comme agent stabilisant a été étudiée sur des effluents contenant du colorant bleu de méthylène sous irradiation UV. Les spectres d'absorption de la solution de colorant contenant des nanoparticules de PbS obtenues après exposition à la lumière UV à différents temps (15, 30, 45 et 60 min) sont présentés à Figure 103 de l'annexe 6. Les NPs de PbS élaborées à 190 °C (PbS-OLA₁), 230 °C (PbS-OLA₂) et 270 °C (PbS-OLA₃) en utilisant le complexe de [Pb(L₁)₂] montrent une importante

dégradation de 68,0 %, 36,0 % et 34,8 % respectivement après 60 min d'irradiation UV (Tableau XXI). Le taux de dégradation des nanoparticules de PbS obtenues à 190 °C est supérieur à celle des nanoparticules de PbS obtenues à 230 °C et 270 °C après 60 min d'irradiation UV (Figure 64a et 65a). Ce qui montre que, la température de réaction a un effet sur les propriétés photocatalytiques des NPs obtenues en utilisant le complexe de $[Pb(L_1)_2]$. Lorsque, le complexe de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O a été utilisé, les taux de dégradation de 46,2 %, 45,8 % et 48,60 % ont été obtenus pour les nanoparticules de PbS-OLA₄ (190 °C), PbS-OLA₅ (230 °C) et PbS-OLA₆ (270 °C) après 60 min respectivement d'irradiation UV (Tableau XXI). Le taux de dégradation des NPs de PbS obtenues à 270 °C (PbS-OLA₆) est supérieur à celle des nanoparticules de PbS obtenues à 230 °C (PbS-OLA5) et 190 °C (PbS-OLA4) après 60 min d'irradiation UV (Figure 64b et 65b). Les résultats indiquent que le type de précurseur utilisé a un effet sur les propriétés photocatalytiques des NPs de PbS obtenues. Les nanoparticules de PbS obtenues dans OLA à 190 °C en utilisant le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ ont montré un taux de dégradation du bleu de méthylène meilleur comparé à d'autres nanoparticules de PbS. Ce qui pourrait être due à la meilleure séparation des charges photo-générées [227]. L'efficacité des nanoparticules de PbS obtenues dans OLA à 190 °C peut être également attribuée à la surface poreuse qui possède un plus grand nombre de sites actifs, augmentant l'activité photocatalytique [228]. Ces résultats révèlent également que, la variation des paramètres de réaction tels que la température de réaction et le type de précurseurs pourraient avoir une influence sur les propriétés photocatalytiques des NPs de PbS obtenues en utilisant OLA comme agent stabilisant.

Tableau	XXI:	Efficacité	de	dégradation	des	NPs	de	PbS	obtenues	dans	OLA	en	utilisant
$[Pb(L_1)_2]$	et [Pb	$(L_2)_2].H_2O$											

	t (min) =	15	30	45	60	
PbS-OLA ₁	Ŋ(%)	39,4	40,6	40,6	68,0	
PbS-OLA ₂	η(%)	24,0	33,6	34,8	36,0	
PbS-OLA ₃	η(%)	31,6	32,8	34,4	34,8	
PbS-OLA ₄	Ŋ(%)	43,7	44,5	44,1	46,2	
PbS-OLA ₅	η(%)	39,3	43,3	44,5	45,8	
PbS-OLA ₆	η(%)	40,5	45,8	47,8	48,6	



Figure 64: Courbes d'efficacités de dégradation des catalyseurs à différents temps d'irradiation en utilisant OLA comme agent et (a) $[Pb(L_1)_2]$ et (b) $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs.



Figure 65: Histogrammes de l'efficacité de la dégradation des catalyseurs à différents temps d'irradiation en utilisant OLA comme agent stabilisant et (a) $[Pb(L_1)_2]$ et (b) $[Pb(L_2)_2]$.H₂O.

III.5.2 Propriétés photocatalytiques des NPs de PbS obtenues en utilisant HDA comme agent stabilisant

L'influence de la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant sur l'activité photocatalytique des NPs de PbS obtenues (c'est-à-dire en utilisant HDA (C_{16})) a été étudiée sur des effluents synthétiques contenant du colorant bleu de méthylène sous irradiation UV. Les spectres d'absorption de la solution du colorant bleu de méthylène contenant des NPs de

PbS obtenues dans l'HDA après exposition à la lumière UV à différents temps (15, 30, 45 et 60 min) ont été présentés à la Figure 103 de l'annexe 6. Lorsque, le temps d'exposition a été augmenté de 0 à 60 min, le pic d'intensité d'absorption diminue en raison de la dégradation du colorant BM. Les NPs de PbS obtenues à 190 °C (PbS-HDA₁) et 230 °C (PbS-HDA₂) en utilisant le complexe de $[Pb(L_1)_2]$ montrent des taux de dégradation de 28,3 % et 60,0 % respectivement après 60 min d'irradiation UV, d'autre part, les NPs de PbS obtenues à 270 °C (PbS-HDA₃) ont révélé une efficacité de dégradation maximale de 48,0 % après 45 min (Tableau XXII). Le taux de dégradation des nanoparticules de PbS obtenues à 230 °C est supérieur à celle des nanoparticules de PbS obtenues à 190 °C et 270 °C après 60 min d'irradiation UV (Figure 66a et 67a). Lorsque le complexe de $[Pb(L_2)_2]$.H₂O a été utilisé, des taux de dégradation de 54,4 %, 58,0 % et 42,0 sont obtenus pour les NPs de PbS-HDA₅ (230 °C), PbS-HDA₆ (270 °C) et PbS-HDA₄ (190 °C) après 60 min respectivement d'irradiation UV (Tableau XXII). L'efficacité de dégradation des NPs de PbS obtenues à 270 °C (PbS-HDA₆) est supérieure à celle des nanoparticules de PbS obtenues à 230 °C (PbS-HDA₅) et 190 °C (PbS-HDA₄) après 60 min d'irradiation UV (Figure 66b et 67b). La température de réaction et le type de précurseurs pourraient avoir un effet sur les propriétés photocatalytiques des NPs de PbS en corrélation avec la littérature [222]. De plus, l'augmentation du taux de dégradation avec les nanoparticules de PbS-HDA₆ (58,0 %) et PbS-HDA₂ (60,0 %) pourrait être attribuée à la nature poreuse de la surface des nanoparticules [222]. L'efficacité de dégradation observée avec les nanoparticules synthétisées en utilisant HDA comme agent stabilisant est relativement proche de celle observée pour la dégradation du bleu de méthylène en utilisant des NPs de PbS obtenue par Mishra et al [229].

Tableau XXII : Efficacité de dégradation des NPs de PbS obtenues dans HDA en utilisant $[Pb(L_1)_2]$ et $[Pb(L_2)_2]$.H₂O.

	t (min) =	15	30	45	60	
PbS-HDA ₁	Ŋ(%)	14,0	23,5	24,1	28,3	
PbS-HDA ₂	η(%)	46,4	49,0	55,0	60,0	
PbS-HDA ₃	η(%)	40,0	47,0	48,0	45,2	
PbS-HDA ₄	Ŋ(%)	42,0	45,2	50,0	42,0	
PbS-HDA ₅	η(%)	40,4	42,2	53,0	54,4	
PbS-HDA ₆	η(%)	41,0	45,2	50,0	58,0	



Figure 66: Courbes d'efficacité de dégradation des catalyseurs à différents temps d'irradiation en utilisant HDA comme agent stabilisant et (a) $[Pb(L_1)_2]$ et (b) $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs.



Figure 67: Histogrammes de l'efficacité de la dégradation des catalyseurs à différents temps d'irradiation en utilisant HDA comme agent stabilisant et (a) $[Pb(L_1)_2]$ et (b) $[Pb(L_2)_2]$.H₂O comme précurseurs.

En résumé, on observe que la modification de la longueur de la chaine carbonée de l'agent stabilisant (c'est-à-dire lorsqu'on passe de $C_{18}(OLA)$ à $C_{16}(HDA)$ affecte les activités photocatalytiques des nanoparticules de plomb(II) sulfure obtenues. L'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène dépend de la quantité de paires électron-trou générées qui sont capables de réagir à la surface des NPs de PbS. Par conséquent, sous irradiation, le matériau devrait favoriser la séparation d'électron-trou et empêcher la recombinaison des porteurs de charge et permettre la production de plus d'espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles et oxygénés, qui agissent ensuite comme des centres actifs pour réagir avec les colorants organiques et les oxydes (Figure 68) [124].



Figure 68: Mécanisme de dégradation du BM par les NPs de PbS préparées dans OLA, HDA comme agents stabilisants à 190 °C, 230 °C et 270 °C.

Le Tableau XXIII présente un résumé de la variation des paramètres de réaction sur la taille, forme, les propriétés optiques et photocatalytiques des NPs de cuivre sulfure.

Tableau XXIII: Résumé des conditions de réaction sur la taille, la forme, les propriétés optiques et photocatalytiques des NPs de PbS.

Complexes	Agent	Agent	Température	Morphologies	Eg	Taille	Taux de
	dispersant	stabilisant	(°C)		(eV)	moyenne	dégradations
						(nm)	(%)
			190	Cubique	2,75	55	68,0
		OLA	230	Cubique	2,96	56	36,0
[Pb(L ₁) ₂]			270	Cubique	2,45	65	34,8
	OLA		190	Cubique	2,15	56	28,3
		HDA	230	Cubique	2,92	44	60,0
			270	Cubique	2,42	68	45,2
			190	-	2,40	-	46,2
		OLA	230	-	2,96	-	45,8
			270	-	2,45	-	48,6
$[\mathbf{Pb}(\mathbf{L}_2)_2].\mathbf{H}_2\mathbf{O}$	OLA		190	Semi-sphérique à	3,11	26	42,0
		HDA		cubique			
			230	Cubique	2,46	34	54,4
			270	Nanotiges	2,97	41	58,0

Les complexes de plomb (II) ont été utilisés avec succès pour la préparation des nanoparticules de PbS par la méthode de thermolyse en utilisant OLA et HDA comme agents stabilisants, à différentes températures (190 °C, 230 °C, 270 °C). La température de réaction, la nature des précurseurs et des agents stabilisants ont influencé la taille, la forme et les propriétés optiques des nanoparticules de PbS. Le taux de la dégradation du bleu de méthylène par les nanoparticules de PbS synthétisées dans OLA et HDA varie de 28,3 à 68,0 %, ce qui montre que, les nanoparticules de PbS sont un candidat prometteur pour les applications photocatalytiques dans le traitement des eaux usées.

III.6 Caractérisation des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS

Les nanoparticules de CuS ont été décorées avec succès à la surface des nanoparticules de CdS et de ZnS par la méthode d'injection à chaud en utilisant l'huile d'olive comme agent stabilisant vert. Les nanocomposites de CuS-CdS et de CuS-ZnS ont été synthétisées par une méthode d'injection à chaud en utilisant les complexes de thiosemicarbazones de cuivre(II), zinc (II) et le complexe mixte de thiosemicarbazone de cadmium (II) comme précurseurs à source unique. Notre objectif est d'étudier l'effet du couplage de CuS, sur la morphologie, la taille et les propriétés optiques et photocatalytiques des nanoparticules de CdS et ZnS.

III.6.1 Caractérisation structurale des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS par la DRX

Afin d'examiner les structures cristallines et les phases des échantillons synthétisés (CuS, CdS, ZnS, CuS-CdS et CuS-ZnS), des études DRX ont été réalisées et les résultats sont présentés aux Figures 69 et 70. Les pics de diffraction des nanoparticules de CuS synthétisés sont indexés à la phase hexagonale covellite de CuS (JCPDS No. 78-2121) et sont en accord avec les travaux de Deng et al [230]. Le diffractogramme de DRX des nanoparticules de CdS présente plusieurs pics de diffraction à 24,92°, 26,66°, 28,32°, 36,82°, 43,90°, 48,11°, 52,10°, 53,07°, 67,16° et 78. 34°, attribuable aux plans (100), (002), (101), (102), (110) (103), (112), (203), (112), (204) de la phase hexagonale de CdS (fiche JCPDS n° 01-080-0006) [231]. Par contre, les nanoparticules de ZnS possèdent trois pics larges de diffraction correspondant aux plans cristallographiques (111), (220), et (311) de la phase cubique et sont en accord avec le modèle standard (JCPDS n° 05-0566) [232]. Pour les nanocomposites de CuS-CdS, les diffractogrammes de diffraction des rayons X sur poudre montre des pics de phase hexagonale de CuS et CdS dans les nanocomposites CuS-CdS, qui sont assignés comme "o" et "*" respectivement. L'existence de ces deux composants implique que, les nanocomposites de CuS-CdS ont été préparés avec succès. Le diffractogramme des rayons X sur poudre des

nanocomposites de CuS-ZnS révèle deux ensembles de pics caractéristiques, qui sont attribuables à la phase cubique de ZnS (représentée par un astérisque) et la phase hexagonale de CuS (assignée par "o") [230, 232]. Par conséquent, l'échantillon type tel que préparé est bien un nanocomposite composé de ZnS et de CuS, ce qui confirme la formation de matériaux nanocomposites CuS-ZnS. En outre, les pics DRX du CdS et ZnS se sont déplacés vers un avec la décoration des nanoparticules de CuS. Ce déplacent pourrait être dû à la formation des défauts. Les défauts ont tendance à se former dans la zone d'interface des nanocomposites en raison de la non-concordance des réseaux entre les deux composants. Par conséquent, le déplacement des pics DRX du CdS et du ZnS peut être attribué à la formation de défauts interfaciaux après la formation du CuS [230, 232]. Les structures cristallines cadmium sulfure, du zinc sulfure et du cuivre sulfure étant différentes, ils ne formeront pas de solution solide au cours du processus synthèse.



Figure 69: Diffractogrammes des rayons X sur poudre des nanoparticules de CuS, CdS et des nanocomposites de CuS-CdS.



Figure 70: Diffractogrammes des rayons X sur poudre des nanoparticules de CuS, ZnS et des nanocomposites de CuS-ZnS.

III.6.2 Composition et cartographie élémentaire des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS par l'analyse SXDE

La composition élémentaire des nanomatériaux de CuS, CdS, ZnS, CuS-CdS et CuS-ZnS a été effectuée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SXDE) et les résultats obtenus sont présentés à la Figure 104 de l'annexe 7 et la Figure 71. Le spectre SXDE montre clairement que les nanoparticules de CuS, CdS et de ZnS sont constituées des éléments Cu, Cd, Zn et S uniquement, sans autres impuretés. En outre, le spectre SXDE de CuS-CdS et CuS-ZnS a confirmé l'existence de pics correspondant aux atomes de Cu, Cd, Zn et suggérant la formation des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS. Afin d'étudier la distribution des éléments des échantillons préparés, la cartographie élémentaire des nanocomposites de CuS-CdS et GXDE) (Figure 72). Les résultats montrent que les éléments S, Cu, Cd et Zn sont distribués de manière homogène à la surface des nanocomposites, confirmant ainsi la formation des nanocomposites de CuS-ZnS.



Figure 71: Spectres SXDE des nanocomposites de (a) CuS-CdS et (b) CuS-ZnS.



Figure 72: Images de la cartographie élémentaire des nanocomposites de (a) CuS-CdS et (b) de CuS-ZnS.

III.6.3 Caractérisation de la morphologique des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS par la MET

La morphologie des photocatalyseurs synthétisés a été examinée par la MET et les images obtenues pour les nanoparticules de CuS, CdS, ZnS et les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS sont présentées à la Figure 73. Les nanoparticules de CuS présentent une morphologie de tiges agglomérées avec une taille d'environ 47 nm. Les nanoparticules de CdS, quant à elles, présentent des structures agglomérées de forme ovale avec des tailles d'environ 22 nm. De même, des particules agglomérées sont observées dans le cas des nanoparticules de ZnS. Les Figures 73(d) et 73(e) montrent des images MET de particules nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS. Des particules de CuS hexagonales et ovales irrégulières recouvertes de nanoparticules de CdS et de ZnS avec des tailles d'environ 58 nm et 30 nm respectivement ont été obtenues. Les images MET montrent des nanoparticules de CuS agglomérées à la surface des nanoparticules de CdS et de ZnS. Les résultats révèlent que, le couplage de CuS affecte la morphologie de CdS et ZnS.



Figure 73: Images MET des NPs de (a) CuS, (b) CdS, (c) ZnS et des nanocomposites de (d) CuS-CdS et (e) CuS-ZnS.

III.6.4 Caractérisation de la morphologie de surface des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS par la MEB

La morphologie de surface des nanoparticules de CuS, CdS, ZnS et les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS a été explorée par l'analyse MEB et les images correspondantes sont présentées également à la Figure 74. Les nanoparticules de CuS et de ZnS ont une morphologie sphérique, tandis que les nanoparticules de CdS forment une surface agglomérée et poreuse. Après le couplage du CuS avec les nanoparticules de CdS et ZnS, on observe une

morphologie agglomérée en forme de fleur avec une surface poreuse. Ces résultats indiquent que, le couplage de CuS affecte la morphologie de surface du CdS et du ZnS. La morphologie et l'état de surface des matériaux peuvent jouer un rôle important sur l'activité photocatalytique. Ainsi, les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS en forme de fleurs synthétisés avec une surface poreuse peuvent être des matériaux prometteurs pour des applications photocatalytiques [79].



Figure 74: Images MEB des NPs de (a) CuS, (b) CdS, (c) ZnS et des nanocomposites de (d) CuS-CdS et (e) CuS-ZnS.

III.6.5 Propriétés optiques des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS

Les spectres d'absorption UV-visible avec leurs tracés de tauc correspondants pour les nanoparticules de CuS, CdS, ZnS et les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS sont présentés à la Figure 105 de l'annexe 7 et la Figure 75. D'après les courbes obtenues, les valeurs de l'énergie de la bande interdite pour les nanoparticules de CuS, CdS, ZnS et les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS sont respectivement 3,06 eV, 3,02 eV, 2,85 eV, 2,84 eV et 3,12 eV. Ce qui suggère que l'énergie de la bande interdite de CdS est fortement réduite après l'introduction de CuS dans CdS pour former les nanocomposites de CuS-CdS. En particulier, l'énergie de la bande interdite est passée de 3,02 eV à 2,84 eV. Cependant, l'énergie de la bande interdite de ZnS (2,85 eV) a augmenté après avoir couplé le CuS avec
ZnS pour obtenir les nanocomposites de CuS-ZnS (3,12 eV), et un phénomène de décalage vers le bleu est observé. Ce phénomène pourrait être dû aux changements de la transition électronique en raison de la diminution de la taille des nanoparticules, la bande interdite devient plus large. Ce qui entraîne le déplacement de la bande d'absorption vers des courtes longueurs d'ondes [233]. Les résultats démontrent que, la combinaison de CuS avec CdS et ZnS a un effet sur leurs propriétés optiques, ce qui a permis d'améliorer la réponse photocatalytique.



Figure 75: Courbes de Tauc des NPs de CuS, CdS, ZnS et des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS.

III.6.6 Propriétés photocatalytiques des nanoparticules de CuS, CdS, ZnS et des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS.

L'énergie gap, la forme, la taille et les procédés de synthèse sont les paramètres importants qui déterminent les propriétés des nanomatériaux. L'activité photocatalytique des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS obtenus a été évaluée sur la dégradation du BM sous irradiation UV. Pour faire une étude comparative, des tests photocatalytiques des nanoparticules de CuS, CdS et ZnS ont également été réalisés dans les mêmes conditions. La dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène avec les photocatalyseurs CuS, CdS, ZnS, CuS-CdS et CuS-ZnS sous irradiation UV est présentée à la Figure 106 de l'annexe 7, dans le Tableau XXIV et aux Figures 76 et 77. L'activité photocatalytique des nanomatériaux de CdS, CuS, CuS-CdS, ZnS et CuS-ZnS montre des taux de dégradation de 35,1 %, 42,0 %, 54,0 %, 57,0 et 65 %, respectivement (Figures 76, 77 et Tableau XXIV). On peut observer que, les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS montre une activité plus élevée lors de la dégradation du Bleu de méthylène par rapport aux NPs de CuS, CdS et ZnS simples. Le taux de photodégradation du Bleu de méthylène sur les photocatalyseurs synthétisés peut être classé selon l'ordre suivant : CuS-ZnS > ZnS > CuS-CdS > CuS > CdS. Les résultats montrent que, les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS ont une meilleure performance que leurs deux composants. La performance supérieure du photocatalyseur peut être attribuée à l'amélioration de la réponse à la lumière UV [234, 235]. Une étude comparative sur l'efficacité des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS, révèlent que les nanocomposites de CuS-ZnS (65 %) ont montré une meilleure activité pour la dégradation du bleu de méthylène par rapport aux nanocomposites de CuS-CdS (54,0 %) dans les conditions de réaction similaire. La raison de l'amélioration de l'efficacité photocatalytique en utilisant les nanocomposites de CuS-ZnS peut être due à une meilleure séparation des porteurs de charge à la surface du catalyseur. De plus, la disponibilité des sites actifs à la surface des nanocomposites de CuS-ZnS est également augmentée, ce qui accroît le taux de dégradation du bleu de méthylène [236, 237]. L'efficacité élevée de la photodégradation des nanocomposites peut être expliquée par la formation d'une hétérostructure, qui favorise la séparation des électrons et des trous photogénérés qui contribuent à la réaction de décomposition photocatalytique du BM [237].

Tableau XXIV: Efficacités de dégradation des nanomatériaux de CuS, CdS, ZnS,CuS-CdS et CuS-ZnS.

	t (min) =	15	30	45	60	75	90
CuS	Ŋ(%)	34,0	36,2	38,0	40,0	41,1	42,0
CdS	η(%)	24,3	26,5	28,1	30,0	33,0	35,1
ZnS	η(%)	35,0	45,4	46,5	51,0	51,3	57,0
CuS-CdS	η(%)	41,3	44,3	46,5	48,0	48,1	54,0
CuS-ZnS	η(%)	39,4	54,0	56,2	58,4	61,0	65,0



Figure 76: Courbes des efficacités de dégradation du BM à différents temps d'irradiation en utilisant les NPs de CuS, CdS, ZnS et les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS.



Figure 77: Histogrammes des efficacités de dégradation du bleu de méthylène à différents temps d'irradiation en utilisant les NPs de CuS, CdS, ZnS et les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS.

III.7 Caractérisation des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des composites Cu_xS-ZnO avant et après le recuit ont été étudiées plus en détail afin de souligner leur influence sur l'activité photocatalytique.

III.7.1 Caractérisation structurale des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO

Les propriétés structurales de la couche mince de ZnO et des couches minces composites de Cu_xS -ZnO ont été étudiées et les diffractogrammes sont représentés à la Figure 78. Tous les pics de diffraction des couches minces de ZnO de la Figure 78(a) sont assignés à la structure hexagonale (JCPDS-00-065-0726). Les données DRX pour les couches minces de nanocomposites de Cu_xS -ZnO déposées à 300 °C (Figure 78(b)) et après recuit à 400 °C (Figure 80(c)) montrent les combinaisons de deux ensembles de motifs : l'un attribué au ZnO (JCPDS-01-089-1394) et l'autre (représenté par **) correspondant aux structures cristallines de $Cu_{1.8}S$ (JCPDS-00-04-0881) [238] et de Cu_2S (JCPDS-01-072-1071) [239, 240]. Les diffractogrammes des nanocomposites de Cu_xS -ZnO déposés à 300 °C et après le traitement à 400 °C présentent également les pics caractéristiques de la structure hexagonale. Les diffractogrammes soulignent la faible cristallinité relative de Cu_xS par rapport à ZnO, car les pics de Cu_xS sont de plus faible amplitude dans les diffractogrammes. La présence de la phase

de CuO dans les couches minces de nanocomposites est le résultat d'une pulvérisation utilisant l'air comme gaz porteur, favorisant ainsi la formation de CuO. De plus, le traitement au recuit augmente cette phase dans les nanocomposites. Les résultats montrent également une augmentation de la cristallinité après le recuit 400 °C.



Figure 78: Diffractogrammes des couches minces de (a) ZnO, (b) des nanocomposites de Cu_xS -ZnO avant et (c) après le recuit à 400 °C.

III.7.2 Composition élémentaire des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (SXDE) a été utilisée pour obtenir la composition élémentaire de la surface des films minces des nanocomposites déposés à 300 °C et après recuit à 400 °C et les résultats sont répertoriés dans le Tableau XXV. Ces résultats montrent que la surface contient principalement les éléments Cu, S, Zn et O dans les nanocomposites déposés à 300 °C avec un rapport stœchiométrique Cu_xS : ZnO de 1 : 2.4 et, de 1 : 2.3 après recuit à 400 °C. De plus, d'autres éléments (Si, Ca) provenant du substrat en verre ont été identifiés, prouvant que les couches sont très fines. La présence d'atomes de Cl à la surface des couches minces de nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposés à 300 °C est le résultat du précurseur zinc chlorure utilisé pour le dépôt. L'excès d'oxygène dans les nanocomposites de Cu_xS-ZnO obtenus à 300 °C et après le recuit à 400 °C peut être le résultat de l'oxygène absorbé à la surface pendant la pulvérisation et de l'oxydation partielle de Cu_xS en Cu_xO. Ces résultats corroborent bien avec les données de la DRX.

Cu _x S-ZnO déposé à 300 °C		Cu _x S-ZnO après recuit à 400 °C			
Eléments	Atomes %	Eléments	Atomes %		
Zn	21.47	Zn	15.28		
0	44.28	0	52.30		
Cu	15.17	Cu	15.21		
S	10.73	S	8.71		
Cl	0.89	Cl	-		
Si	6.46	Si	7.21		
Ca	1.00	Ca	1.28		

Tableau XXV: SXDE des couches minces composites de Cu_xS -ZnO avant et après le recuit à 400 °C.

III.7.3 Morphologie des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO

Des analyses MEB ont été effectuées afin d'étudier la morphologie de la surface des couches minces nanocomposites et les résultats sont représentés à la Figure 79. Les couches minces de Cu_xS montrent des particules granulaires agglomérées avec des fissures (Figure 79(a)) tandis que les films minces de ZnO sont déposés sous forme de cristaux agglomérées (Figure 79(b)). Après le dépôt de ZnO sur le verre/Cu_xS, les nanocomposites de Cu_xS-ZnO présentent une surface granulaire (Figure 79(c)) avec des fissures à la surface. Après un recuit à 400 °C (Figure 79(d)), les couches minces ont un aspect moins compact avec moins de fissures à la surface.



Figure 79: Images MEB de Cu_xS (a), ZnO (b) et des nanocomposites de Cu_xS-ZnO (c) avant et (d) après le recuit à 400 °C.

III.7.4 Topographie de surface des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO

Les images AFM des nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposés à 300 °C (Figures 80(a) et 80(b)) et (Figures 80(c) et 80(d)) après recuit à 400 °C réalisées en mode hauteur confirment les résultats décrits dans les images MEB et permettent d'estimer la rugosité moyenne de 83,47 nm et 145,13 nm, respectivement. Ces valeurs suggèrent que, le recuit augmente la rugosité moyenne en raison des réactions de surface supplémentaires (par exemple, l'oxydation du Cu_xS en CuO). L'augmentation de la rugosité moyenne après le recuit peut être liée à la croissance/agrégation des petits grains formant des grains plus grands et bombés avec des micropores. Cette augmentation des valeurs de rugosité due à la présence d'agrégats hérissés et bosselés peut se traduire par un plus grand nombre de sites actifs, augmentant ainsi l'activité photocatalytique [241-243].



Figure 80: Images 2D (a, b) et 3D (c, d) des nanocomposites de CuxS-ZnO avant (a, c) à 300 °C et après le recuit pendant 1 h (b, d) à 400 °C.

III.7.5 Propriétés optiques des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO

L'activité photocatalytique d'un matériau est influencée par ses propriétés optiques. La transmittance et la réflectance diffuse ont été utilisées dans ce travail de thèse afin d'étudier les propriétés optiques des couches minces nanocomposites de Cu_xS -ZnO.

III.7.5.1 Transmittance des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO

Les spectres de transmittances des films minces de ZnO et de Cu_xS nus et des composites Cu_xS-ZnO déposées à 300 °C et après recuit à 400 °C sont représentés à la Figure 81. Le spectre du film mince de ZnO montre une transmittance maximale d'environ 80 % dans la région du visible, ce qui est proche des valeurs rapportées dans la littérature [244], alors que les films minces de Cu_xS ont une faible valeur de transmittance, de 18 % maximum. Pour le composite Cu_xS-ZnO déposée à 300°C, une légère augmentation de la transmittance, proche de 23 %, est observée comme résultat de l'interaction entre les couches minces de Cu_xS et de ZnO et/ou comme résultat de l'oxydation partielle de la couche mince de Cu_xS. Cette valeur augmente à environ 54 % dans le composite Cu_xS-ZnO après un recuit à 400 °C. Cette augmentation de la transmittance peut être due à l'augmentation de la taille des grains et à l'amélioration de l'homogénéité structurale (qui évite la diffusion) et de la cristallinité ainsi qu'à une composition de surface modifiée, comme déjà expliqué.



Figure 81: Spectres de transmittance optique de (a) ZnO, (b) Cu_xS -ZnO après recuit à 400 °C, (c) Cu_xS -ZnO déposé à 300 °C et (d) Cu_xS .

III.7.5.2 Réflectance diffuse des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO

Les spectres de réflectance diffuse des films minces de ZnO et de Cu_xS et des composites Cu_xS-ZnO déposés à 300 °C et après recuit à 400 °C sont représentés à la Figure 82. Les résultats montrent que, le film mince de ZnO présente la réflectance la plus élevée dans toute la région du visible, tandis que la réflectance diminue dans la région visible après le dépôt du film mince de ZnO sur Cu_xS et le recuit à 400 °C, ce qui indique que les films minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO obtenu après le recuit pourraient être un meilleur photocatalyseur sous irradiation visible. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [245]. En effet, la couche mince de Cu_xS peut supporter le transport des porteurs de charges photogénérés dans la bande de conduction du ZnO tout en supprimant leur recombinaison grâce à l'hétérojonction n-p. L'hétérojonction favorise également l'alignement des niveaux de Fermi et facilite ainsi le transport des électrons trous sur des chemins différents.



Figure 82: Spectres de réflectance diffuse de ZnO, Cu_xS et Cu_xS -ZnO déposé à 300 °C et après recuit à 400 °C.

La bande interdite et les niveaux d'énergie d'activation des couches minces ont été estimés à l'aide des courbes de Tauc [246, 247] et les résultats sont représentés à la Figure 83. La bande interdite d'énergie directe calculée pour le ZnO et pour les couches minces de Cu_xS est de 3,15 eV et 2,63 eV, tandis que pour les nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposés à 300 °C et après recuit à 400 °C, l'énergie band gap a été estimée à 2,80 et 2,08 eV respectivement. Ces valeurs sont proches de celles rapportées dans la littérature et dépendent fortement de la composition et de la cristallinité des couches minces [246, 248]. Ces résultats révèlent que, la valeur de la bande interdite des couches minces de ZnO a été réduite de 3,15 à 2,80 eV après le dépôt sur la couche de Cu_xS à 300 °C, ce qui confirme la création de bonnes interfaces entre ces deux couches minces. Ces résultats montrent également que, l'énergie de la bande interdite des nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposés à 300 °C diminue de 2.80 à 2.08 eV après recuit, ce qui prouve leur activation dans le visible.



Figure 83: Courbes de Tauc des couches minces de (a) Cu_xS , (b) ZnO et des nanocomposites de Cu_xS -ZnO (c) avant et (d) après le recuit pendant 1 h à 400 °C.

III.7.2 Propriétés photocatalytiques des couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO.

L'activité photocatalytique des films minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO a été évaluée dans la dégradation du BM sous irradiation UV-visible à des faibles valeurs d'irradiation à différentes durées de processus, et les résultats sont présentés à la Figure 84. Les spectres d'absorption correspondants sont illustrés à la Figure 107 de l'annexe 8. Les résultats montrent que, l'efficacité de la photodégradation est plus élevée lors de l'utilisation des nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposées à 300 °C (Figure 84(a)) par rapport à celle obtenue après recuit à 400 °C (Figure 84(b)) pour une durée d'irradiation de deux heures. Après environ trois heures d'irradiation, l'efficacité d'élimination des nanocomposites de Cu_xS-ZnO obtenues après un recuit à 400 °C devient plus élevée que celles déposées à 300 °C, ce qui peut être le résultat d'une surface moins obstruée par des sous-produits en raison d'une surface poreuse qui est l'un des aspects clés pour une meilleure performance photocatalytique. Ceci est en bon accord avec les images MEB. De plus, l'efficacité photocatalytique supérieure des nanocomposites obtenues après un recuit à 400 °C pourrait également être due à un degré de cristallinité plus élevé du matériau recuit qui conduit à une meilleure mobilité des porteurs de charges photogénérées. L'amélioration du transport des porteurs de charge empêche la recombinaison et permet de produire plus d'espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles.

L'efficacité d'élimination des colorants après une heure dans l'obscurité et six heures sous rayonnement UV+Visible est de 10,35 % et 13,32 % respectivement pour les nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposés à 300 °C et après recuit à 400 °C. L'efficacité photocatalytique accrue des films minces de nanocomposites de Cu_xS-ZnO recuits peut être attribuée à la cristallinité qui empêche la recombinaison comme déjà soulignée. De plus, la quantité de CuO qui augmente après le recuit dans les films minces nanocomposites pourrait également augmenter l'activité photocatalytique. Ainsi, la teneur en CuO et l'augmentation du degré de cristallinité peuvent être responsables du résultat de l'efficacité photocatalytique obtenue.

Compte tenu de la faible valeur d'irradiation utilisée dans les expériences (55 W/m²), des taux de photodégradation plus élevées sont à prévoir sous rayonnement solaire naturel (avec une valeur d'irradiation moyenne de 500-1000 W/m²). Les résultats enregistrés en utilisant les nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposés à 300 °C et après recuit à 400 °C représentent une amélioration par rapport aux travaux rapportés dans la littérature en utilisant les films minces de TiO₂/Cu_xS-CuO/SnO₂ testés avec le même scénario d'irradiation et en utilisant des solutions de phénol avec une concentration de 4,10 et 20 ppm. Après 6 heures d'irradiation, l'efficacité la plus élevée enregistrée était dans ce cas de 8,75 % pour la concentration de polluant de 4 ppm ; 6,8 % pour celle de 10 ppm et 6,9 % pour celle de 20 ppm [249].



Figure 84: Courbes de dégradation photocactalytique du BM avant et après le recuit pendant 1h à 400 °C.

Le mécanisme de transport et de séparation des espèces de paires électrons/trous photogénérées, lié aux différentes bandes d'énergies au sein des différentes structures des constituants du matériau nanocomposite global, est illustré plus en détail à la Figure 85. L'hétérojonction favorise également l'alignement des niveaux de Fermi et facilite donc le transport des électrons et des trous sur des chemins différents comme déjà mentionné. Par conséquent, dans les photocatalyseurs de Cu_xS-ZnO, les trous et les électrons ont pu circuler d'un semi-conducteur à l'autre, réduisant ainsi la recombinaison d'électron-trou. Une phase unique de Cu_xS est difficile à obtenir, et le principal sous-produit qui est le CuO peut agir comme un cocatalyseur et pourrait donc diminuer l'énergie d'activation de l'ensemble pour initier facilement l'activité photocatalytique.



Figure 85: Position de la bande d'énergie interdite, de la bande de valence et de conduction des catalyseurs.

En résumé, une méthode relativement simple, peu coûteuse et évolutive, la pyrolyse par pulvérisation robotisée, a été utilisée pour le dépôt des films minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO, et la formation de ces films minces a été confirmée par les analyses DRX et SXDE. Les résultats de la microscopie à force atomique prouvent que, la rugosité de la surface augmente pendant le recuit ainsi que le degré de cristallinité. L'énergie d'activation des nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposées à 300 °C et après recuit à 400 °C a été estimée d'après les courbes de Tauc, à 2,80 eV et 2,08 eV, respectivement, ce qui prouve l'activation dans le visible de ces nanocomposites. Les résultats de la photocatalyse démontrent que les nanocomposites de Cu_xS-ZnO après recuit à 400 °C ont une meilleure réponse photocatalytique par rapport aux nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposés à 300 °C dans la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène, suite à un degré de cristallinité et une rugosité de surface plus élevés. Cette méthode de dépôt peut être étendue à d'autres films minces nanocomposites de métaux sulfures/oxydes couplés de manière similaire, visant une activité photocatalytique améliorée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Parvenu au terme de ce travail, dont-il était question d'une part de synthétiser et caractériser les nanomatériaux de PbS, Cu₉S₅, CuS-CdS et CuS-ZnS en utilisant les complexes de thiosémicarbazones comme de nouveaux précurseurs à source unique. D'autre part, de faire la déposition des couches minces de Cu_xS-ZnO utilisant la méthode de pyrolyse par pulvérisation robotisée et évaluer leurs propriétés optiques et photocatalytiques, nous pouvons dire que les objectifs fixés ont été atteints. Les complexes de Cu(II), Pb(II), Zn(II) et Cd(II) à partir des ligands thiosémicarbazones de 2-(thiophen-2-ylméthylène)hydrazine-1carbothioamide (L1H), 2-(1-(thiophen-2-yl)éthylidène)hydrazine-1-carbothioamide (L2H) et 2-(phényl(pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine-1-carbothioamide (L₃H) ont été synthétisés et caractérisés à l'aide de diverses techniques spectroscopiques et analyses élémentaires. La structure cristalline du complexe de [Cd(C₁₀H₁₄N₄S)₂Cl₂] a été également élucidée et cristallise dans un système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_{1/c}$ et un nombre de motifs par maille Z= 4. Les propriétés thermiques de ces complexes de thiosémicarbazones ont été étudiées et ont montré qu'ils peuvent être utilisés comme d'excellents précurseurs à source unique pour la préparation des nanomatériaux de métaux sulfures.

Ces complexes ont été utilisés comme précurseurs à source unique pour la fabrication des nanoparticules de Cuivre (Cu₉S₅), plomb sulfure (PbS) et des nanocomposites de CuS-CdS et de CuS-ZnS. Des amines comme l'oleylamine (OLA), l'hexadécylamine (HDA) et le dodécylamine (DDA) ont été utilisées comme agents stabilisants dans la thermolyse des précurseurs à 190, 230 et 270 °C. L'huile d'olive a également été utilisée comme agent stabilisants pour la préparation des nanocomposites de CuS-CdS et de CuS-ZnS à 250 °C. Les nanomatériaux obtenus ont été appliqués dans la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène utilisé comme effluent synthétique. Les résultats obtenus révèlent que, les effets de confinement quantique observés dans la bande d'énergie interdite des NPs de cuivre et de plomb sulfure synthétisées dépendent de la nature de l'agent stabilisant, de la température de réaction et du type de précurseur utilisés. La combinaison du CuS avec le CdS et le ZnS a également révélé une influence sur les propriétés optiques des nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS. La même tendance est observée dans la formation de diverses morphologies (hexagonales, rectangulaires, cubique, nanotige à presque sphérique pour les nanoparticules de

PbS. La température de réaction, la nature des précurseurs et des agents stabilisants ont montré un effet sur la taille, la forme et les propriétés optiques des nanoparticules de Cu₉S₅ et de PbS. Les images de la MET et MEB des nanocomposites de CuS-CdS et de CuS-ZnS ont montré des particules agglomérées avec une surface poreuse en forme de fleur. Le couplage de CuS avec le CdS et le ZnS a affecté la nature ou la morphologie de surface des nanocomposites. La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) a révélé la formation de la phase digénite cristalline rhomboédrique Cu₉S₅ avec le groupe spatial R-3m pour les Nps des Cu_xS_y et cubique à faces centrées pour les NPs de PbS. Tandis que, qu'un mélange de phases hexagonales dominées par CuS et CdS a été observé dans les nanocomposites CuS-CdS. En revanche, un mélange de phases hexagonales de CuS et cubiques de ZnS a été observé pour CuS-ZnS. L'analyse SXDE a confirmé la présence d'éléments Cu, S, Cd et Zn dans les nanocomposites de CuS-CdS et de CuS-ZnS.

Les taux de dégradation variant de 47,1 % à 80,0 % ont été obtenus après 90 min d'irradiation avec les NPs de Cu₉S₅ et de 28,3 % à 68,0 % avec les NPs de PbS après 60 min d'irradiation en utilisant 10 mg, 5 mg de catalyseur respectivement, indiquant que les nanoparticules ont un potentiel dans la dégradation des polluants organiques (colorants). La variation de la température de réaction, la longueur de la chaîne carbonée de l'agent stabilisant et le type précurseur utilisé ont montré un effet sur les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de Cu₉S₅ et PbS. Par contre, le taux de dégradation observé dans le cas des nanocomposites de CuS-CdS (54 %) et de CuS-ZnS (65 %) est plus élevé que celui observé dans le cas des nanoparticules de CuS (42,0 %), de CdS (35,1 %) et de ZnS (57 %) simples en utilisant 10 mg de catalyseur après 90 min d'irradiation. Les performances photocatalytiques des nanocomposites observées pourraient être attribuées à l'effet du couplage de CuS sur les nanoparticules de CdS et de ZnS. Les résultats ont montré que, ce travail fournit une méthode simple et efficace pour améliorer l'activité photocatalytique des nanoparticules semiconductrices.

Une autre méthode relativement simple, peu coûteuse et évolutive, la pyrolyse par pulvérisation robotisée, a également été utilisée pour le dépôt des films minces nanocomposites de Cu_xS/ZnO à 300 °C puis, ont été recuits à 400 °C pendant une heure afin d'améliorer leurs cristallinités. Les analyses DRX et SXDE ont confirmé la formation des couches minces nanocomposites de Cu_xS/ZnO à 300 °C et après recuit à 400 °C. Les résultats

de la microscopie à force atomique ont prouvé que, la rugosité de la surface augmente avec le recuit ainsi que, le degré de cristallinité. L'énergie de la bande interdite des nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposées à 300 °C et après recuit à 400 °C a été estimée à 2,80 eV et 2,08 eV respectivement, ce qui prouve leur activation dans le Visible. Les résultats de la photocatalyse ont montré que, les couches nanocomposites de Cu_xS-ZnO obtenues après recuit à 400 °C ont une meilleure activité photocatalytique par rapport aux nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposés à 300 °C dans la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (10 ppm). Ce qui pourrait être due à l'augmentation du pourcentage de cristallinité et une rugosité de surface plus élevés. Cette méthode de dépôt peut être étendue à d'autres films minces composites de métaux sulfures et d'oxydes couplés de manière similaire, visant une activité photocatalytique améliorée dans le visible.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent que, ces nanomatériaux peuvent être utilisés comme des potentiels photocatalyseurs pour le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.

Nous envisageons à l'avenir, approfondir et enrichir d'avantage ce travail. Pour cela, nous allons :

- Poursuivre la culture des monocristaux, dans le but d'avoir une idée exacte sur la structure des composés à travers la diffraction des rayons x sur monocristal.
- Etudier les propriétés photocatalytiques des nanomatériaux métaux sulfures sur la dégradation des colorants dans des effluents industriels.
- Appliquer les nanomatériaux dans la production du dihydrogène par photocatalyse, les cellules solaires, la détection des gaz.

RÉFÉRENCES

RÉFÉRENCES

- [1] I.Dincer, Renewable energy and sustainable development: a crucial review, *Renew. Sustain. Energy Rev*, (2000), **4**(**2**), 157-175.
- [2] S.F.Ahmed, M. Mofijur, B.Ahmeda, T.Mehnaz, F.Mehejabina, D.Maliata, A.T.Hoang, G.M.Shafiullah, Nanomaterials as a sustainable choice for treating wastewater, *Environ. Res*, (2022), 214(3), 2-71.
- [3] S.Khanam, S.K.Rout, A Photocatalytic Hydrolysis and Degradation of Toxic Dyes by Using Plasmonic Metal–Semiconductor Heterostructures: A Review, *Chemistry*, (2022), 4, 454-479.
- [4] F.Jamal, A.Rafique, S.Moeen, J.Haider, W.Nabgan, A.Haider, M.Imran, G.Nazir, M. Alhassan, M.Ikram, Q.Khan, G.Ali, M.Khan, W.Ahmad, and M.Maqbool, Review of Metal Sulfide Nanostructures and their Applications, ACS Appl. Nano Mater, (2023), 6(9), 7077–7106.
- [5] Y.J. Xu, Promises and Challenges in Photocatalysis, Front. Catal, (2021), 1, 1-3.
- [6] I.Iavicoli, V.Leso, W.Ricciardi, L.L.Hodson, M.D.Hoover, Opportunities and challenges of nanotechnology in the green economy, *J. Environ. Health*, (2014), **78**, 2-13.
- [7] R.Kuhn, I.M.Bryant, R.Jensch, J.Böllmann, Applications of Environmental Nanotechnologies in Remediation, Wastewater Treatment, Drinking Water Treatment, and Agriculture, *Appl. Nano*, (2022), 3, 54-90.
- [8] J.C.Colmenares, R.Luque, J.M.Campelo, F.Colmenares, Z.Karpiński, A.A.Romero, Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: An Overview, *Materials*, (2009), 2(4), 2228-2258.
- [9] 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.

- [10] P.R.Sajanlal, T.S.Sreeprasad, A.K.Samal, T.Pradeep, Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions, *Nano Rev*, (2011), **2**, 1-52.
- [11] D.Bera, L.Qian, T.K.Tseng, P.H.Holloway, Quantum dots and their multimodal applications: A review, *Materials*, (2010), **3**, 2260-2345.
- [12] T.Edvinsson, Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, oneand zero-dimensional nanostructures, *R. Soc. Open Sci*, (2018), **5**, 2-15.
- [13] N.Mintcheva, G.Gicheva, M.Panayotova, W.Wunderlich, A.A.Kuchmizhak, S.A. Kulinich, Preparation and Photocatalytic Properties of CdS and ZnS Nanomaterials Derived from Metal Xanthate, *Materials*, (2019), **12**, 2-12.
- [14] T.Naseem, T.Durrani, The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review, *Environ. Toxicol. Chem*, (2021), 3, 59-75.
- [15] S.Munyaiab, N.C.Hintsho-Mbita, Green derived metal sulphides as photocatalysts for waste water treatment. A review, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem*, (2021), **4**, 1-11.
- [16] M. Duta, D. Perniu, A.Duta, Photocatalytic zinc oxide thin films obtained by surfactant assisted spray pyrolysis deposition, *Appl. Surf. Sci*, (2014), **306**, 80-88.
- [17] D.C.Onwudiwea, V.M.Nkwe, Morphological variations in Bi_2S_3 nanoparticles synthesized by using a single source precursor, *Heliyon*, **6**(7), 2-14.
- [18] S.L.Lee, C-J.Chang, Recent Progress on Metal Sulfide Composite Nanomaterials for Photocatalytic Hydrogen Production, *Catalysts*, (2019), 9, 1-25.
- [19] N.Abida, A.M.Khan, S.Shujait, K.Chaudhary, M.Ikram, M.Imran, J.Haider, M.Q.Khan, M.Maqbool, Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review, *Adv. Colloid Interface Sci*, (2022), **300**, 2-16.
- [20] G.Paramasivam, V.V.Palem, T.Sundaram, V.Sundaram, S.C.Kishore, S.Bellucci, Nanomaterials: Synthesis and Applications in Theranostics, *Nanomaterials*, (2021), 11(12), 2-22.

- [21] M.Huston, M.D.Bella, M.D.Bella, A.Gupta, Green Synthesis of Nanomaterials, Nanomaterials, (2021), 11(8), 1-29.
- [22] V.K.Singh, thin film deposition by spray pyrolysis techniques, J. emerg. Technol, (2017), 4(11), 90-98.
- [23] F.Pellegrino, L.Pellutiè, F.Sordello, C.Minero, E.Ortel, V-D.Hodoroaba, V.Maurino, Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles, *Appl. Catal*, (2017), **216**, 80-87.
- [24] V.Kumar, K.Singh, A.Kumar, M.Kumar, K.Singh, A.Vij, A.Thakur, Effect of solvent on crystallographic, morphological and optical properties of SnO₂ nanoparticles, *Mater. Res. Bull*, (2017), 85, 202-208.
- [25] J.Ungula, B.F.Dejene, Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method, *Physica B*, (2016), **480**, 26-30.
- [26] A.S.Pawar and S.S.Garje, Synthesis of Co_9S_8 and CoS nanocrystallites using Co(II) thiosemicarbazone complexes as single-source precursors, (2015), Bull.Mater.Sci., 38(7), 1843–1850.
- [27] K.I.Y.Ketchemen, S.Mlowe, L.D.Nyamen, P.T.Ndifon, N.Revaprasadu, Comparative study on the effect of precursors on the morphology and electronic properties of CdS nanoparticles, *Turk.J.Chem*, (2021), 45, 400-409.
- [28] K.I.Y.Ketchemen, M.D.Khan, S.Mlowe, L.D.Nyamen, P.T.Ndifon, P.O'Brien, N.Revaprasadu, Tailoring Shape and Crystallographic Phase of Copper Sulfde Nanostructures Using Novel Thiourea Complexes as Single Source Precursors, *J.Inorg.Organomet.Polym. Mater*, (2019), **29**, 917-927.
- [29] L.D.Nyamen, N.Revaprasadu, P.T.Ndifon, Low temperature synthesis of PbS and CdS nanoparticles in olive oil, *Mater. Sci. Semicond. Process*, (2014), 27, 191-196.
- [30] P.A.Ajibade, B.M.Sikakane, N.L.Botha, A.E.Oluwalana, B.Omondi, Synthesis and crystal structures of bis(dibenzyl dithiocarbamato)Cu(II) and Ag(I) complexes: Precursors for Cu_{1.8}S and Ag₂S nano-photocatalysts, *J. Mol. Struct*, (2020), **1221**, 1-9.

- [31] A.E.Oluwalana, P.A.Ajibade, Structural, optical and photocatalytic studies of hexadecylamine-capped lead sulfide nanoparticles, *Int. J. Ind. Chem*, (2020), **11**, 249-260.
- [32] S.Iravani, H.Korbekandi, S.V.Mirmohammadi and B.Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods, *Res Pharm Sci*, (2014), 9(6), 385-406.
- [33] M.A.Subhan,K.P.Choudhury, N.Neogi, Advances with Molecular Nanomaterials in Industrial Manufacturing Applications, *Nanomanufacturing*, (2021), 1(2), 75-97.
- [34] A.M.Ealias, M.P.Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, (2017), 263,1-16.
- [35] T.H.Tran, V.T.Nguyen, Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review, *int.sch.res.notices*, (2014), 2014, 1-14.
- [36] R.D.Prasad, N.Charmode, O.P.Shrivastav, S.R.Prasad, A.Moghe, A.Samant, P.D.Sarvalkar, N.R.Prasad, A Review on Concept of Nanotechnology in Veterinary Medicine, *ES Food Agrofor*, (2021), 4, 28-60.
- [37] A.A.Yaqoo, H.Ahmad, T.Parveen, A.Ahmad, M.Oves, I.M.I.Ismail, H.A.Qari, K.Umar M.N.M.Ibrahim, Recent Advances in Metal Decorated Nanomaterials and Their Various Biological Applications: A Review, *Front.Chem*, (2020), 8, 1-17.
- [38] S.H.Nile, V.Baskar, D.Selvaraj, A.Nile, J.Xiao, G.Kai, Nanotechnologies in Food Science: Applications, Recent Trends, and Future Perspectives, *Nano-Micro Lett*, (2020) 12(45), 2-34.
- [39] M.Singh, S.Manikandan, A.K.Kumaraguru, Nanoparticles: A New Technology with Wide Applications, *J.Nanosci.Nanotechnol*, (2011), **1**, 1-11.
- [40] E. Roduner, Size matters: why nanomaterials are different, *Chem.Soc.Rev*, (2006), 35, 583-592.
- [41] I.Khan, K.Saeed, I.Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arab. J. Chem*, (2019), **12(7)**, 908-931.
- [42] M.D.Nguyen, H.V.Tran, S.Xu, T.R.Lee, Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications, *Appl.Sci*, (2021), **11**(23), 2-34.

- [43] M.H.K. Rabinal, R.M.Gunnagol, R.M. Hodlur, Recent Developments in the Green Syntheses of Chalcogenide Based Semi-conductor Nanoparticles, *Current Nanomaterials*, (2016), 1, 12-60.
- [44] H.T.Phan, A.J.Haes, What Does Nanoparticle Stability Mean,J.Phys.Chem.C.Nanomater.Interfaces, (2019), 123(27), 16495-16507.
- [45] 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.
- [46] M.F.Hochella, M.G.Spencer, K.L.Jones, Nanotechnology: nature's gift or scientists brainchild, *Environ.Sci.Nano*, (2015), 2, 114-119.
- [47] 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**, 8410-8423.
- [48] V.V.Pokropivny, V.V.Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Mater.Sci.Eng.C*, (2007), 27, 990-993.
- [49] X.Chen, A.Selloni, Introduction: titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials, *Chem.Rev*, (2014), **114**, 9281-9282.
- [50] T.A.Saleh, V.K.Gupta, Synthesis, classification, and properties of nanomaterials, in: Nanomaterial and Polymer Membranes, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, (2016), 83-133.
- [51] N.Dasgupta, S.Ranjan, E.Lichtfouse, An Introduction to Nanomaterials : Environmental Chemistry for a Sustainable, *J.Environ.Nanotechnol*, (2018), **14**, 1-58.
- [52] N.Ain, J.A.Nasir, Z.Khan, I.S.Butler, Z.Rehman, Copper sulfide nanostructures: synthesis and biological applications, *RSC Adv*, (2022), **12**, 7550-7567.
- [53] A.M.Ealias, M.P.Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *OP Conf.Se.:Mater.Sci.Eng*, (2017), 263, 1-14.
- [54] I.Ijaz, E.Gilani, A.Nazir, A.Bukhari, Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles, *Green Chem.Rev.Lett*, (2020), **13(3)**, 223-245.
- [55] M.N.O'Briena, M.R.Jones, C.A.Mirkin, The nature and implications of uniformity in the hierarchical organization of nanomaterials, *PNAS*, (2016), **113(42)**, 11717-11725.

- [56] V.Sharma, L.Rao, An overview on chemical composition, bioactivity and processing of leaves of Cinnamomum tamala, *Crit.Rev.Food Sci.Nutr*, (2014), 54, 433-48.
- [57] Z.Pu, M.Cao, J.Yang, K.Huang, C.Hu, Controlled synthesis and growth mechanism of hematite nanorhombohedra, nanorods and nanocubes, *Nanotechnology*, (2006), **17(3)**, 799-804.
- [58] T.Türk, I.Alp, Arsenic removal from aqueous solutions with Fe-hydrotalcite supported magnetite nanoparticle, *J.Ind.Eng. Chem*, (2014), **20**, 732-738.
- [59] S.Rohit, High Efficiency and cost effective Cu₂S/CdS thin-film solar cell, *J.Electr. Electron.Eng*, (2012), 2, 47-51.
- [60] L.Peña-Cabrera, A.Arizmendi-Morquecho, P.Vorobiev, thin film CdS / PbS solar cell by low temperature chemical bath deposition and silver doping of the window layer, *J.Non oxide Glasses*, (2016), 8(3), 59-66.
- [61] M.Khoshnam, J.Farahbakhsh, M.Zargar, A.W.Mohammad, A.Benamor, W.L.Ang, E.Mahmoudi, α-Fe₂O₃/graphene oxide powder and thin flm nanocomposites as peculiar photocatalysts for dye removal from wastewater, *Sci. Rep*, (2021), **11**, 20378.
- [62] E.Omanović-Mikličanin, A.Badnjević, A.Kazlagić, M.Hajlovac, Nanocomposites: A brief review, *Health Technol*, (2020), **10**(1), 51-59.
- [63] B.Ismail, Y.Yongmin, S.Babak, Y.Zhicheng, Q.Zhaoye, A.Mohammed. "State-of-the-art review of fabrication, application, and mechanical properties of functionally graded porous nanocomposite materials, *Nanotechnol. Rev*, (2022), **11**(1), 321-371.
- [64] S.H.Anastasiadis, K.Chrissopoulou, E.Stratakis, P.Kavatzikidou, G.Kaklamani, A.Ranella, How the Physicochemical Properties of Manufactured Nanomaterials Affect Their Performance in Dispersion and Their Applications in Biomedicine: A Review, *Nanomaterials*, (2022), **12**, 2-42.
- [65] S.Gul, S.B.Khan, I.U.Rehman, M.A.Khan, M.I.Khan, A Comprehensive Review of Magnetic Nanomaterials Modern Day Theranostics, *Front. Mater*, (2019), 6, 1-15.
- [66] M.K.Sahu, Semiconductor Nanoparticles Theory and Applications, *Int.J.Appl.Eng.Res.* ISSN 0973-4562, (2019), 14(2), 491-494.
- [67] M.D.Nguyen, H.V.Tran, S.Xu, T.R.Lee, Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications, *Appl.Sci*, (2021), **11(23)**, 2-34.

- [68] C.B.Murray, D.Norris, M.G.Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E ¼ S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, *J.Am.Chem.Soc*, (1993), **115**, 8706-8715.
- [69] A.M.Smith, S.Nie, Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering, Acc Chem Res, (2010), 43(2), 190-200.
- [70] S.M.Bhagyaraj, O.S.Oluwafemi, Nanotechnology: the science of the invisible, in: Synthesis of Inorganic Nanomaterials, Elsevier, (2018), 1-18.
- [71] I.L.Medintz, H.T.Uyeda, E.R.Goldman, H.Mattoussi, Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing, *Nat.Mater*, (2005), **4**, 435-446.
- [72]G.K.Tripathi, Engineered Nanomaterials and Their Properties: A Review, *Biosc.Biotech.Res.Comm*, (2018), **11(3)**, 1-13.
- [73] E.I.Naik, H.S.Bhojya.Naik, R.Viswanath, I.K.Suresh.Gowda, B.R.Kirthan, Structural, optical and photoluminescence enhancement of 2-mercaptoacetic acid capped Mn²⁺ doped CdS nanoparticles and their applications in efficient detection of latent fingerprints, *Mater. Sci. Technol*, (2021), **4**, 23-33.
- [74] F.Ben Slimen, Z.Zaaboub, M.Haouari, N.B.Haj.Mohamed, H.B.Ouada, S.Chaussedent, N.Gaumer, Effect of CdS nanocrystals on the photoluminescence of Eu³⁺-doped silicophosphate sol gel glass, *RSC Adv*, (2017), 7, 14552-14561.
- [75] C.Huang, X.Chen, Z.Xue, T.Wang, Effect of structure: A new insight into nanoparticle assemblies from inanimate to animate, *Sci.Adv*, (2020), **6**, 1-13.
- [76] B.Issa, I.M.Obaidat, B.A.Albiss, Y.Haik, Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications, *Int.J.Mol. Sci*, (2013), **14**, 21266-21305.
- [77] S.Gul, S.B.Khan, I.U.Rehman, M.A.Khan, M.I.Khan, A Comprehensive Review of Magnetic Nanomaterials Modern Day Theranostics, *Front. Mater*, (2019), 6, 1-15.
- [78] E.Kianfar, Importance & Applications of Nanotechnology, *MedDocs Publishers*, (2020),5, 22-25
- [79] L.Isac, L.Andronic, A.Enesca, A.Duta, Copper sulfide films obtained by spray pyrolysis for dyes photodegradation under visible light irradiation, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem*, (2013), 252, 53-59.
- [80] S.Shen, X.Wang, Controlled growth of inorganic nanocrystals size and surface effects of nuclei, *Chem.Com*, (2010), 46, 6891-6899.

- [81] S.Kumar, P.Venkateswarlu, V.Rao, G.Nageswara, Synthesi, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles, *Int.J.Chem*, (2013), **3**, 1-6.
- [82] F.Koro, A.El-Shenawy, M.Refat, Modern method for the preparation of some metal oxides in the form of nanometric feature using Schiff base complexes as precursors: synthesis, characterization and antibacterial properties, *Orient.J.Chem*, (2013), 29(1), 205-218.
- [83] H.Lu, S-Y.Tang, G. Yun, H.Li, Y.Zhang, R.Qiao, W.Li, Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis—A Review, *Biosensors*, (2020), **10**, 2-34.
- [84] J.Mosayebi, M.Kiyasatfar, S.Laurent, Synthesis, Functionalization, and Design of Magnetic Nanoparticles for Theranostic Applications, *Adv. Healthcare Mater*, (2017), 6(23), 2-8.
- [85] N.T.K.Thanh, N.Maclean, S.Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, *Chem.Rev*, (2014), **114**, 7610-7630.
- [86] T.Trindade, P. O'Brien and N. L. Pickett, Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives, *Chem.Mater*, (2001), **13**, 3843-3858.
- [87] G.Mondal, P.Bera, A.Santra, S.Jana, T.N.Mandal, A.Mondal, S.I.Seokcd, P.Bera, Precursor-driven selective synthesis of hexagonal chalcocite (Cu₂S) nanocrystals: structural, optical, electrical and photocatalytic properties, *New J.Chem*, (2014), 38, 4774-4782.
- [88] C.Xiong, M.Liu, X.Zhu, A.Tang, A General One-Pot Approach to Synthesize Binary and Ternary Metal Sulfide Nanocrystals, *Nanoscale Res. Lett*, (2019), **14(19)**, 2-10.
- [89] M.Green, P. O'Brien, Recent advances in the preparation of semiconductors as isolated nanometric particles: new routes to quantum dots, *Chem.Commun*, (1999), 22, 2235-2241.
- [90] S.M.Farkhani, A.Valizadeh, Review: three synthesis methods of CdX (X = Se, S or Te) quantum dots, *IET Nanobiotechnology*, (2014), **8**(2), 59-76.
- [91] X.Deng, C.Wang, H.Yang, M.Shao, S.Zhang, X.Wang, M.Ding, J.Huang, X.Xu, One-pot hydrothermal synthesis of CdS decorated CuS microflowerlike structures for enhanced photocatalytic properties, *Sci. Rep*, (2017), 7, 2-12.
- [92] J.C.Sarker, G.Hogarth, Dithiocarbamate Complexes as Single Source Precursors to Nanoscale Binary, Ternary and Quaternary Metal Sulfides, *Chem.Rev*, (2020), **121(10)**, 2-23.

- [93] G.E.Ayom, M.D.Khan, T.Ingsel, W.Lin, R.K.Gupta, S.J.Zamisa, W.E.van Zyl, N.Revaprasadu, Flexible Molecular Precursors for Selective Decomposition to Nickel Sulfide or Nickel Phosphide for Water Splitting and Supercapacitance, *Chem.Eur.J*, (2019), 25, 2967-2971.
- [94] N.Revaprasadu, S.N.Mlondo, Use of metal complexes to synthesize semiconductor nanoparticles, *Pure Appl.Chem*, (2006), **78**(9), 1691-1702.
- [95] X.Peng, 'Green chemical approaches toward high-quality semiconductor nanocrystals', *Chem.A.Eur.J*, (2002), 8(2), 334-339.
- [96] N.O.Boadi, S.A.Saah, J. A.M.Awudza, Synthesis of a Novel Single-Source Precursor for the Production of Lead Chalcogenide Thin Films, J. Chem, (2020), 2020, 2-7.
- [97] G.Mondal, P.Bera, A.Santra, S.Jana, Precursor-driven selective synthesis of hexagonal chalcocite (Cu₂S) nanocrystals: structural, optical, electrical and photocatalytic properties Tarak Nath Mandal, Anup Mondal, Sang Il Seokcd and Pulakesh Bera, *New J.Chem*, (2014), **38**, 4774-4782.
- [98] W.N.Kun, S.Mlowe, L.D.Nyamen, P.T.Ndifon, M.A.Malik, O.Q.Munro, N.Revaprasadu, Heterocyclic Bismuth(III) Dithiocarbamato Complexes as Single Source Precursors for the Synthesis of Anisotropic Bi₂S₃ Nanoparticles, *Chem.Eur.J*, (2016), 22, 1-10.
- [99] L.D.Nyamen, V.S.R.Rajasekhar Pullabhotla, A.A.Nejo, P.T.Ndifon, J.H.Warner, N.Revaprasadu, Synthesis of anisotropic PbS nanoparticles using heterocyclic dithiocarbamate complexes, *Dalton Trans*, (2012), **41**, 8297.
- [100] N.O.Boadia, M.A.Malik, P.O'Brien, J.A.M.Awudz, Single source molecular precursor routes to lead chalcogenides, *Dalton Trans*, (2012), 41, 10497-10506.
- [101] J.V.Embden, A.S.R.Chesman, J.J.Jasieniak, The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals, *Chem. Mater*, (2015), 27(7), 2246-2285.
- [102] E.Lewis, S.Haigha, P.O'Brien, The synthesis of metallic and semiconducting nanoparticles from reactive melts of precursors, *J. Mater. Chem. A*, (2014), **2**, 570-580.
- [103] R.Á.Asencioa, R.W. Corkery, A.Ahniyaz, Solventless synthesis of cerium oxide nanoparticles and their application in UV protective clear coatings, *RSC Adv*, (2020), 10, 14818-14825.

- [104] D.Maity, S.G.Choo, J.Yi, J.Ding, J.M.Xue, Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route, *J.Magn.Magn.Mater*, (2009), **321(9)**, 1256-1259.
- [105] L.Chen, Y.B. Chen, L.M.Wu, Synthesis of Uniform Cu₂S Nanowires from Copper-Thiolate Polymer Precursors by a Solventless Thermolytic Method, *Am. Chem. Soc*, (2004), **126**, 16334-16335.
- [106] G.P.Atheba, I.C.M'bra, E.Loba, M.R.Sopoude, A.Trokourey, Review of deposit and doping methods in solar photocatalysis for the treatment of wastewater, *JOWSET*, (2017) 2(2), 183-192.
- [107] S.Ramesh, Sol-gel synthesis and characterization of Ag_{3(2+x)}Al_xTi_{4-x} nanoparticles, J. Nanosci, (2013), 2013, 1-9.
- [108] M.Parashar, V.K.Shukla, R.Singh, Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: A review on synthesis, characterization and applications, *J.Mater.Sci.Mater.Electron*, (2020), **31**, 3729-3749.
- [109] L.P.Singh, S.K.Bhattacharyya, R.Kumar, G.Mishra, U.Sharma, G.Singh, S.Ahalawat, Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications, *Adv.Colloid Interface Sci*, (2014), **214**, 17-37.
- [110] N.Baig, I.Kammakakam, W.Falath, Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *Mater.Adv*, (2021), **2**, 1821-1871.
- [111] E.G.Agbim, I.L.Ikhioya, A.J.Ekpunobi, Influence of atomizing voltage on fluorine doped tin oxide via spray pyrolysis technique, *Asian J. Nano. Mat*, (2020), **4**, 47-57.
- [112] C.Falcony, M.A.Aguilar-Frutis, M.García-Hipólito, Spray Pyrolysis Technique; High-K Dielectric Films and Luminescent Materials: A Review, *Micromachines*, (2018), 9, 2-33.
- [113] S. Ramasamy, B. Purniah, Electrical properties of nanostructured materials, *Proc.Indian Natl*, (2001), 67(1), 85-102.
- [114] X.H.Ou, C.H.Wu, S.-L.Lo, Photodegradation of 4-chlorophenol by UV/photocatalysts: the effect of the interparticle electron transfer process, *React.Kinet.Catal.Lett*, (2006), 88(1), 89-95.
- [115] H.Soonmin, Thin Films Deposited By Spin Coating Technique: Review, *Pak.J.Chem*, (2021), **11(1-4)**, 38-47.

- [116] M.D.Tyona, A theoritical study on spin coating technique, Advances in Materials Research, (2013), 2(4), 195-208.
- [117] A.A. K. Bakly, B.F.Spencer, P.O'Brien, The deposition of thin films of cadmium zinc sulfide Cd_{1-x}Zn_xS at 250 °C from spin-coated xanthato complexes: a potential route to window layers for photovoltaic cells, *J.Mater.Sci*, (2018), **53**, 4360-4370.
- [118] K.Yu, X.Liu, Q.Zeng, M.Yang, J.Ouyang, X.Wang, Y.Tao, The Formation Mechanism of Binary Semiconductor Nanomaterials: Shared by Single-Source and Dual-Source Precursor Approaches, *Angew. Chem. Int. Ed*, (2013), **52**, 11034-11039.
- [119] S.Harish, J.Archana, M.Navaneethan, S.Ponnusamy, Ajay Singh, V.Gupta, D.K. Aswal,
 H. Ikeda, Y.Hayakaw, Synergetic effect of CuS@ZnS nanostructures on photocatalytic degradation of organic pollutant under visible light irradiation, *RSC Adv*, (2017), 7, 34366-34375.
- [120] M.Mahanthappa, N.Kottam, S.Yellappa, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using CuS single bond CdS nanocomposite under visible light irradiation, *Appl.Surf.Sci*, (2019), **475**, 828-838.
- [121] S.Sardaria, S.Feizia, A.H.Rezayanb, P.Azeranga, S.Shahcheragh, G.Ghavami, A.Habibi, Synthesis and Biological Evaluation of Thiosemicarbazide Derivatives Endowed with High Activity toward Mycobacterium Bovis, *Iran.J.Pharm.Sci*, (2017), 16(3), 1128-1140.
- [122] A.M.Palve, P.V.Joshi, V.Puranik, S.S.Garje, Synthesis and X-ray single crystal structure of a cadmium(II) acetophenone thiosemicarbazone complex and its use as a single-source precursor for the preparation of CdS nanocrystallites and thin films, *Polyhedron*, (2013), **61**, 195-201.
- [123] A.S.Pawar, S.Mlowe, S.S.Garje, M.P.Akerman, N.Revaprasadu, Zinc thiosemicarbazone complexes: Single source precursors for alkylamine capped ZnS nanoparticle, *Inorg. Chim.Acta*, (2017), 463, 7-13.
- [124] M.Jain, D.G.Babar, S.S.Garje, Ligand-based stoichiometric tuning in copper sulfide nanostructures and their catalytic ability, *Appl.Nanosci*, (2019), **9(3)**, 353-367.
- [125] L.D.Nyamen, N.Revaprasadu, R.V.S.R.Pullabhot, A.A.Nejo, P.T.Ndifon, M.A.Malik, P.O'Brien, Synthesis of multi-podal CdS nanostructures using heterocyclic dithiocarbamato complexes as precursors, *Polyhedron*, (2013), **56**, 62-70.

- [126] N.Mintcheva, G.Gicheva, M.Panayotova, W.Wunderlich, A.A. Kuchmizhak, S.A. Kulinich, Preparation and Photocatalytic Properties of CdS and ZnS Nanomaterials Derived from Metal Xanthate, *J.Mater*, (2019), **12**(20), 3313.
- [127] A.M. Alanazi, P.D. McNaughter, F.Alam, I.J. Vitorica-yrezabal, G.F. S. Whitehead, F.Tuna, P.O'Brien, D.Collison, D.J. Lewis, Structural Investigations of α-MnS Nanocrystals and Thin Films Synthesized from Manganese(II) Xanthates by Hot Injection, Solvent-Less Thermolysis, and Doctor Blade Routes, ACS Omega, (2021), 6, 27716-27725.
- [128] M.P. Ravele, O.A.Oyewo, D.C.Onwudiwe, Controlled Synthesis of CuS and Cu₉S₅ and Their Application in the Photocatalytic Mineralization of Tetracycline, *J.Catal*, (2021), 11, 2-15.
- [129] K.I.Y.Ketchemen, S.Mlowe, L.D.Nyamen, A.A.Aboud, M.P.Akerman, P.T.Ndifon, P.O'Brien, N.Revaprasadu, Heterocyclic lead(II) thioureato complexes as single-source precursors for the aerosol assisted chemical vapour deposition of PbS thin films, *Inorganica Chim. Acta*, (2018), **479**, 42-48.
- [130] P.K.Bajpai, S.Yadav, A.Tiwari, H.S.Virk, Recent Advances in the Synthesis and Characterization of Chalcogenide Nanoparticles, *Solid State Phenom*, (2015), 222, 187-233.
- [131] D.C. Onwudiwe, Microwave-assisted synthesis of PbS nanostructures, *Heliyon*, (2019), 5, 6-17.
- [132] A.E.Oluwalana, P.A.Ajibade, Synthesis and crystal structures of Pb(II) dithiocarbamates complexes: precursors for PbS nanophotocatalyst, J. Sulphur Chem, (2019), 41, 182-199.
- [133] J.O.Adeyemi, D.C.Onwudiwe, PbS Nanoparticles Prepared Using 1, 10-Phenanthroline Adduct of Lead(II) Bis(N-alkyl-N-phenyl dithiocarbamate) as Single Source Precursors, *Molecules*, (2020), 25, 1-9.
- [134] M.A.Pandit, S.Billakanti, K.Muralidharan, A simplistic approach for the synthesis of CuS-CdS heterostructure: A Novel photo catalyst for oxidative dye degradation, J. Environ. Chem. Eng, (2019), 8(2), 1-32.
- [135] E.Hong, T.Choi, J.H.Kim, Application of content optimized ZnS-ZnO-CuS-CdS heterostructured photocatalyst for solar water splitting and organic dye decomposition, *Korean J. Chem. Eng*, (2015), **32(3)**, 424-428.

- [136] N.T.K.Thanh, N.Maclean, S.Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, *Chem. Rev*, (2014), 114(15), 7610-7630.
- [137] Z. A. Peng, X. G. Peng, Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth, J. Am. Chem. Soc, (2002), 124, 3343-3353.
- [138] V.K.LaMer, R.H.Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, J.Am.Chem.Soc, (1950), 72, 4847.
- [139] N.Moloto, N.Revaprasadu, P.L.Musetha, M.J.Moloto, The Effect of Precursor Concentration, Temperature and Capping Group on the Morphology of CdS Nanoparticles, *J.Nanosci.Nanotechnol*, (2009), 9(8), 4760-4766.
- [140] Z.Fereshteha, M.S.Niasari, Effect of ligand on particle size and morphology of nanostructures synthesized by thermal decomposition of coordination compounds, *Adv. Colloid Interface Sci*, (2017), **243**, 86-104.
- [141] Y.Jun, J.Choi, J.Cheon, Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes, *Angew.Chem.Int.Ed*, (2006), **45**(21), 3414-3439.
- [142] D.C.Onwudiwe, M.Hrubaru, E.E.Ebenso, Synthesis, Structural and Optical Properties of TOPO and HDA Capped Cadmium Sulphide Nanocrystals, and the Effect of Capping Ligand Concentration, J. Nanomater, (2015), 2015, 1-9.
- [143] A.R.Tao, S.Habas, P.Yang, Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals, small, (2008), 4(3), 310 -325.
- [144] K.P.Mubiayi, N.Revaprasadu, M.J.Moloto, Designing the morphology of PbS nanoparticles through a single source precursor method, *Saudi Chem. Soc*, (2017), 21(5), 593-598.
- [145] H.Wang, X.Liang, J.Wang, S.Jiao, D.Xue, Multifunctional inorganic nanomaterials for energy applications, *Nanoscale*, (2020), **12**, 14-42.
- [146] H.Wang, X.Liang, J.Wang, S.Jiao, D.Xue, Multifunctional inorganic nanomaterials for energy applications, *Nanoscale*, (2020), **12**, 14-42.
- [147] E.Serrano, G.Rus, J.Garcı'a-Martı'nez, Nanotechnology for sustainable energy, *Renew. Sustain. Energy Rev*, (2009), **13**, 2373-2384.
- [148] H.Wang, X.Liang, J.Wang, S.Jiao, D.Xue, Multifunctional inorganic nanomaterials for energy applications, *Nanoscale*, (2020), **12**, 14-42.

- [149] S.S.Mao, S.Shena, L.Guo, Nanomaterials for renewable hydrogen production, storage and utilization, *Progress in Natural Science: Mater. Int*, (2012), 22(6), 522-534.
- [150] H.M.Hsu, C.J.Chang, H.T.Weng, Efficient H₂ Production Using Ag₂S-Coupled ZnO@ZnS Core–Shell Nanorods Decorated Metal Wire Mesh as an Immobilized Hierarchical Photocatalyst, ACS Sustainable Chem.Eng, (2016), 4(3), 1381-1391
- [151] S.Mohapatra, A.Acharya, G.S.Roy, The role of nanomaterial for the design of supercapacitor, *Lat.Am.J.Phys.Educ*, (2012), 6(3), 380-384.
- [152] T.Chen, L.Dai, Carbon nanomaterials for high performance supercapacitors, *Mater. Today*, (2013), 16(7/8), 274-280.
- [153] D.Yu, M.Li, T.Yu, C.Wang, Y.Zeng, X.Hu, G.Chen, G.Yang, F.Du, Nanotube-Assembled Pine-Needle-like CuS as an Effective Energy Booster for Sodium-Ion Storage, *J.Mater.Chem.A*, (2019), 7(17), 10619-10628.
- [154] J.E.Knoop, S.Ahn, Recent advances in nanomaterials for high-performance Li–S batteries, J. Energy Chem, (2020), 47, 86-106.
- [155] J.Lu, Z.Chen1, Z.Ma, F.Pan, L.A.Curtiss, K.Amine, The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles, *Nat.Nanotechnol*, (2016), **11**, 1031-1037.
- [156] Q.Tian, M.Tang, Y.Sun, R.Zou, Z.Chen, M.Zhu, SYang, J.Wang, J.Wang, J.Hu, Hydrophilic Flower-Like CuS Superstructures as an Efficient 980 nm Laser-Driven Photothermal Agent for Ablation of Cancer Cells, *Adv.Mater*, (2011), 23, 3542-3547.
- [157] M.J.Mitchell, M.M.Billingsley, R.M.Haley, M.E.Wechsler, N.A.Peppas, R.Langer, Engineering precision nanoparticles for drug delivery, *Nat. Rev. Drug Discov*, (2021), 20, 101-124.
- [158] Y.Deng, X.Zhang, H.Shen, Q.He, Z.Wu, W.Liao, M.Yuan, Application of the Nano-Drug Delivery System in Treatment of Cardiovascular Diseases, *Front.Bioeng.Biotechnol*, (2020), 7, 1-18.
- [159] A.A.Yaqoo, T.Parveen, K.Umar, M.N.M.Ibrahim, Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: A Review, *Water*, (2020), **12**, 2-30.
- [160] T.Xaba, M.J.Moloto, O.B.Nchoe, Z.Nate, N.Moloto, synthesis of silver sulfide nanoparticles through homogeneous precipitation route and the preparation of the Ag₂Schitosan nanocomposites for the removal of iron (II) ion from wastewater, *Chalcogenide Lett*, (2017), **14(8)**, 337-346.

- [161] F.Zhang, X.Wang, H.Liu, C.Liu, Y.Wan, Y.Long, Z.Cai, Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology, *Appl.Sci*, (2019), **9**, 2-43.
- [162] A.O.Ibhadon, P.Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *J.Catal*, (2013), **3(1)**, 189-218.
- [163] D.D.Thongam, H.Chaturvedi, Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis, *Nano Ex*, (2021), **2**, 1-20.
- [164] D.Friedmann, A.Hakki, H.Kim, W.Choi, D.Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives, *Green Chem*, (2016), 18, 5391-5411.
- [165] C.B.Onga, L.Y.Ng, A.W.Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renew.Sust.Energ.Rev*, (2018), 81, 536-551.
- [166] M.T.Noman, N.Amor, M.Petru, A.Mahmood, P.Kejzlar, Photocatalytic Behaviour of Zinc Oxide Nanostructures on Surface Activation of Polymeric Fibres, *Polymers*, (2021), 13, 2-18.
- [167] H.A.Patehkhor, M.Fattahi, M.K.Nikou, Synthesis and characterization of ternary chitosan-TiO₂-ZnO over graphene for photocatalytic degradation of tetracycline from pharmaceutical wastewater, *Sci. Rep*, (2021), **11**, 1-17.
- [168] M.M.Khan, D.Pradhan, Y.Sohn, Eds, Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, *Springer Cham*, (2017), 1(1), 1-385.
- [169] K.Maeda, Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (2011), **12(4)**, 237-268.
- [170] R.Molinari, C.Lavorato, P.Argurio, Review Visible-Light Photocatalysts and Their Perspectives for Building Photocatalytic Membrane Reactors for Various Liquid Phase Chemical Conversions, J.Catal, (2020), 10, 1-38.
- [171] A.K.Radzimska, T.Jesionowski, Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review, *Materials (Basel)*, (2014), **7(4)**, 2833-2881.
- [172] P.K.Baviskar, S.R.Rondiya, G.P.Patil, B.R.Sankapal, H.M.Pathan, P.G.Chavan, N.Y.Dzade, ZnO/CuSCN Nano-Heterostructure as a Highly Efficient Field Emitter: a Combined Experimental and Theoretical Investigation, ACS Omega, (2020), 5(12), 6715-6724.

- [173] T.R.Gurugubelli, R.V.S.S.N.Ravikumar, R.Koutavarapu, Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO-CdS Composite Nanostructures towards the Degradation of Rhodamine B under Solar Light, *J.Catal*, (2022), **12**, 1-13.
- [174] S.H.Ferreira, M.Morais, D.Nunes, M.J.Oliveira, A.Rovisco, A.Pimentel, H.Águas, E.Fortunato, R.Martins, High UV and Sunlight Photocatalytic Performance of Porous ZnO Nanostructures Synthesized by a Facile and Fast Microwave Hydrothermal Method, *Materials* (2021), 14, 2-17.
- [175] Y.Z. Chen, D.Q. Zeng, K. Zhang, A.L. Lu, L.S. Wang, D.L. Peng Au-ZnO hybrid nanoflowers, nanomultipods and nanopyramids: one-pot reaction synthesis and photocatalytic properties, *Nanoscale*, (2014), 6, 874-881.
- [176] W.Vallejo, A.Cantillo, B.Salazar, C.Diaz-Uribe, W.Ramos, E.Romero, M.Hurtado, Comparative Study of ZnO Thin Films Doped with Transition Metals (Cu and Co) for Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation, *J.Catal*, (2020), **10**, 1-13.
- [177] N.Zhang, S.Xie, B.Weng, Y.J.Xu, Vertically aligned ZnO-Au@CdS core-shell nanorod arrays as an all-solid-state vectorial Zscheme system for photocatalytic application, J. *Mater. Chem. A*, (2016), **4**, 18804-18814.
- [178] S.Li, K.Yu, Y.Wang, Cu₂S@ZnO hetero-nanostructures: facile synthesis, morphologyevolution and enhanced photocatalysis and field emission properties, *CrystEngComm*, (2013), **15(9)**, 1753-1761.
- [179] L.Zhu, M.Zheng, J. Lu, M. Xu, H.J.Seo, Synthesis of CuS/ZnO Nanocomposite and Its Visible-Light Photocatalytic Activity, *J.Nanomater*, (2014), **2014**, 1-7.
- [180] M.Bodzek, M.Rajca, Photocatalysis In The Treatment And Disinfection Of Water. Part I. Theoretical Backgrounds, *Ecol Chem Eng S*, (2012), **19**(4), 489-512
- [181] A.Gnanaprakasam, V.M.Sivakumar, M.Thirumarimurugan, Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review, *Indian J. Eng. Mater. Sci*, (2015), **2015**, 1-16.
- [182] W.K.Jo, R.J.Tayade, New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications, *Ind.Eng.Chem.Res*, (2014), **53**, 2073-2084.
- [183] S.Alkaykh, A.Mbarek, E.E.Ali-Shattle, Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation, *Heliyon*, 6(4), 1-5.

- [184] E.T.Soares, M.A.Lansarin, C.C.Moro, A study of process variables for the photocatalytic degradation of Rhodamine B, *Braz J Chem Eng*, (2007), **24**, 29-36.
- [185] U.I.Gaya, A.H.Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, J. *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev*, (2008), 9(1), 1-12.
- [186] R.Giovannetti, E.Rommozzi, M.Zannotti, C.A.D'Amato, Review Recent Advances in Graphene Based TiO₂ Nanocomposites (GTiO₂Ns) for Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes, *J.Catal*, (2017), 7, 2-34.
- [187] H.B.Slama, A.C.Bouket, Z.Pourhassan, F.N.Alenezi, A.Silini, H.Cherif-Silini, T.Oszako, L.Luptakova, P.Golińska, L.Belbahri, Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods, *Appl.Sci*, (2021), **11(14)**, 1-21.
- [188] S.Gita, A.Hussan, T.G.Choudhury, Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment, *Ecol. Environ. Conserv*, (2017), **35**, 2349-2353.
- [189] M.Berradi, R.Hsissou, M.Khudhair, M.Assouag, O.Cherkaoui, A.E.Bachiri, A.E.Harf, Review article Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, *Heliyon*, (2019), 5, 1-9.
- [190] N.Y.Donkadokula, A.K.Kola, I.Naz, D.Saroj, A Review on Advanced Physico-Chemical and Biological Textile Dye Wastewater Treatment Techniques, *Rev.Environ.Sci.Biotechnol*, (2020), **19**, 543-560.
- [191] B.Rodríguez-Cabo, I.Rodríguez-Palmeiro, R.Corchero; R.Rodil, E.Rodil, A.Arce, A.Soto, Photocatalytic degradation of methyl orange, methylene blue and rhodamine B with AgCl nanocatalyst synthesised from its bulk material in the ionic liquid, *Water Sci Technol*, (2017), **75**(1), 128-140.
- [192] T.Qu, X.Yao, G.Owens, L.Gao, H.Zhang, A sustainable natural clam shell derived photocatalyst for the effective adsorption and photodegradation of organic dyes, *Sci.Rep*, (2022), **12**, 1-14.
- [193] H.C.Tsai, Y.H.Peng, P.Y.Wen, T.Wu, Y.W.Lin, Enhanced Visible Light Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by CdS-ZnS-BiPO₄ Nanocomposites Prepared by a Solvent-Assisted Heating Method, *Catalysts*, (2021), **11**, 2-19.
- [194] C.Mohan, V.Kumar, S.Kumari, synthesis, characterization, and antibacterial activity of schiff bases derived from thiosemicarbazide, 2-acetylthiophene and thiophene-2aldehyde. *Int. Res. J. Pharm*, (2018), 9, 153-158.
- [195] V.Perner, T.Rath, F.Pirolt, O.Glatter, K.Wewerka, I.Letofsky-Papst, P.Zach, M.Hobisch, B.Kunerte, G.Trimmel, Hot injection synthesis of CuInS2 nanocrystals using metal xanthates and their application in hybrid solar cells, *New J. Chem*, (2019), **43**, 356-363.
- [196] M.Covei, D.Perniu, C.Bogatu, A.Duta, CZTS-TiO₂ thin film heterostructures for advanced photocatalytic wastewater treatment, *Catal.Today*, (2019), **321**, 172-177.
- [197] X.Ding, S.Zhou, L.Wu, G.Gu, J.Yang, Formation Of Supra-Amphiphilic Self-Cleaning Surface Through Sun-Illumination Of Titania-Based Nanocomposite Coatings, *Surface* and Coatings Technology, (2010), 205, 2554-2561.
- [198] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimknez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe, J.-M. Herrmann, H.Tahiri and Y. Ait-Ichou, Preparation And Characterization Of TiO₂ Photocatalysts Supported On Various Rigid Supports (Glass, Quartz And Stainless Steel). Comparative Studies Of Photocatalytic Activity In Water Purification, *Applied Catalysis B: Environmental*, (1995), 7, 49-63.
- [199] N. Arconada, Y. Castro and A. Durán, Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO₂-anatase films prepared by sol–gel process, *Applied Catalysis A: General*, (2010), **385**, 101-107.
- [200] M.Andrew, "An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films," *Applied Catalysis B: Environmental*, (2012), **128**, 144-149.
- [201] C.Mohan, V.Kumar, S.Kumari, synthesis, characterization, and antibacterial activity of schiff bases derived from thiosemicarbazide, 2-acetyl thiophene and thiophene-2 aldehyde, *Int.Res.J.Pharm*, (2018), 9(7), 153-157.
- [202] R.Harness, C.Robertson, F.Beckford, thiosemicarbazone complexes of group 12 elements an investigation of the thiosemicarbazone from p-dimethylaminobenzaldehyde, *J. Undergrad. Chem. Res*, (2008), 7(3), 92-97.

- [203] N.M.Abdul khaderJailania, A.Xavierb, A.Ramu, Synthesis and Characterisation of Transition Metal Complexes Derived from 4-Aminoantipyrine and Thiosemicarbazide Based Schiff Base, *Mor.J.Chem*, (2018), 6(4), 658-675.
- [204] A.C.Tenchiu, I.D.Kostas, D.K.Demertzi, A.Terzis, Synthesis and characterization of new aromatic aldehyde/ketone 4-(β-d-glucopyranosyl)thiosemicarbazones, *Carbohydr.Res*, (2009), **344**, 1352-1364.
- [205] S.Guler, H.A.Kayali, E.O.Sadan, B.Sen, E.Subasi, Half-Sandwich Arene Ruthenium(II) Thiosemicarbazone Complexes: Evaluation of Anticancer Effect on Primary and Metastatic Ovarian Cancer Cell Lines, *Front. Pharmacol*, (2022), **13**, 1-12.
- [206] S.Slassi, A.Fix-Tailler, G.Larcher, A.Amine, A.El-Ghayoury, Imidazole and Azo-Based Schiff Bases Ligands as Highly Active Antifungal and Antioxidant Components, *Heteroatom Chem*, (2019), 2019, 1-8.
- [207] M.Tyagi, S.Chandra, P.Tyagi, Mn(II) and Cu(II) complexes of a bidentate Schiff's base ligand: Spectral, thermal, molecular modelling and mycological studies, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc*, (2014), **117**, 1-8.
- [208] S.Chandra, S.Goel, S.D.Dwivedi, spectroscopic and biological studies on newly synthesized copper(II) and nickel(II) complexes with p-dimethylaminobanzaldehyde semicarbazone and p-dimethylaminobanzaldehyde thiosemicarbazone, *Int.J.Appl.biol.Pharm*, (2012), **3**, 149-156.
- [209] K.P.Mubiayi, N.Revaprasadu, S.S.Garje, M.J.Moloto, Designing the morphology of PbS nanoparticles through a single source precursor method, *J. Saudi Chem. Soc*, (2017), 21, 593-598.
- [210] R.L.Lima, L.R.S.Teixeira, T.M.G.Carneiro, H.Beraldo, Nickel(II), Copper(I) and Copper(II) Complexes of Bidentate Heterocyclic Thiosemicarbazones, *J.Braz.Chem.Soc*, (1999), **10(3)**, 184-188.
- [211] J.G.Tojal, A.G.Orad, J.L.Serra, J.L.pizarro, L.Lezama, M.I.Arriortua, T.Rojo, synthesis and spectroscopy properties of copper(II) complexes derived from thiophene-2-

carbaldehyde thiosemicarbazone: Structure and biologycal activity of $[Cu(C_6H_6N_3S_2)_2]$, *J. Inorg. Biochem*, (1999), **75**, 45-54.

- [212] H.L.Singh, J.B.Singh, S.Bhanuka, Synthesis, spectral, DFT, and antimicrobial studies of tin(II) and lead(II) complexes with semicarbazone and thiosemicarbazones derived from (2-hydroxyphenyl)(pyrrolidin-1-yl)methanone, *Coord. Chem. Rev*, (2015), **69**(2), 343-353.
- [213] P.Bera, C.H.Kim, S.Il Seok, Synthesis, spectroscopy and thermal behavior of new lead(II) complexes derived from S-methyl/benzyldithiocarbazates (SMDTC/SBDTC): Xray crystal structure of [Pb(SMDTC)(NO₃)₂], *Inorganica Chim. Acta*, (2009), **362**, 2603-2608.
- [214] A.Manohar, K.Ramalingam, K.Karpagavel, Thermal characterization studies on Zinc, Cadmium and Mercury dithiocarbamate complexes, *Int.J. ChemTech Res*, (2014), 6(5), 2620-2627.
- [215] K.Alomar, A.Landreau, M.Kempf, M.A.Khan, M.Allain, G.Bouet, Synthesis, crystal structure, characterization of zinc(II), cadmium(II) complexes with 3-thiophene aldehyde thiosemicarbazone (3TTSCH). Biological activities of 3TTSCH and its complexes, J. *Inorg. Biochem*, (2010), **104**, 397-404.
- [216] M.A.Ali, A.H.Mirza, M.Nazimuddin, R.Ahmed, L.R.Gahan, P.V.Bernhardt, Synthesis and characterization of mono- and bis-ligand zinc(II) and cadmium(II) complexes of the di-2-pyridylketone Schiff base of S-benzyl dithiocarbazate (Hdpksbz) and the X-ray crystal structures of the [Zn(dpksbz)2] and [Cd(dpksbz)NCS]2 complexes, *Polyhedron*, (2003), **22(11)**, 1471-1479.
- [217] T.V.Tikhonova, D.Y.Sorokina, W.R.Hagen, M.G.Khrenova, G.Muyzerd, T.V.Rakitinae, I.G. Shabaling, A.A.Trofimovh, S.I.Tsallagova, V.O.Popova, Trinuclear copper biocatalytic center forms an active site of thiocyanate dehydrogenase, *Plant J*, (2019), **2019**, 1-15.
- [218] A.Kagkoura, T.Skaltsas, N.Tagmatarchis, Transition-Metal Chalcogenide/Graphene Ensembles for Light-Induced Energy Applications, *Chem.Eur.J*, (2017), 23(53), 12967-12979.

- [219] N.LBotha, P.A.Ajibade, Optical and structural characterization of copper sulphide nanoparticles from copper(II) piperidine dithiocarbamate, *Opt.Quantum Electron*, (2020), 52, 337.
- [220] O.C.Olatunde, D.C.Onwudiwe, Temperature Controlled Evolution of Pure Phase Cu₉S₅ Nanoparticles by Solvothermal Process, *Front. Mater*, (2021), 8, 211-218.
- [221] N.Mintcheva, G.Gicheva, M.Panayotova, S.A.Kulinich, Room-Temperature Synthesis of ZnS Nanoparticles Using Zinc Xanthates as Molecular Precursors, *Materials*, (2020), 13, 2-12.
- [222] M.Pal, N.R.Mathews, E.Sanchez-Mora, U.Pal, F.Paraguay-Delgado, X.Mathew, Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity, *J. Nanoparticle Res*, (2015), **17**, 2-12.
- [223] Z.Tshemese, M.D.Khan, S.Mlowe, N.Revaprasadu, Synthesis and characterization of PbS nanoparticles in an ionic liquid using single and dual source precursors, *Mater. Sci. Eng. B*, (2018), 227, 116-121.
- [224] I.J.Plante, T.W.Zeid, P.Yanga, T.Mokari, Synthesis of metal sulfide nanomaterials via thermal decomposition of single-source precursors, *J.Mater.Chem*, (2010), **20**, 6612-6617.
- [225]C.S.Thangwane, T.Xaba, M.J.Moloto, Influence of Temperature and Capping molecules on synthesis of cubic structured lead sulfide nanoparticles from substituted benzimidazole dithiocarbamate complex, *Asian J. Chem*, (2017), **29(12)**, 2711-2716.
- [226] D.Yu, H.Fang, P.Qiu, F.Meng, H.Liu, S.Wang, P.Lv, X.Cong, Q.Niu, T.Li, Improving the Performance of ZnS Photocatalyst in Degrading Organic Pollutants by Constructing Composites with Ag₂O, *Nanomaterials*, (2021), **11**(6), 2-11.
- [227] O.A.Carrasco-Jaim, O. Ceballos-Sanchez, L. M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, C. Gómez-Solís, Synthesis and characterization of PbS/ZnO thin film for photocatalytic hydrogen production, *Photochem.Photobiol.A*:Chem, (2017), 347, 98-104.

- [228] A.K.Mishra, S.Saha, comparison of photocatalytic activity of methylene blue in the presence of different shape lead sulfide nanoparticles, *Int.j.metall.mater.sci.eng*, (2020), 10(1), 13-20.
- [229] X.Deng, C.Wang, H.Yang, M.Shao, S.Zhang, X.Wang, M.Ding, J.Huang, X.Xu, Onepot hydrothermal synthesis of CdS decorated CuS microflowerlike structures for enhanced photocatalytic properties, *Sci. Rep*, (2017), 7, 1-12.
- [230] J.A.Nasir, M.Hafeez, M.Arshad, N.Z.Ali, I.F.Teixeira, I.McPherson, Z.Rehman, M. A.Khan, Photocatalytic dehydrogenation of formic acid on CdS nanorods through Ni and Co redox mediation under mild condition, *ChemSusChem*, (2018), **11**(15), 2-8.
- [231] N.Mintcheva, G.Gicheva, M.Panayotova, S.A.Kulinich, Room-Temperature Synthesis of ZnS Nanoparticles Using Zinc Xanthates as Molecular Precursors, *Materials*, (2020), 13, 2-12.
- [232] M.Wu, Z.Wei, W.Zhao, X.Wang, J.Jiang, Optical and Magnetic Properties of Ni Doped ZnS Diluted Magnetic Semiconductors Synthesized by Hydrothermal Method, J. Nanomater, (2017), 2017, 1-9.
- [233] K.Jagdeep, G.Aayush, O.P.Pandey, Photocatalytic study of ZnS-Ag₂S nanocompositeseffect of thioglycerol, *Sol Energy*, (2018), **176**, 678-687.
- [234] R.K.Santos, T.A.Martins, G.N.Silva, M.V.S.Conceição, I.C.Nogueira, E.Longo, G.Botelho, Ag₃PO₄/NiO Composites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light, ACS Omega, (2020), 5(34), 21651-21661.
- [235]J.Varghese, CuS-ZnS Decorated Graphene Nanocomposites: Synthesis and Photocatalytic Properties, *J. Phys. Chem. Solids*, (2020), **156**(**5**), 1-51.
- [236] R.Rameshbabu, P.Ravi, M.Sathish, Cauliflower-like CuS/ZnS nanocomposites decorated g-C₃N₄ nanosheets as noble metal-free photocatalyst for superior photocatalytic water splitting, *Chem. Eng. J*, (2018), **360**, 1-35.
- [237] P.Raizada, A.Sudhaik, S.Patial, V.Hasija, A.A.P.Khan, P.Singh, S.Gautam, M.Kaure, V.H.Nguyen, Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges, *Arab. J. Chem*, (2020), **13(11)**, 8424-8457.
- [238] M.Jing, F.Li, M.Chen, Facile synthetic strategy to uniform Cu₉S₅ embedded into carbon: a novel anode for sodium-ion batteries, *J. Alloys Compd*, (2018), **762**, 473-479.

- [239] D.Wu, X.Fan, J.Dai, H.Liu, H.Liu, F.Zhang, Preparation and photocatalytic properties of Cu₂S/tetrapod-like ZnO whisker nanocomposites, *Chin. J. Catal*, (2012), **33(4-6)**, 802-807.
- [240] A.Enesca, L.Isac, A.Duta, "Hybrid structure comprised of SnO₂, ZnO and Cu₂S thin film semiconductors with controlled optoelectric and photocatalytic properties, *Thin Solid Films*, (2013), **542**, 31-37.
- [241] D.Cristea, L.Cunha, C.Gabor, I.Ghiuta, C.Croitoru, A.Marin, L.Velicu, A.Besleaga, B.Vasile, Tantalum Oxynitride Thin Films: Assessment of the Photocatalytic Efficiency and Antimicrobial Capacity, *Nanomaterials*, (2019), 9(3), 2-22.
- [242] A.Enesca, A.Andronic, A.Duta, Optimization of opto-electrical and photocatalytic properties of SnO_2 thin films using Zn^{2+} and W^{6+} dopant ions, *Catal. Lett*, (2012), **142(2)**, 224-230.
- [243] C.M.Malengreaux, M.L.Léonard, S.L.Pirard, How to modify the photocatalytic activity of TiO₂ thin films through their roughness by using additives. A relation between kinetics, morphology and synthesis, *Chem.Eng.J*, (2014), **243**, 537-548.
- [244] A. López-Suárez, D. Acosta, C. Magaña, and F. Hernández, Optical, structural and electrical properties of ZnO thin films doped with Mn, *J.Mater.Sci.Mater.Electron*, (2020), **31(10)**, 7389-7397.
- [245] F.Achouri, S.Corbel, L.Balan, Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis, *Mater.Des*, (2016), **101**, 309-316.
- [246] L.Isac, I.Popovici, A.Enesca, and A. Duta, Copper sulfide (Cu_xS) thin films as possible p-type absorbers in 3D solar cells, *Energy Procedia*, **2**(1), 71-78.
- [247] M.Adelifard, H.Eshghi, M.M.Bagheri Mohagheghi, Synthesis and characterization of nanostructural CuS-ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis, *Opt. Commun*, (2012), 285(21-22), 4400-4404.
- [248] S.Islam, M.A.Hussain, M.J.Rashid, Deposition and optical characterization of ZnO thin films on glass substrate, *J.Phys*, (2018), **1086**, 1-5.
- [249] A.Duta, A.Enesca, C.Bogatu, E.Gyorgy, Solar-active photocatalytic tandems. A compromise in the photocatalytic processes design, *Mater.Sci.Semicond.Process*, (2016) 42, 94-97.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE 1 : LISTES DES PUBLICATIONS

- A.P.Yepseu, L.Isac, L.D. Nyamen, F. Cleymand, A.Duta and P.T.Ndifon, Optical and Photocatalytic Properties of Cu_xS/ZnO Composite Thin Films Deposited by Robotic Spray Pyrolysis Deposition, Journal of Nanomaterials, Volume 2021, Article ID 9975600, 9 pages, <u>https://doi.org/10.1155/2021/9975600</u>.
- Yepseu, A.P.; Girardet, T.; Nyamen, L.D.; Fleutot, S.; Ketchemen, K.I.Y.; Cleymand, F.; Ndifon, P.T. 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, 61. https:// doi.org/10.3390/catal12010061.
- A.P.Yepseu, T.Girardet, L.D.Nyamen, S.Fleutot, K.I.Y.Ketchemen, W.NKun, F.Cleymand and P.T.Ndifon, Synthesis of High-Quality Lead(II) Sulphide Nanoparticles from lead(II) thiosemicarbazone complexes as single source precursors: application in Photocatalytic degradation of Methylene Blue. Journal of Nanomaterials, Volume 2024, Article ID 9932000, 15 pages https://doi.org/10.1155/2024/9932000.
- 4. A.P.Yepseu, L.E.T Ngoudjoua, G.A.Tigwere, L.D.Nyamena, P.Boulet, F.Cleymand and P.T. Ndifon, Hot injection synthesis of CuS decorated CdS and ZnS nanoparticles using metal thiosemicarbazone complexes as single source precursors and their application in photocatalytic degradation of methylene blue. Inorganic Chemistry Communications 166 (2024) 112650, https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112650.



Research Article

Optical and Photocatalytic Properties of Cu_xS/ZnO Composite Thin Films Deposited by Robotic Spray Pyrolysis Deposition

Adrien P. Yepseu,¹ Luminita Isac,² Linda D. Nyamen,¹ Franck Cleymand,³ Anca Duta,² and Peter T. Ndifon ¹

¹Department of Inorganic Chemistry, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon ²Transilvania University of Brasov, R&D Center, Renewable Energy Systems and Recycling, Eroilor 29, 500036 Brasov, Romania ³Institut Jean Lamour UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, Nancy, France

Correspondence should be addressed to Peter T. Ndifon; pndifon@yahoo.com

Received 24 March 2021; Revised 24 May 2021; Accepted 14 June 2021; Published 16 July 2021

Academic Editor: Shijun Liao

Copyright © 2021 Adrien P. Yepseu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

This article reports on VIS-active composite thin films based on zinc oxide (ZnO) and copper sulfide (Cu_xS) deposited using robotic spray pyrolysis deposition (SPD) for the study of the optical and photocatalytic properties. The first step involves the SPD deposition of a Cu_xS layer onto the glass substrate at 300°C. The second step consists of the deposition of a ZnO layer onto the Cu_xS layer to form glass/Cu_xS-ZnO composites that were further annealed at 400°C. The development of the composite thin films was confirmed by XRD and EDX analyses. The band gap energy (E_g) of the bare ZnO thin films decreased from 3.15 eV to an activation energy value of 2.8 eV after the deposition of the ZnO thin layer onto the Cu_xS-ZnO composite at 400°C. The UV-VIS irradiation (5.5% of UV, $G = 55 \text{ W/m}^2$) of a 10 ppm methylene blue solution was used to investigate the photocatalytic properties of the Cu_xS-ZnO composites. The enhanced photocatalytic efficiency of the annealed Cu_xS-ZnO thin films may be the result of the diode structure and the increased crystallinity that prevent the electron-hole recombination.

1. Introduction

Nowadays, synthetic dyes are widely used in the textile, paper, food, or cosmetic industries. During industrial processes, some of these dyes are released into the wastewater, and their total or partial further release into rivers and lakes produces serious environmental problems [1, 2]. It is therefore necessary to develop a technology that can remove contaminants, as these dyes, that are at low concentration but higher than the discharge limit [3]. In this context, solar photocatalysis is an appropriate option to degrade recalcitrant pollutants in water [4, 5]. During the recent years, a significant effort was directed for using the clean, safe, and abundant solar energy through the development of visible light driven photocatalysts that can support implementing the processes at larger scale.

Semiconductor-based photocatalysts raised considerable attention due to their promising avenue for solving environmental and energy problems, by using the abundant solar radiation. Different metal oxides were reported to exhibit photocatalytic activity, such as TiO2, ZnO, WO3, and SnO2 [6-9]. Among these, the zinc oxide (ZnO) thin film was widely applied in the degradation of organic pollutants from water or air due to its nontoxicity, low cost, photochemical stability, and photocatalytic performance [10, 11]. However, the use of ZnO is limited due to the high recombination rate of the charge carriers and its wide band gap (~3.2 eV) that allows its activation only under UV radiation. In order to overcome these limitations, one of the strategies is to reduce the required activation energy by coupling the n-type ZnO semiconductor with a lower band gap p-type semiconductor with suitably aligned energy bands to form diode-type

heterostructures able to extend the photocatalytic response towards VIS [10, 11].

Transition metal sulfides are usually coloured; thus, they absorb radiation in the VIS spectral range and are therefore promising candidates for solar cells and photocatalytic applications [12, 13]. Among the transition metal sulfides, CdS and PbS have been combined with ZnO to develop suitable heterojunctions, and these heterostructures are also applicable in VIS-activated photocatalysis [14, 15]. However, Cd and Pb are highly toxic elements; thus, an alternative material is required for obtaining more environmental friendly photocatalysts. Environmental friendly copper sulfide (CuxS) materials with Cu vacancies are one of the best choices. Copper sulfide (Cu_xS) is recognized as an important, narrow band gap (1.2-2.1 eV) p-type semiconductor suitable for modifying the properties of ZnO when attached to the ZnO surface to develop n-p heterojunctions, and these heterostructures have applications in VIS-activated photocatalysis [13, 16]. A literature review indicates that work was carried out on the synthesis of powder Cu_S-ZnO nanocomposites for photocatalytic applications. For example, Li et al. [17] reported the synthesis of three-dimensional (3D) Cu2S@ZnO composites by an easy three-step synthesis process and showed their efficiency in the degradation of methylene blue; Zhu et al. [18] reported the synthesis of CuS-ZnO nanocomposites by a simple mechanical method, without adding surfactants. The photocatalytic efficiency of the nanocomposites reached the highest value when 0.5% CuS was added to ZnO; Hong et al. developed a CuS-ZnO nanowire array using a stainless-steel mesh, and ZnO-CuS heterostructured nanoarrays were widely used in piezophotocatalytic activity for the degradation of methylene blue [19]. Morevoer, Silvie et al. reported the synthesis of ZnO-CuS nanocomposites by the hydrothermal method using two sulfur sources, thiourea and thioglycolic acid, and showed their efficiency in the degradation of the Mordant Black 11 dye [20]. However, the use of powder photocatalysts suspended in water raises two major problems specific particularly for small-sized powder grains: the catalyst separation after the photocatalytic process from the aqueous solution and its recycling for reuse.

To overcome these problems, Cu_x S-ZnO photocatalysts can be used as thin films. The use of films in industrial processes is recommended as avoiding the technological problems raised by powder leaching, aggregation, and/or separation.

There are only a few publications reporting on Cu_xS-ZnO thin films such as Zhang et al. that have deposited a CuS-ZnO composite film on a quartz substrate using a spin coating method, and the tribological effect of the CuS addition to the ZnO thin fillm was investigated [21]. The thin films should be obtained using a low-cost, low-energy deposition method that can be easily scaled up. To meet these requirements, Cu_xS-ZnO thin films were deposited by robotic spray pyrolysis (R-SPD) that was identified as an inexpensive and versatile technique for the thin films deposition [22].

This paper reports on the deposition of a ZnO thin film on a Cu_xS thin film using the robotic spray pyrolysis route. After deposition, the Cu_xS -ZnO composite thin films were annealed at 400°C to improve the crystallinity and the interface interactions between the two layers. The structural, morphological, and optical properties of Cu_x S-ZnO composites before and after annealing were further investigated to outline their influence on the photocatalytic response.

2. Experimental Section

2.1. Chemicals. CuCl₂·2H₂O (99%, Scharlau Chemie SA), thiourea H₂NCSNH₂ (99%, Scharlau Chemie SA), ZnCl₂ (99.99%, Scharlau Chemie SA), absolute ethanol (C₂H₅OH, 99.2%, SC PAM Corporation SRL, Bucharest), and glycerol (C₃H₈O₃, 99.5%, Scharlau Chemie SA) were obtained from commercial sources and used without any further purification.

2.2. Instrumentation. The crystallinity of the thin films was investigated using a Bruker D8 Discover X-ray Diffractometer (CuK_{α} = 1.5406 Å, locked-couple technique, step size 0.02, scan speed 3 s/step, 2 θ range from 20 to 70°). Scanning electron microscopy (SEM) was employed to observe the thin film surface using a Hitachi SEM S-3400 N type 121 II device coupled with a ThermoScienctificUltra Dry energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). The topography of the composites was investigated via Atomic Force Microscopy (AFM, NT-MDT model BL222RNTE). The band gap and activation energy values of the thin films were estimated using a UV-VIS-NIR spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 950).

2.3. Thin Film Deposition

2.3.1. $Cu_x S$ Thin Films. $Cu_x S$ films were deposited by robotic spay pyrolysis using 50 mL solution containing the precursors mix (CuCl₂2H₂O and thiourea, H₂NCSNH₂) dissolved in a 7:2:1 volume ratio of deionized water: absolute ethanol:glycerol. The Cu:S molar ratio in the precursor solution was 1:3 at a 0.3 mol/L Cu²⁺ concentration. This solution was sprayed on a glass substrate (1.5 cm × 1.5 cm) heated at 300°C, using 25 spraying sequences, with 30-second break between two consecutive spraying pulses and air as carrier gas. The glass substrates were previously cleaned with water and detergent at neutral pH followed by ultrasonication in ethanol and then dried using an air compressor. These deposition parameters were the result of previously optimized data [16, 23].

2.3.2. Cu_x S-ZnO Composite Films. ZnCl₂ was dissolved in a 7 :3 volume ratio of water : ethanol to obtain 50 mL of 0.1 M solution. This precursor solution was sprayed on the glass/-Cu_xS substrates heated at 300°C, using 10 spraying sequences, with 45-second break between two consecutive spraying pulses [23] using air as carrier gas. Annealing at 400°C for one hour was further used to increase the crystallinity of the two-layered structure.

2.4. Photocatalytic Experiments. The photodegradation experiments were run in a quartz beaker using two UV radiation sources (UV-A, typically 340-400 nm, $\lambda_{\rm UV,max}$ = 365 nm, Philips) and five VIS light sources (TL-D Super 80 18W/865, typically 400-700 nm, $\lambda_{\rm VIS,max}$ = 565 nm, Philips), with a total average irradiance value of 55 W/m². The UV

contribution to the total irradiance represents approximately 5.5%, which resembles the profile of a simulated solar radiation at much lower irradiance value. A 0.0125 mM (10 ppm) methylene blue solution (MB, 99.8%, Merck) was prepared, as recommended by the standard ISO 10678:2010, [24], using ultrapure water (Direct-Q3 Water Purification System). In each experiment, a composite thin film was immersed in 20 mL of MB solution corresponding to a 2 cm thick liquid layer above the sample, allowing thus minimal radiation losses. Prior to irradiation, the samples were kept one hour in dark to reach the adsorption-desorption equilibrium. The photodegradation efficiency (η) was calculated based on the initial absorbance of the dye solution (A_0) and the absorbance after 1, 2, 4, and 6 hours (At), recorded at the maximum absorbance wavelength for MB ($\lambda = 663 \text{ nm}$), using a UV-VIS-NIR spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 950), according to the following equation[24]:

$$\eta = \frac{Ao - At}{Ao} \times 100. \tag{1}$$

3. Results and Discussions

3.1. Structure, Surface Morphology, and Composition. The structural properties of the ZnO thin film and of the Cu_xS-ZnO composite layers obtained by depositing the ZnO thin layers over the Cu_xS layer at 300°C and further annealed at 400°C were studied, and the XRD patterns are inserted in Figure 1.

All diffraction peaks of the ZnO thin films in Figure 1(a) can be assigned to the hexagonal structure (JCPDS-00-065-0726). A strong orientation is observed along the (002) plane that represents the growth perpendicular to the substrate surface and indicate that the ZnO thin films are strongly oriented along the c-axis [25, 26]. The (002) plane of the ZnO thin film represents the most thermodynamically favorable growth plane due to its low surface energy and the most dense wurtzite structure [27]. A decrease in the (002) peak intensity was observed after the deposition of ZnO on Cu_xS (Figure 1(b)), indicating that the orientation of the bare ZnO films along the (002) direction was altered when grown on Cu_xS due to a decrease in the atomic diffusion between the Cu_xS and ZnO films. The XRD data for the Cu_xS-ZnO composite deposited at 300°C (Figure 1(b)) and after annealing at 400°C (Figure 1(c)) show the combinations of two sets of patterns: one assigned to ZnO (JCPDS-01-089-1394) and the other (represented by two asterisks) corresponding to the crystalline structures of Cu1.8S (JCPDS-00-04-0881) [16, 28] and of Cu₂S (JCPDS-01-072-1071) [29, 30]. The XRD patterns of the Cu_xS-ZnO composite deposited at 300°C and after the annealing treatment at 400°C also exhibit the characteristic peaks for the hexagonal structure of the ZnO thin films. The diffractograms outline the relative low crystallinity of Cu_xS compared to ZnO as the Cu_xS peaks are of lower amplitude in the XRD patterns of the Cu_xS-ZnO composite structure. This could also be the consequence of the fact that CuxS is not directly exposed to the X-rays. A similar trend was observed for the annealed composites (Figure 1(c)). Additional peaks were observed in the diffrac-



FIGURE 1: XRD patterns of (a) the ZnO thin films, (b) Cu_x S-ZnO composites thin films as deposited, and (c) after annealing at 400°C.

tograms that can be attributed to CuO (JCPDS-00-048-1548). The presence of CuO in the thin film is the result of spraying using air as carrier gas, thus supporting the formation of CuO; moreover, the annealing treatment increases this phase in the film. The results also show an increase of about 5% in the crystallinity degree after annealing.

SEM analyses were carried out to investigate the surface morphology of the thin films, and the results are included in Figure 2. The Cu_xS thin films show agglomerated granular particles with cracks (Figure 2(a)) while ZnO thin films are deposited in agglomerated uneven clusters (Figure 2(b)). After deposition of ZnO on glass/Cu_xS, the Cu_xS-ZnO composites show a granular surface (Figure 2(c)) with surface cracks. After annealing at 400°C (Figure 2(d)), the layers have a less compact surface aspect with less surface cracks.

The AFM images of the Cu_xS-ZnO composites deposited at 300°C (Figures 3(a) and 3(b)) and after annealing at 400°C (Figures 3(c) and 3(d)) confirm the results outlined in the SEM images and allow to calculate the average roughness values of 83.47 nm and 145.13 nm, respectively. These values suggest that annealing increases the roughness as a possible result of additional surface reactions (e.g., Cu_xS oxidation). The increase in roughness after annealing can be linked to the growth/aggregation of the smaller grains forming larger and domed grains with micropores. This increase in the roughness values due to spiky and bumpy aggregates may result in more active sites increasing thus the photocatalytic activity [31–34], as a porous surface increases the number of active sites available for the pollutant molecules adsorption as first step in photocatalysis [31, 32].

Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was employed to get the elemental surface composition of the composite thin films deposited at 300°C (Table S1) and after annealing at 400°C (Table S2), and the results are included in Table 1. Figures S1 and S1 display their elemental mapping. These results show that the surface



FIGURE 2: SEM images of (a) Cu_xS thin films, (b) ZnO thin films, (c) Cu_xS-ZnO composite films deposited at 300°C, and (d) Cu_xS-ZnO composite films after annealing at 400°C.

mainly contains Cu, S, Zn, and O in the nanocomposites as deposited at 300°C with a CuxS:ZnO ratio of 1:2.4 and, after annealing at 400°C, with a ratio of 1:2.3. Moreover, the molar ratio of Cu and S was found to be Cu : S = 1.4 : 1for the CurS-ZnO composites obtained at 300°C and 1.75:1 after annealing at 400°C. These results indicate that the molar ratio in the precursor solution (Cu : S = 1 : 3) was changed during the deposition and the annealing treatment and confirm that copper exists as sulfide(s) but also in other compounds as the oxide(s), confirming the XRD results. In addition, other elements (Si, Ca) from the glass substrate were identified, proving that the layers are very thin. The presence of the Cl atoms on the surface of the Cu,S-ZnO composite thin film as deposited at 300°C is the result of the zinc chloride precursor used for the deposition of ZnO. The excess of oxygen in the Cu_xS-ZnO composites obtained at 300°C may be the result of the absorbed oxygen at the surface during spraying as air was used as carrier gas. It can also be the result of the partial oxidation of Cu_xS to Cu_xO. A large excess of oxygen is also observed in the Cu,S-ZnO composites after annealing, confirming the increase in the Cu₂O content after annealing in air. These results well corroborate with the XRD data.

3.2. Optical Properties. The transmittance spectra of the bare ZnO and Cu_xS thin films and of the Cu_xS-ZnO composites as deposited at 300°C and after annealing at 400°C are included in Figure 4. The spectrum of the ZnO thin film shows a maximum transmittance of approximately 80% in the VIS region, which is close to the values reported in literature [35], while Cu₂S thin films have a low transmittance value, of maximum 18%. For the Cu_xS-ZnO composite deposited at 300°C, a slight increase in the transmittance, close to 23%, is observed as result of the interaction between the Cu_xS and ZnO thin films and/or as result of the partial oxidation of the Cu_xS thin film. This value increases to approximately 54% in the Cu_xS-ZnO composite after annealing at 400°C. This increase in transmittance may be due to the increase in the grain size and improved structural homogeneity (that avoiding scattering) and crystallinity along with a modified surface composition, as already explained.

The UV-diffuse reflectance spectra of the bare ZnO and Cu_xS thin films and of the Cu_xS -ZnO composites as deposited at 300°C and after annealing at 400°C are included in Figure 5. The results show that ZnO thin film exhibit the highest reflectance throughout the whole VIS region while the reflectance decreases in the VIS region after deposition



FIGURE 3: 2D (a, c) and 3D (b, d) AFM images for the Cu_x S-ZnO composites deposited at 300°C (a, b) and after the annealing treatment at 400°C (c, d).

TABLE 1: EDX results of the Cu_xS-ZnO composites as deposited at 300° C and after treatment at 400° C.

Cu _x S-ZnO as 300°C	deposited at	Cu _x S-ZnO after annealin 400°C			
Elements	Atomic %	Elements	Atomic % 15.28		
Zn	21.47	Zn			
0	44.28	0	52.30		
Cu	15.17	Cu	15.21		
S	10.73	S	8.71		
Cl	0.89	Cl	_		
Si	6.46	Si	7.21		
Ca	1.00	Ca	1.28		

of ZnO thin film onto Cu_xS and annealing at 400°C, indicating that Cu_xS -ZnO composite thin film obtained after annealing is expected to be a better photocatalyst under VIS irradiation. These results are similar to those reported in literature [36]. Indeed, the Cu_xS layer can support the transport of the photogenerated charges carriers in the ZnO conduction band while suppressing their recombination due to the n-p heterojunction. The heterojunction also supports the alignment of the Fermi levels and therefore facilitates transport of electrons and holes on different paths.

The band gap and activation energy levels for the thin films were estimated using Tauc's plots that correlate the absorption coefficient and the photon energy [37, 38] and are presented in Figure 6. The direct energy band gap calculated for ZnO and for the Cu_xS thin films is 3.15 eV and 2.63eV, while for the Cu_xS-ZnO composite deposited at 300° C

5



FIGURE 4: Optical transmittance spectra of (a) ZnO, (b) Cu_xS -ZnO after annealing at 400°C, (c) Cu_xS -ZnO as deposited at 300°C, and (d) Cu_xS .



FIGURE 5: UV-VIS diffuse reflectance spectra of ZnO, Cu_xS , and Cu_xS -ZnO as deposited at 300°C and after annealing at 400°C.

and for the composite layer after annealing at 400°C, the activation energy was estimated at 2.80 and 2.08 eV, respectively. These values are close to those reported in literature and strongly depend on the composition and crystallinity of the thin films [37, 39]. These results revealed that the energy band gap value of the ZnO thin films was reduced from 3.15 to 2.80 eV after deposition on the Cu_xS layer at 300°C that confirms that good interfaces resulted between these two layers. These results also show that the band gap energy of Cu_xS-ZnO composite deposited at 300°C decreased from 2.80 to 2.08 eV after annealing, and the values for both composites are proving their VIS activation. This decrease originates from the formation of the diode structure, caused by

Journal of Nanomaterials

the alignment of energy bands of ZnO, Cu_xS , and Cu_xO as illustrated in Figure 7.

3.3. Photocatalytic Activity. The photocatalytic activity of the Cu_S-ZnO composite thin films was evaluated in the degradation of methylene blue under UV-VIS irradiation at low irradiance values at different process durations, and the results are included in Figure 8. The corresponding absorption spectra of the variation with time of Methyl Blue solution under light irradiation are illustrated in Figures S3 and S4. The results show that the photodegradation efficiency is higher when using the Cu.S-ZnO composite deposited at 300°C (Figure 8(a)) compared to that obtained when using the composite after annealing at 400°C (Figure 8(b)) for an initial irradiation duration of 2 hours. After about three hours of irradiation, the removal efficiency on the CuxS-ZnO composite obtained after annealing at 400°C becomes higher than that of the sample deposited at 300°C as a possible result of a less clogged surface with photocatalytic by-products owing to its more ordered surface aspect (as the results in Figure 2 show) which is one of the key aspects for a higher photocatalytic performance. This is in good agreement with the SEM images. Moreover, the higher photocatalytic efficiency of the composite obtained after annealing at 400°C could also be due to a higher crystallinity degree of the annealed material that leads to better mobility of the photogenerated charge carriers. The improvement of the charge carrier's transport prevents recombination and allows producing more oxidant species such as the hydroxyl radicals. The dye removal efficiency after 1 hour in dark and 6 hours under UV+VIS radiation was 10.35% for the Cu_S-ZnO composites deposited at 300°C and 13.32% for the Cu_xS-ZnO composites after annealing at 400°C. The enhanced photocatalytic efficiency of the annealed Cu_xS-ZnO thin films can be attributed to the diode structure and the crystallinity that prevents recombination as already outlined. Moreover, the amount of CuO increases after annealing in composite thin films that could also increase the photocatalytic activity; thus, both the CuO content and the increased in crystallinity degree may be responsible for the experimental result.

Considering the low irradiance value used in the experiments (55 W/m^2) , significant higher photodegradation efficiencies are to be expected under natural solar radiation (with an average irradiance value of 500-1000 W/m²).

The results recorded using the Cu_xS-ZnO composite deposited at 300°C and after annealing at 400°C represent an improvement over previous results obtained when using TiO₂/Cu_xS-CuO/SnO₂ thin films tested using the same irradiation scenario and using phenol solutions with 4, 10, and 20 ppm concentration. After 6 h of irradiation, the highest recorded efficiency was in that case of 8.75% for the 4 ppm, 6.8% for the 10 ppm, and 6.9% for the 20 ppm pollutant concentration [40].

The use of a Cu_xS-ZnO diode structure (p-n semiconductor composite) can lead to an overall decrease in the activation energy of the photocatalytic heterostructure, from the UV wavelength (required by ZnO) to the VIS. The ZnO, Cu_xS, and Cu_xO semiconductors have different potential



FIGURE 6: The Tauc plots of (a) Cu_xS, (b) ZnO, and (c) Cu_xS-ZnO nanocomposites as deposited at 300°C and (d) after annealing at 400°C.



FIGURE 7: Proposed schematic diagram alignment of energy bands of ZnO, Cu_xS , and Cu_xO in composite thin films.

values (VB and CB bands) as illustrated in Figure 7; therefore, in the Cu_xS-ZnO photocatalysts, the holes and electrons were allowed to flow from a semiconductor to another, reducing the electron-hole recombination. A single phase of Cu_xS is difficult to obtain, and the main by-product which is copper oxide can act as a cocatalyst and could therefore lower the activation energy of the set to easily initiate photocatalytic activity. The mechanism of transport and separation of photogenerated electron/hole pair species, related to the different energy bands within the different structures of the con-



FIGURE 8: MB photodegradation efficiency using (a) Cu_x S-ZnO as deposited at 300°C and (b) Cu_x S-ZnO annealed at 400°C.

stituents of the overall composite material, is illustrated in more detail in Figure 7.

4. Conclusions

A relatively simple, inexpensive, and upscalable method, spray pyrolysis, was used for the deposition of the double

layered composite thin films with the structure glass/-Cu_xS/ZnO, and the formation of these thin films was confirmed by the XRD and EDX analyses. The AFM results prove that the surface roughness increases during annealing as also the crystallinity degree does. The activation energy of the Cu_xS-ZnO composites deposited at 300°C and after annealing at 400°C was estimated based on the Tauc plots as being 2.80 eV and 2.08 eV, respectively, proving the VIS activation of these composites. The photocatalysis results demonstrate that the Cu_xS-ZnO composites after annealing at 400°C have a better photocatalytic response as compared to Cu_xS-ZnO composites deposited at 300°C in the photocatalytic degradation of methylene blue, following a higher crystallinity degree and surface roughness. This deposition method can be further extended to other similarly coupled metal sulfide and metal oxide composite thin films targeting an enhanced photocatalytic VIS-activity.

Data Availability

The data used to support the findings of this study are included within the article. Any other data are available from the corresponding author upon request.

Conflicts of Interest

The authors declare that there is not any conflict of interest.

Funding

The authors acknowledge the award by Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) of a mobility/research bursary to APY. The authors also acknowledge the financial support of the Transilvania University of Brasov, R&D Center, Renewable Energy Systems and Recycling.

Supplementary Materials

Table S1: EDX results of the Cu_xS-ZnO composite as deposited at 300°C. Table S2: EDX results of the Cu_xS-ZnO composite after annealing at 400°C. Figure S3: elemental mapping of Cu_xS-ZnO as deposited at 300°C. Figure S4: elemental mapping of Cu_xS-ZnO after annealing at 400°C. Figure S5: absorption spectra variation with time of methylene blue solution under light irradiation using Cu_xS-ZnO as deposited at 300°C. Figure S6: absorption spectra variation with time of methylene blue solution under light irradiation using Cu_xS-ZnO as deposited at 300°C. Figure S6: absorption spectra variation with time of Methylene Blue solution under light irradiation using Cu_xS-ZnO annealed at 400°C. (Supplementary Materials)

References

- B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms," *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, 2019.
- [2] M. M. Hassan and C. M. A. Carr, "A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents," *Chemosphere*, vol. 209, pp. 201–219, 2018.

- [3] D. Fabbri, M. J. López-Muñoz, A. Daniele, C. Medana, and P. Calza, "Photocatalytic abatement of emerging pollutants in pure water and wastewater effluent by TiO₂ and Ce-ZnO: degradation kinetics and assessment of transformation products," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 18, no. 4, pp. 845–852, 2019.
- [4] E. Regulska, D. Rivera-Nazario, J. Karpinska, M. Plonska-Brzezinska, and L. Echegoyen, "Zinc porphyrinfunctionalized fullerenes for the sensitization of titania as a visible-light active photocatalyst: river waters and wastewaters remediation," *Molecules*, vol. 24, no. 6, p. 1118, 2019.
- [5] Y. Chen, G. Huang, W. Huang, B. S. Zou, and A. Pan, "Enhanced visible-light photoactivity of La-doped ZnS thin films," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 108, no. 4, article 6990, pp. 895–900, 2012.
- [6] S. A. Ansari, S. G. Ansari, H. Foaud, and M. H. Cho, "Facile and sustainable synthesis of carbon-doped ZnO nanostructures towards the superior visible light photocatalytic performance," *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 17, pp. 9314– 9320, 2017.
- [7] A. Naldoni, F. Riboni, U. Guler, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, and A. V. Kildishev, "Solar-powered plasmon-enhanced heterogeneous catalysis," *Journal of Nanophotonics*, vol. 5, no. 1, pp. 112–133, 2016.
- [8] R. Sedghi and F. A. Heidari, "A Novel & effective visible lightdriven TiO2/magnetic porous graphene oxide nanocomposite for the degradation of dye pollutants," *RSC Advances*, vol. 6, no. 55, pp. 49459–49468, 2016.
- [9] W. Vallejo, A. Cantillo, B. Salazar et al., "Comparative study of ZnO thin films doped with transition metals (cu and co) for methylene blue photodegradation under visible irradiation," *Catalysts*, vol. 10, no. 5, pp. 528–613, 2020.
- [10] M. Basu, N. Garg, and A. K. Ganguli, "A type-II semiconductor (ZnO/CuS heterostructure) for visible light photocatalysis," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 20, pp. 7517–7525, 2014.
- [11] G. Hitkari, S. Singh, and G. Pandey, "Structural, optical and photocatalytic study of ZnO and ZnO-ZnS synthesized by chemical method," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 12, pp. 1–9, 2017.
- [12] J. Theerthagiri, R. A. Senthil, A. Malathi, A. Selvi, J. Madhavan, and M. Ashokkumar, "Synthesis and characterization of CuS-WO₃ composite photocatayst for enhanced visible light photocatalytic activity," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 52718–52725, 2015.
- [13] L. Andronic, L. Isac, and A. Duta, "Photochemical synthesis of copper sulphide/titanium oxide photocatalyst," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 221, no. 1, pp. 30–37, 2011.
- [14] S. Velanganni, S. Pravinraj, P. Immanuel, and R. Thiruneelakandan, "Nanostructure CdS/ZnO heterojunction configuration for photocatalytic degradation of Methylene Blue," *Physical Review B: Condensed Matter*, vol. 534, pp. 56–62, 2018.
- [15] G. Mano, S. Harinee, S. Sridhar, M. Ashok, and A. Viswanathan, "Microwave assisted synthesis of ZnO-PbS heterojuction for degradation of organic pollutants under visible light," *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, article 59066, pp. 2224–2314, 2020.
- [16] L. Isac, L. Andronic, A. Enesca, and A. Duta, "Copper sulfide films obtained by spray pyrolysis for dyes photodegradation

under visible light irradiation," Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 252, pp. 53–59, 2013.

- [17] S. Li, K. Yu, Y. Wang et al., "Cu₂S@ZnO hetero-nanostructures: facile synthesis, morphology-evolution and enhanced photocatalysis and field emission properties," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 9, pp. 1753–1761, 2013.
- [18] L. Zhu, M. Zheng, J. Lu, M. Xu, and H. J. Seo, "Synthesis of CuS/ZnO Nanocomposite and Its Visible-Light Photocatalytic Activity," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, Article ID 126475, 7 pages, 2014.
- [19] D. Hong, W. Zang, X. Guo et al., "High Piezo-photocatalytic efficiency of CuS/ZnO nanowires using both solar and mechanical energy for degrading organic dye," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 8, no. 33, pp. 21302–21314, 2016.
- [20] S. S. T. Selvi, H. G. Priya, A. A. Shaly, L. A. Joseph, and J. M. Linet, "Synthesis, characterization, photocatalytic effect of thiourea and thioglycolic acid on ZnO/CuS nanocomposites for degradation of Mordant Black 11 dye," *Applied Physics A*, vol. 126, no. 5, article 3499, pp. 1–14, 2020.
- [21] Y. Zhang, B. Huang, P. Li, X. Wang, and Y. Zhang, "Tribological performance of CuS-ZnO nanocomposite film: The effect of CuS doping," *Tribology International*, vol. 58, pp. 7–11, 2013.
- [22] W. Y. Kim, S. W. Kim, D. H. Yoo, E. J. Kim, and S. H. Hahn, "Annealing effect of ZnO seed layer on enhancing photocatalytic activity of ZnO/TiO₂ nanostructure," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, Article ID 130541, 7 pages, 2013.
- [23] M. Covei, D. Perniu, C. Bogatu, and A. Duta, "CZTS-TiO₂ thin film heterostructures for advanced photocatalytic wastewater treatment," *Catalysis Today*, vol. 321-322, pp. 172–177, 2019.
- [24] M. Andrew, "An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films," *Applied Catal*ysis B: Environmental, vol. 128, pp. 144–149, 2012.
- [25] P. R. Nikam, P. K. Baviskar, J. V. Sali, K. V. Gurav, J. H. Kim, and B. R. Sankapal, "SILAR coated Bi₂S₃ nanoparticles on vertically aligned ZnO nanorods: synthesis and characterizations," *Ceramics International*, vol. 41, no. 9, pp. 10394– 10399, 2015.
- [26] L. Zhang, J. Huang, J. Yang et al., "The effects of thickness on properties of B and Ga co-doped ZnO films grown by magnetron sputtering," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, pp. 277–282, 2016.
- [27] D. K. Kim and C. B. Park, "Deposition of ZnO thin films on Si by RF magnetron sputtering with various substrate temperatures," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 12, article 2322, pp. 5416–5421, 2014.
- [28] M. Jing, F. Li, M. Chen et al., "Facile synthetic strategy to uniform Cu₉S₅ embedded into carbon: a novel anode for sodiumion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 762, pp. 473–479, 2018.
- [29] D. Wu, X. Fan, J. Dai, H. Liu, H. Liu, and F. Zhang, "Preparation and photocatalytic properties of Cu2S/tetrapod-like ZnO whisker nanocomposites," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 33, no. 4-6, pp. 802–807, 2012.
- [30] A. Enesca, L. Isac, and A. Duta, "Hybrid structure comprised of SnO₂, ZnO and Cu₂S thin film semiconductors with controlled optoelectric and photocatalytic properties," *Thin Solid Films*, vol. 542, pp. 31–37, 2013.
- [31] O. A. Carrasco-Jaim, O. Ceballos-Sanchez, L. M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, and C. Gómez-Solís, "Synthesis and characterization of PbS/ZnO thin film for photocatalytic

hydrogen production," Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 347, pp. 98–104, 2017.

- [32] A. Enesca, A. Andronic, and A. Duta, "Optimization of optoelectrical and photocatalytic properties of SnO₂ thin films using Zn²⁺ and W⁶⁺ dopant ions," *Catalysis Letters*, vol. 142, no. 2, pp. 224–230, 2012.
- [33] C. M. Malengreaux, M. L. Léonard, S. L. Pirard et al., "How to modify the photocatalytic activity of TiO₂ thin films through their roughness by using additives. A relation between kinetics, morphology and synthesis," *Chemical Engineering Journal*, vol. 243, pp. 537–548, 2014.
- [34] C. M. Firdaus, M. B. Rizam, M. Rusop, and R. S. Hidayah, "Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ thin films prepared by sol-gel spray- spin coating technique," *Procedia Engineering*, vol. 41, pp. 1367–1373, 2012.
- [35] A. López-Suárez, D. Acosta, C. Magaña, and F. Hernández, "Optical, structural and electrical properties of ZnO thin films doped with Mn," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 10, article 2830, pp. 7389–7397, 2020.
- [36] F. Achouri, S. Corbel, L. Balan et al., "Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis," *Materials & Design*, vol. 101, pp. 309–316, 2016.
- [37] L. Isac, I. Popovici, A. Enesca, and A. Duta, "Copper sulfide (Cu_xS) thin films as possible p-type absorbers in 3D solar cells," *Energy Procedia*, vol. 2, no. 1, pp. 71–78, 2010.
- [38] M. Adelifard, H. Eshghi, and M. M. Bagheri Mohagheghi, "Synthesis and characterization of nanostructural CuS-ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis," *Optics Communication*, vol. 285, no. 21-22, pp. 4400–4404, 2012.
- [39] S. Islam, M. A. Hussain, and M. J. Rashid, "Deposition and optical characterization of ZnO thin films on glass substrate," *Journal de Physique*, vol. 1086, article 012009, 2018.
- [40] A. Duta, A. Enesca, C. Bogatu, and E. Gyorgy, "Solar-active photocatalytic tandems. A compromise in the photocatalytic processes design," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, pp. 94–97, 2016.



Article

Copper (II) Heterocyclic Thiosemicarbazone Complexes as Single-Source Precursors for the Preparation of Cu₉S₅ Nanoparticles: Application in Photocatalytic Degradation of Methylene Blue

Adrien P. Yepseu ^{1,2}, Thomas Girardet ², Linda D. Nyamen ¹, Solenne Fleutot ², Kevin I. Y. Ketchemen ¹, Franck Cleymand ^{2,*} and Peter T. Ndifon ^{1,*}

- ¹ Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, Yaounde P.O. Box 812, Cameroon; yepseuadrien@gmail.com (A.P.Y.); line84fr@yahoo.fr (L.D.N.); kevinketchemen@yahoo.fr (K.I.Y.K.)
- ² Institut Jean Lamour UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine Campus Artem, 2 Allée André Guinier, 54000 Nancy, France; thomas.girardet@univ-lorraine.fr (T.G.); solenne.fleutot@univ-lorraine.fr (S.F.)

Abstract: In this study, two copper(II) complexes, $[Cu(C_6H_8N_3S_2)_2]Cl_2$ (1) and $[Cu(C_7H_{10}N_3S_2)_2]Cl_2 \cdot H_2O$

* Correspondence: franck.cleymand@univ-lorraine.fr (F.C.); pndifon@facsciences-uy1.cm (P.T.N.)



Citation: Yepseu, A.P.; Girardet, T.; Nyamen, L.D.; Fleutot, S.; Ketchemen, K.I.Y.; Cleymand, F.; Ndifon, P.T. 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*, *61*. https:// doi.org/10.3390/catal12010061

Academic Editors: Salam Titinchi and Hanna Abbo

Received: 26 November 2021 Accepted: 27 December 2021 Published: 6 January 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https:// creativecommons.org/licenses/by/ 4.0/). (2), were synthesized from 2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine-1-carbothioamide (L1H) and 2-(1-(thiophen-2-yl)ethylidene)hydrazine-1-carbothioamide (L2H) respectively and characterized using various spectroscopic techniques and elemental analyses. The as-prepared complexes were used as single-source precursors for the synthesis of oleylamine-capped (OLA@CuxSy), hexadecylaminecapped (HDA@CuxSy), and dodecylamine-capped (DDA@CuxSy) copper sulphide nanoparticles (NPs) via the thermolysis method at 190 °C and 230 °C and then characterized using powder X-ray diffraction (p-XRD), UV-visible spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM). The p-XRD diffraction patterns confirmed the formation of crystalline rhombohedral digenite Cu₉S₅ with the space group R-3m. The TEM images showed the formation of nanoparticles of various shapes including hexagonal, rectangular, cubic, truncated-triangular, and irregularly shaped Cu₉S₅ nanomaterials. The SEM results showed aggregates and clusters as well as the presence of pores on the surfaces of nanoparticles synthesized at 190 °C. The UV-visible spectroscopy revealed a general blue shift observed in the absorption band edge of the copper sulphide NPs, as compared to bulk Cu_xS_v , with energy band gaps ranging from 2.52 to 3.00 eV. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) confirmed the elemental composition of the Cu₉S₅ nanoparticles. The nanoparticles obtained at 190 °C and 230 °C were used as catalysts for the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under UV irradiation. Degradation rates varying from 47.1% to 80.0% were obtained after 90 min of exposure time using only 10 mg of the catalyst, indicating that Cu₉S₅ nanoparticles have potential in the degradation of organic pollutants (dyes).

Keywords: heterocyclic thiosemicarbazone copper (II) complexes; thermolysis; copper sulphide nanoparticles; optical properties; photocatalysts

1. Introduction

In recent decades, there has been an increasing interest in semiconductor metal chalcogenide nanocrystals (NCs) due to their various applications in nanoscience and nanotechnology [1,2]. Their unique properties make them a subject of intense research and are strongly influenced by morphology, phase, and surface properties [1–4]. Amongst metal chalcogenides, copper sulphide, which is a p-type semiconductor with a tuneable band-gap ranging from 1.2 eV to 2.0 eV, has become highly sought after due to its wide range of stoichiometric compositions and phases. These phases vary from the copper-rich chalcocite

Catalysts 2022, 12, 61. https://doi.org/10.3390/catal12010061

https://www.mdpi.com/journal/catalysts



phase (Cu₂S) to the copper-deficient phases (covellite (Cu₅), anilite (Cu_{1.75}S), digenite (Cu_{1.8}S), and djurleite (Cu_{1.96}S)) [5–9]. Copper-containing nanomaterials have been shown to possess potential applications in solar cells [5], photocatalysis [6], supercapacitors [10], nanometre-scale switches, and high-capacity cathode materials in lithium secondary batteries, superconductor, thermoelectric cooling material, and solar-energy absorption [11,12]. These varied applications of copper sulphide semiconductor materials stem from their unique optical, electronic, and photocatalytic properties that are influenced by their morphology, their stoichiometric composition, and their crystalline phases, which are tuneable by various reaction parameters such as their capping agent, the nature of their precursor, and their reaction temperature [7–9,13]. Capping agents stabilize the surface of copper sulphide to prevent agglomeration and to obtain monodisperse nanoparticles (NPs) [14,15]. However, controlling the phase and the morphology of copper sulphide NPs has been difficult to achieve.

Significant efforts have been devoted to phase-controlled synthesis of copper sulphide NPs [13-15]. Several methods have been developed for structure-controlled synthesis of copper sulphide nanoparticles, including microwave irradiation [16], solvothermal [17], and thermolysis of a single-source precursor [18,19]. Among these synthetic routes, the thermolysis of single-source precursors has been shown to yield high-quality nanoparticles due to the presence of the preformed metal-sulphur bond in the molecule, which can control the chemical composition and physical properties of the as-prepared metal chalcogenide NPs [15,20-23]. This method regulates the particle size and shape by varying reaction conditions such as temperature, precursor concentration, and capping group [7,8,24]. The choice of precursors plays an important role on the morphology and phase of copper sulphide NPs [16]. Thermolysis of dithiocarbamates [6], xanthates [25], dithiolates [26], and thiobiuret [27] compounds have been explored as single-source precursors for the preparation of copper sulphide nanoparticle. Despite the various reports on the synthesis of copper sulphide NPs, the effects of capping agents on crystallinity, phase, size, shape, optical, and photocatalytic properties have not been fully explored. Recently, our group reported the use of thiourea Cu(II) complexes, N-morpholine-N-benzoylthioureatocopper(II), and N-pyrrolidine-N-benzoylthioureatocopper(II) complexes as single-source precursors for the preparation of copper sulphide NPs with various morphologies [8,9], and our results indicate that the formation of the roxbyite phase (Cu1.75S) was solvent and temperature dependent [9]. Studies have also reported the use of Cu(II) complexes for the photodegradation of organic dyes in aqueous solution [28,29].

Copper(II) heterocyclic thiosemicarbazone complexes have been extensively studied for their antimicrobial, anticancer, and antiviral properties [30–35]. However, little attention has been paid to their use as a single source precursor for the preparation of Cu_xS_y nanoparticles. Heterocyclic thiosemicarbazones are chelating ligands with the ability to form air-stable and less toxic complexes possessing the pre-formed metal-sulfur (M-S) bonds. We hereby report on the synthesis of two heterocyclic thiosemicarbazone copper (II) complexes and their use as single-source precursors to prepare Cu_xS_y NPs at 190 °C and 230 °C, using oleylamine (OLA), hexadecylamine (HDA), and dodecylamine (DDA) as capping agents. We also report on the use of OLA-capped Cu_xS_y , HDA-capped Cu_xS_y , and DDA-capped Cu_xS_y NPs obtained as photocatalysts for the degradation of methylene-blue (MB) dye under UV irradiation.

2. Results and Discussion

2.1. Characterisation of the Ligands and Complexes

The ligands and their corresponding Cu(II) complexes were obtained in appropriate yields, and microanalysis confirmed their purity. All the compounds were coloured, air-stable, and soluble in dimethyl sulphoxide (DMSO). The molar conductance values of the complexes recorded in the DMSO as a solvent for complex 1 ($[Cu(C_6H_8N_3S_2)_2]Cl_2$) and complex 2 ($[Cu(C_7H_{10}N_3S_2)_2]Cl_2 \cdot H_2O$), indicating the electrolytic nature of both complexes [36,37].

2.1.1. Infrared Study

The bonding mode of the ligands in each Cu (II) complex was determined by comparing the Fourier-transform infrared (FTIR) spectrum of the ligand with that of the corresponding metal complex. The FTIR spectra of the ligands and their corresponding Cu(II) complexes are presented in Figure S1. The FTIR spectra of the free ligands exhibited a band within the range 1582–1595 cm⁻¹ assigned to v(C=N). In the spectra of complexes 1 and 2, this band shifted to higher frequencies by ca. 6–16 cm⁻¹ (1602–1608 cm⁻¹), suggesting the coordination of the azomethine nitrogen to the central metal atom. In addition, this coordination was supported by the presence of v(M-N) vibrations at approximately 515–540 cm⁻¹. In the IR spectra of the ligands, the v(S-H) band that usually appears at approximately 2570 cm⁻¹ [38,39] was absent while the v(C=S) bands at 830 and 835 cm⁻¹ were present. These v(C=S) bands had shifted to lower frequencies by ca. 4–10 cm⁻¹ (820–831 cm⁻¹) in the spectra of complexes 1 and 2. This shift was attributed to the thiocarbonyl v(C=S) stretching and bending modes of vibrations and confirmed the coordination of the sulphur atom to the metal ion (M-S) [38,39]. The band that appeared around 3248 cm⁻¹ in the spectrum of the complex with the ligand (L₂) was attributed to water of crystallisation [38].

2.1.2. Thermal Decomposition Studies of Precursors

The TGA curves of complexes (1) and (2) are shown in Figure 1. The thermal decomposition curve of complex 1 showed two decomposition steps. The first decomposition occurred within a temperature range of 211–276 °C with a mass loss of 35.9% (calculated (calc): 36.8%), which corresponded to the degradation of the ligand molecule (L_1) (curve ii in Figure 1). The second decomposition step involved a weight loss of 31.3% (calc: 30.8%) within a temperature range of 276–525 °C, which was attributed to the loss of the organic moiety and chloride (curve v in Figure 1). The final residues comprised copper sulphide and carbon (found: 31.5%; calc: 32.4%) [30,38]. The thermal decomposition curve of complex 2 showed three decomposition steps. The first step between 50 °C and 144 °C corresponds to the loss of a water molecule (found: 3.3%; calc: 3.2%) (curve i in Figure 1). The second decomposition step between 178 °C and 284 °C corresponds to the loss of a ligand (L₂) molecule and a chloride ion (found: 41.6%; calc: 42.5%) (curve iii in Figure 1), while the third decomposition step, which occurred between 305 °C and 530 °C (Found: 21.03%; calc: 20.2%), corresponds to the decomposition of an organic moiety (curve iv in Figure 1). The final residues of 34.07% (calc: 34.1%) were attributed to the mixture of copper sulphide and carbon residue [30,38].



Figure 1. Thermogravimetric analysis (TGA) graph of complexes 1 and 2.

- 2.2. Characterisation of Copper Sulphide Nanoparticles
- 2.2.1. Structural Characterization of CuxSv Nanoparticles

The powder X-ray diffraction (p-XRD) patterns of copper sulphide NPs synthesized using complexes 1 and 2 in OLA (C_{18}), HDA (C_{16}), and DDA (C_{10}) at 190 °C are presented in Figure 2. When complex 1 was used as a precursor with OLA, HDA, and DDA as capping agents, the p-XRD patterns (Figure 2I(a–c)) with the lattice planes (0 0 15), (1 0 7), (1 0 10), (0 1 20), and (1 1 15) were indexed to pure rhombohedral digenite Cu₉S₅ with space group R-3m. In addition, the diffractogram of copper sulphide NPs synthesized with OLA as capping agents showed extra peaks (denoted *, Figure 2I(a)) that were attributed to the roxbyite Cu₇S₄ phase, (JCPDS: 023-0958). When complex 2 was used, the rhombohedral digenite Cu₉S₅ with space group R-3m was also observed with all three capping agents, with no other phases present, which confirmed the phase purity of the Cu₉S₅ NPs (Figure 2II(a–c)). The p-XRD results agreed with the reported data for copper sulphide nanostructures synthesized from copper(II) piperidine dithiocarbamate precursors using a single-source precursor route [15,40].



Figure 2. p-XRD patterns of Cu_xS_y nanoparticles prepared in (a) OLA, (b) HDA, and (c) DDA at 190 °C using (I) complex 1 and (II) complex 2.

Crystalline nanoparticles were also obtained when the reaction temperature was increased to 230 °C using complexes 1 and 2 as well as all the capping agents (Figure 3). The rhombohedral phase (Cu₉S₅, digenite) was also obtained with the lattice planes (0 0 15), (1 0 7), (1 0 10), (0 1 20), and (1 1 15) (JCPDS: 047-1748). The rhombohedral phase (Cu₉S₅, digenite) has been commonly reported for copper chalcogenide NPs [41].

EDX analysis were performed to confirm the elemental composition of the synthesized Cu_xS_y NPs and results are presented in Figure 4, Tables 1 and 2. The EDX spectra showed the presence of Cu and S, as well as other constituent elements such as C and O, when complexes 1 and 2 were employed as precursors. The presence of the carbon peak was attributed to the capping agents OLA, HDA, and DDA as well as the double-sided carbon tape that had been used for mounting the nanoparticles. The presence of Cu and S indicated the formation of copper sulphide NPs. The Cu/S ratios approximately corresponded to the expected compositions, with a slightly copper-rich stoichiometry in the OLA@Cu₉S₅ and the HDA@Cu $_9S_5$ NPs using complex 1. The high percentage of Cu could be attributed to the excessive absorption of copper ions onto the surface of NPs. Similar results were recently obtained by Murendeni et al. [15]. The EDX spectra of the DDA@Cu₉S₅ NPs confirmed that the primary elemental constituents of the nanoparticles were copper and sulphur in a molar ratio of 1.83:1 (Cu/S), which agreed with the stoichiometric ratio in the digenite phase. A similar trend was observed for the OLA@Cu₉S₅ NPs when complex 2 was used as precursor (Figure S2). The results showed Cu/S ratios that represented sulphur-rich and copper-deficient stoichiometries and thus indicated the nonstoichiometric compositions

in the structures of the samples (Figure S2) of the HDA@Cu₉S₅ and DDA@Cu₉S₅ NPs. The presence of oxygen on the EDX spectrum of Cu₉S₅ NPs prepared in OLA and DDA could be explained by the absorption of oxygen from the air during sample preparation for analysis. The results of the composition of Cu_xS_y nanoparticles when OLA, HDA, and DDA were used as capping agents at 230 °C (Figures S3a–c and S4a–c) were comparable to those obtained at 190 °C. A general trend was observed where a decrease in the carbon chain of the primary amine-capping agent (OLA–DDA), C₁₈–C₁₂, had resulted in alteration of the composition (Cu/S ratio) in the copper sulphide NPs.

2.2.2. Morphological Characterisation of Cu_xS_y Nanoparticles

The morphology of the synthesized copper sulphide NPs was investigated by TEM analyses, and the results are given in Figures 5 and 6. When OLA (C_{18}) was used as a stabilising agent, agglomerated irregularly shaped particles were formed with sizes ranging from 49 to 80 nm using complex 1 as a precursor (Figure 5a). The large particles resulting from the interparticle aggregation were also formed. When the stabilizing agent was changed to HDA (C_{16}), a mixture of rectangular and cubic-shaped copper sulphide NPs with sizes ranging from 46 to 134 nm was formed (Figure 5b). When DDA (C_{12}) was used, rectangular and irregularly shaped particles with sizes ranging from 53 to 154 nm were produced (Figure 5c). The properties of the capping group had some influence on the size of the nanoparticles through the dynamics of attaching and detaching [42].

The influence of the precursor was studied by replacing complex 1 with complex 2 under similar reaction conditions. A slight difference was observed in the morphologies of the copper sulphide NPs. When OLA was used, agglomerated, shapeless particles were formed with estimated sizes ranging from 32 to 75 nm (Figure 5d). When HDA was used, a mixture of semi-spherical and rectangular particles with estimated sizes of 43–125 nm (Figure 5e) was produced. DDA as a capping agent produced irregular cubic–shaped particles with sizes ranging 23–125 nm (Figure 5f). The morphologies of copper sulphide reported in this work were comparable to those previously reported [4,43].



Figure 3. p-XRD patterns of Cu_xS_y nanoparticles prepared in (a) OLA, (b) HDA, and (c) DDA at 230 °C using (I) complex 1 and (II) complex 2.

An increase in the reaction temperature resulted in an improvement in the quality and crystallinity of the copper sulphide NPs, and various shapes were formed (Figure 6). When OLA was used as a capping agent, a mixture of rectangular and truncated triangle-shaped copper sulphide NPs were observed with sizes of approximately 40–120 nm (Figure 6a) using complex 1. The use of HDA resulted in the formation of irregular cubic- and rectangular shaped particles with estimated sizes of 101–200 nm, and DDA produced irregular cubic NPs with sizes of 61–119 nm (Figure 6b,c). The variations in the morphologies of the copper sulphide NPs were attributed to the influence of the length of the alkyl chains of the capping

agents, which appeared to control the resultant sizes and shapes [44]. When complex 2 was used as a precursor under similar synthetic conditions, agglomerated NPs were formed in OLA while HAD resulted in irregular cubic NPs with sizes of 45–115 nm (Figure 6e). Under the same conditions with DDA, rectangular and cubic NPs with an estimated size of 66–225 nm were formed (Figure 6f). The selected area electron diffraction (SAED) of the nanoparticles from complexes 1 and 2, prepared at 190 °C and 230 °C, confirmed the crystalline nature of the nanoparticles Figures 5g–i, 6g–i, S5a–c and S6a–c). The particle size distributions of Cu₉S₅ nanoparticles are presented in Figures 7 and S7c–f.



Figure 4. EDX spectra of Cu_xSy nanoparticles prepared in (a) OLA, (b) HDA, and (c) DDA at 190 $^\circ\text{C}$ using complex 1.

OLA ₁ @Cu ₉ S ₅		HDA ₁ @Cu ₉ S ₅		DDA ₁ @Cu ₉ S ₅		OLA2@Cu9S5		HDA2@Cu9S5		DDA2@Cu9S5	
Element	Weight %	Element	Weight %	Element	Weight %	Element	Weight %	Element	Weight %	Element	Weight %
Cu	49.50	Cu	61.06	Cu	46.47	Cu	27.77	Cu	31.67	Cu	31.07
S	25.44	S	27	S	25.33	S	13.90	S	18.50	S	17.66
0	4.92	0	/	0	6.61	0	7.90	0	19.52	0	19.22
С	20.14	С	11.94	С	21.5	С	50.43	С	30.31	С	32.05
Cu/S	1.94:1	Cu/S	2.26:1	Cu/S	1.83:1	Cu/S	1.99:1	Cu/S	1.71:1	Cu/S	1.76:1

Table 1. EDX analysis of OLA@Cu₉S₅, HDA@Cu₉S₅, and DDA@Cu₉S₅ NPs obtained at 190 °C using complex 1 and complex 2.

Table 2. EDX analysis of OLA@Cu₉S₅, HDA@Cu₉S₅, and DDA@Cu₉S₅ NPs obtained at 230 °C using complex 1 and complex 2.

OLA ₁ @Cu ₉ S ₅		HDA ₁ @Cu ₉ S ₅		DDA ₁ @Cu ₉ S ₅		OLA2@Cu9S5		HDA2@Cu9S5		DDA ₂ @Cu ₉ S ₅	
Element	Weight %	Element	Weight %	Element	Weight %	Element	Weight %	Element	Weight %	Element	Weight %
Cu	59.86	Cu	60.53	Cu	61.56	Cu	58.81	Cu	59.57	Cu	56.54
S	31.94	S	33.27	S	32.78	S	3197	S	33.32	S	29.56
0	8.20	0	6.20	0	5.66	0	9.22	0	7.11	0	13.90
С	59.86	С	/	С	/	С	/	С	/	С	/
Cu/S	1.87:1	Cu/S	1.81:1	Cu/S	1.87:1	Cu/S	1.84:1	Cu/S	1.80:1	Cu/S	1.91:1



Figure 5. TEM images of Cu_xS_y nanoparticles prepared in (a,d) OLA, (b,e) HDA, and (c,f) DDA at 190 °C using complexes 1 and 2; SAED patterns of nanoparticles prepared in (g) OLA, (h) HDA and (i) DDA at 190 °C from complex 1.



Figure 6. TEM images of Cu_xS_y nanoparticles prepared in (a,d) OLA, (b,e) HDA, and (c,f) DDA at 190 °C using complexes 1 and 2; SAED patterns of nanoparticles prepared in (g) OLA, (h) HDA, and (i) DDA at 230 °C from complex 1.



Figure 7. Particle size distribution for Cu_xS_y nanoparticles prepared in (a) OLA, (b) HDA, and (c) DDA at 230 °C using complex 2.

The SEM analyses were conducted to investigate the surface morphology of Cu_9S_5 nanoparticles using complexes 1 and 2 as precursors, and the results are presented in Figure 8. When complex 1 was thermolysed at 190 °C using OLA, HDA, and DDA as capping agents, agglomerated, granular Cu_9S_5 particles were formed (Figure 8a–c). In HDA, a less porous surface was observed (Figure 8b) while a porous surface was observed in DDA (Figure 8c). When complex 2 was used as a precursor, clusters were formed in OLA (Figure 8d), agglomerated seeds in HDA (Figure 8e), and agglomerated, porous, irregularly spherical NPs in DDA (Figure 8f).



Figure 8. SEM images of Cu_xS_y nanoparticles prepared in (a,d) OLA, (b,e) HDA, and (c,f) DDA at 190 °C using the complexes 1 and 2.

The SEM images of the Cu₉S₅ nanoparticles obtained at 230 $^{\circ}$ C are shown in Figure S8. Agglomerated, irregularly spherical particles were formed in OLA (Figure S8a) while rock-shaped particles were formed in both HDA and DDA (Figure S8b,c). A similar trend (i.e., rock-shaped particles) was observed when complex 2 was thermolysed in OLA, HDA, and DDA (Figure S8e,f).

2.2.3. Optical Properties of CuxSy Nanoparticles

The ultraviolet-visible (UV–Vis) absorption spectra and their corresponding Tauc plots for copper sulphide NPs synthesized in OLA, HDA, and DDA and using complexes 1 and 2 at 190 °C are presented in Figure S9a,b and Figure 9 respectively. All the samples exhibited broad absorption in the visible region (400–650 nm) and extended into the near-infrared region at approximately 800 nm. The energies obtained were within 2.57–2.70 eV range for complex 1 and 2, 2.55–3.00 eV for complex 2. These values correspond to a blue shift as compared Cu_xS_y bulk values (1.2–2.5 eV) due to quantum confinement effect of the Cu_xS_y NPs [45]. The obtained materials showed variations in their optical properties according to the capping agent and precursor used. This difference in energy bandgap was attributed to the stoichiometric variations and the arrangement of the cations and anions in the atomic structures of the compounds [4]. This blue shift was more pronounced in OLA@Cu_xS_y (2.70 eV and 3.00 eV) than in HDA@Cu_xSy (2.64 eV and 2.58) and DDA@Cu_xS_y (2.57 eV and 2.55) NPs when complexes 1 and 2 were used, respectively, as precursors. This could be due to the differences in the carbon chains of the capping molecules, as OLA is a C₁₈ branched amine while HDA and DDA are, respectively, C₁₆ and C₁₂ linear amines.

The same trend in the optical properties was observed when the reaction temperature was raised to 230 °C with a slight decrease in the absorption-band edges, as compared to 190 °C; the bandgap energies varied within the range of 2.52–2.76 eV for complex 1 and 2.56–2.83 eV for complex 2. This result was consistent with previous research [4]. The absorption spectra with their corresponding Tauc plots are presented in Figures S10a,b and S11.

2.3. Photocatalytic Activity of Cu_xS_y Nanoparticles on Methylene-Blue Dye

The photocatalytic activities of Cu_9S_5 NPs synthesized at 190 °C and 230 °C were examined using a synthetic effluent containing methylene blue (MB). Figures 10, S12 and S13 display the absorption spectra of the aliquots collected at different time intervals (i.e., at 15, 30, 45, 60, 75, and 90 min) after UV irradiation using a mixed solution of Cu_9S_5

NPs and MB. It was observed that as the irradiation time increased, there was a decrease in the absorption peak at 663 nm, which indicated MB degradation. The $OLA_1@Cu_9S_5$, HDA₁@Cu_9S₅, and DDA₁@Cu_9S₅ NPs obtained at 190 °C using complex 1 showed degradation efficiencies of 63.6%, 73.6%, and 80.0%, respectively, after 90 min of UV irradiation (Table 3, Figures 10a and 11a). A slight increase was observed in degradation rates when complex 2 was used as a precursor under the same reaction conditions, which indicated the effect of the precursor type on the NPs' photocatalytic properties. Degradation rates of 76.2%, 76.2%, and 80.0% were obtained for $OLA_2@Cu_9S_5$, HDA₂@Cu_9S₅, and DDA₂@Cu_9S₅ NPs, respectively (Table 3, Figures 10b and 11b).



Figure 9. Tauc bandgap graphs of Cu_xS_y nanoparticles prepared in OLA, HDA, and DDA at 190 °C while using either complex 1 or 2.

(a) 80

60





Figure 10. Degradation-efficiency curves of MB at different irradiation times using (a) complex 1 and (b) complex 2 at 190 °C.

Table 3. Degradation efficiencies of OLA@Cu ₉ Sg	5, HDA@Cu ₉ S ₅ , and DDA@Cu ₉ S ₅ NPs obtained at
190 °C using complexes 1 and 2.	

	t (min)	15	30	45	60	75	90
OLA1@Cu9S5	η (%)	33.3	46.0	49.7	57.1	62.4	63.6
HDA ₁ @Cu ₉ S ₅	η (%)	48.7	58.2	60.3	70.4	70.4	73.6
DDA ₁ @Cu ₉ S ₅	η (%)	54.6	60.0	64.6	69.3	74.1	80.0
OLA2@Cu9S5	η (%)	58.7	60.0	66.7	68.8	73.0	76.2
HDA2@Cu9S5	η (%)	60.0	63.5	67.7	71.0	73.5	76.2
DDA2@Cu9S5	η (%)	62.4	65.1	70.4	74.6	75.7	80.0





The results also showed an increase in the degradation rates for MB with a decrease in the length of the carbon chain of the capping agent used (Figure 12). The $\mathrm{Cu}_9\mathrm{S}_5$ NPs produced from DDA (C12) exhibited higher photocatalytic activity, as compared to copper sulphide NPs obtained with HDA (C16) and OLA (C18). This may have been related to the steric properties of the ligand, which may have affected its surface coverage of the Cu₉S₅ NPs. The enhancement of photocatalytic activities may have been due to the narrowing



of the bandgap as well as the reduction in the electron–hole pair recombination and the porous surface [46]. The results obtained showed improved photocatalytic activities in copper sulphide NPs with higher degradation rates, compared to those reported by Ajibade et al. [47].

Figure 12. Histograms of degradation efficiencies of MB using copper sulphide nanoparticles at 190 °C versus carbon chain of capping agents using (**a**) complex 1 and (**b**) complex 2.

An increase in the reaction temperature from 190 °C to 230 °C resulted in a decrease in the photocatalytic properties of the copper sulphide NPs (Table 4 and Figure 13). When complex 1 was used as a precursor, degradation rates of 57.7%, 53.4%, and 54.5% were obtained for the OLA₁@Cu₉S₅, HDA₁@Cu₉S₅, and DDA₁@Cu₉S₅ NPs, respectively. A similar trend was observed for complex 2 when the reaction temperature was increased from 190 °C to 230 °C, yielding degradation rates of 47.6%, 47.1%, and 56.1% for the OLA₂@Cu₉S₅, HDA₂@Cu₉S₅, and DDA₂@Cu₉S₅ NPs, respectively, which were slightly lower than values obtained for Complex 1 at same temperature.

Table 4. Degradation efficiencies of OLA@Cu₉S₅, HDA@Cu₉S₅, and DDA@Cu₉S₅ NPs obtained at 230 $^{\circ}$ C using complexes 1 and 2.

	t (min)	15	30	45	60	75	90
OLA1@Cu9S5	η (%)	45.0	46.6	47.6	49.7	53.4	57.7
HDA ₁ @Cu ₉ S ₅	η (%)	43.4	46.0	47.1	49.7	51.3	53.4
DDA ₁ @Cu ₉ S ₅	η (%)	45.5	48.1	49.5	50.8	53.4	54.5
OLA2@Cu9S5	η (%)	40.2	41.2	45.5	47.6	47.6	47.6
HDA2@Cu9S5	η (%)	30.0	30.1	33.3	35.4	41.2	47.1
DDA2@Cu9S5	η (%)	31.2	34.4	39.7	45.0	49.7	56.1

The photocatalytic efficiency of the Cu₉S₅ NPs on the photodegradation of MB was associated with their sufficient bandgap energy and their efficient production of electron–hole pairs under UV irradiation. It has been reported that the oxidative potential of a material may be reduced with a decrease in the bandgap energy, and this may impact the photocatalytic efficiency of the material [48]. Figure 14 attempts to describe the mechanism of the photocatalytic process, starting from the creation of electron-hole pairs as Cu₉S₅ nanoparticles receive UV irradiation. The excited electrons create O_2^- radicals from dissolved oxygen while electron-hole participate in the oxidation of surface-adsorbed water to form hydroxyl radicals (HO⁻) which react with the dye molecule [48]. The degradation efficiencies of OLA₁@Cu₉S₅, HDA₁@Cu₉S₅, and DDA₁@Cu₉S₅ NPs obtained at 190 °C suggested that copper sulphide nanoparticles could be exploited as potential and effective



photocatalysts for the removal of organic pollutants from water effluents. A summary of the results obtained is presented in Table 5.

Figure 13. Degradation efficiency curves of MB at different irradiation times using (**a**) complex 1 and (**b**) complex 2 as precursors at 230 °C.



Figure 14. Mechanism of MB degradation by $\mathrm{Cu}_x\mathrm{S}_y$ NPs under UV irradiation.

Complexes	Capping Agent	Reaction Temp (°C)	Energy Bandgap (eV)	Phase (Formula)	Morphology	Average Size (nm)	Degradation Rates (%) after 90 min
1	OLA	190	2.70	Mixture of Cu ₉ S ₅ & Cu ₇ S ₅	Agglomerated Irregular	49-80	63.6
	HDA	190	2.64	Cu ₉ S ₅	Rectangular and cubic	46–134	73.6
	DDA	190	2.57	Cu ₉ S ₅	Rectangular and irregular	53–154	80.0
	OLA	230	2.60	Cu ₉ S ₅	Rectangular and truncated	40-120	57.7
	HDA	230	2.76	Cu ₉ S ₅	Irregular cubic and rectangular	101–200	53.4
	DDA	230	2.64	Cu ₉ S ₅	Irregular cubic	61–119	54.5
	OLA	190	3.00	Cu ₉ S ₅	Agglomerated	32–75	76.2
	HDA	190	2.58	Cu ₉ S ₅	Semi-spherical and rectangular	43–125	76.2
2	DDA	190	2.55	Cu ₉ S ₅	Irregular cubic	49–196	80.0
- ·	OLA	230	2.83	Cu ₉ S ₅	Agglomerated	34–128	47.6
	HDA	230	2.76	Cu ₉ S ₅	Irregular cubic	45-115	47.1
	DDA	230	2.73	Cu ₉ S ₅	Rectangular and cubic	66–225	56.1

Table 5. Summary of the reaction conditions, sizes, shapes optical, and photocatalytic properties of copper sulphide NPs.

3. Materials and Methods Experimental

3.1. Chemicals

Hexadecylamine (HDA, 90%), dodecylamine (DDA, 90%), oleylamine (OLA, 70%), 2-thiophenecarboxaldehyde (99%), 2-acethylthiophene (99%), thiosemicarbazide (99%), copper chloride dihydrate (98%), ethanol (99.5%), methanol (99.5%), toluene (99.5%), and acetone (99.5%) were obtained from a commercial source and used without any further purification.

3.2. Instrumentation

Melting points were determined using an SMP11 melting-point-measurement instrument. Microanalysis (C, H, and N) data were obtained from a Perkin Elmer automated model 2400 series II CHNS/0 analyser. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded on an FTIR Perkin Elmer 400 spectrometer from 4000 cm⁻¹ to 450 cm⁻¹. Thermal analyses were conducted using a Perkin Elmer Pyris 6 TGA device up to 600 °C. X-ray diffraction (XRD) measurements were performed using X'Pert MPD diffractometer with Cu K α radiation (λ = 1.5406 Å). TEM analyses were performed using a CM200-FEI at 200 KV. Scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed using a Quanta 650 FEG-FEI. Elemental compositions of Cu_xS_y were obtained using an energy-dispersive X-ray (EDX). Optical absorption measurements were conducted using an Ocean Insight FX-VIS-IRS-ES spectrophotometer at room temperature.

3.3. Preparation of Thiosemicarbazone Ligands

Thiosemicarbazone ligands were prepared using a method described in the literature, with slight modification [32,33].

3.3.1. Synthesis of 2-Thiophenecarboxaldehyde Thiosemicarbazone (L1H) Ligand

A mass of 0.38 g (3 mmol) of 2-thiophenecarboxaldehyde was dissolved in 15 mL of hot ethanol and then added dropwise into a solution containing 0.33 g (3 mmol) of thiosemicarbazide dissolved in 25 mL hot ethanol in a round-bottom flask. The reaction mixture was then stirred continuously, and 2–3 drops of concentrated H₂SO₄ were added. The resulting mixture was heated under reflux at 80 °C for 5 h. The yellow precipitate obtained was filtered, washed with ethanol, and then dried in air. The reaction equation is represented in Scheme 1. Yield: 69%. Melting point: 182 ± 2 °C. Anal. Calc. for (C₆H₇N₃S₂): C, 38.69; H, 4.33; N, 22.56. Found: C, 38.90; H, 3.81; N, 22.68. Significant Infrared (IR) bands: (cm⁻¹): v(NH₂): 3361, v(N-H): 3125, v(C=N): 1582, v(N-N): 1044, v(C=S): 835.



Scheme 1. Equation of synthesis of the ligand, 2-thiophenecarboxaldehyde thiosemicarbazone (L₁H) (a) and resonance forms also shown in (b).

3.3.2. Synthesis of 2-Acetylthiophene Thiosemicarbazone (L2H) Ligand

The same reaction procedure as described above was used for the synthesis of L₂H using a mass of 0.34 g (3 mmol) of 2-acetylthiophene. The light-yellow precipitate obtained was filtered, washed with ethanol, and then dried in air. The reaction equation is represented in Scheme 2. Yield: 95.4%. Melting point: 146 ± 2 °C. Anal. Calc. for (C₇H₉N₃S₂): C, 41, 97; H, 5.03; N, 20.58. Found: C, 40.82; H, 4.79; N, 20.17. Significant IR bands: (cm⁻¹): ν (NH₂): 3409, ν (N-H): 3157, ν (C=N): 1594, ν (N-N): 1040, ν (C=S): 830.



Scheme 2. Equation of synthesis of the ligand, 2-acetylthiophene thiosemicarbazone (L_2H) (a) and resonance forms also shown in (b).

3.4. Preparation of Cu(II) Complexes (Complex 1 and 2)

A hot ethanolic solution (20 mL) of 2-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazine-1-carbothioamide ligand (L₁H) (1.10 g, 6 mmol) was added dropwise to a hot ethanolic solution (20 mL) of CuCl₂·2H₂O (0.52 g, 3 mmol). The mixture was stirred and heated under reflux for 3 h at 80 °C (Scheme 3). The precipitate obtained was allowed to cool at room temperature and then separated by filtration, washed with ethanol, and then dried at room temperature to obtain complex 1 as a pale-yellow powder. Yield: 71.3%. Melting point > 300 °C. Anal. Calc. for [Cu(C₆H₈N₃S₂)₂]Cl₂: C, 28.54; H, 2.79; N, 16.64. Found: C, 28.77; H, 2.86; N, 16.84. Significant IR bands (cm⁻¹): ν (NH₂): 3422-3235, ν (C=N): 1608, ν (N-N): 1034, ν (C=S): 831, ν (M-N):555.



Scheme 3. Equation for the synthesis of (1) complex 1 and (2) complex 2.

The same method was used for the synthesis of complex 2 using the ligand 2-(1-(thiophen-2-yl) ethylidene)hydrazine-1-carbothioamide (L₂H) (1,20 g, 6 mmol) (Scheme 3). Complex 2 was obtained as a pale-yellow powder. Yield: 59%. Melting point > 300 °C. Anal. Calc. for [Cu(C₇H₁₀N₃S₂)₂]Cl₂·H₂O: C, 30.51; H, 3.66; N 15.25. Found: C, 29.87; H, 3.29; N, 15.25. Significant IR bands(cm⁻¹): ν (NH₂): 3415-3254, ν (C=N): 1602, ν (N-N): 1109, ν (C=S): 820, (M-N): 513.

3.5. Preparation of Copper Sulphide Nanoparticles

In a typical synthetic method employing hot-injection thermolysis, 3.0 mL of oleylamine (OLA) was placed in a three-necked flask and purged with N₂. The capping agent was slowly heated to the desired temperature (i.e., 190 °C or 230 °C), and a mass 200 mg of complex 1 dissolved in 3.0 mL of OLA was injected into the heated OLA in a three-necked flask at 190 °C while stirring. A decrease in temperature of approximately 20 °C was observed, and the solution turned brown in colour. The reaction temperature was maintained at 190 °C, and after 30 min of stirring, heating was stopped, and methanol was added to flocculate the copper sulphide NPs [8,9]. The precipitate was separated by centrifugation and then dispersed in toluene to obtain dark-brownish OLA-capped Cu_xS_y nanoparticles (OLA@Cu_xS_y). The above reaction procedure was repeated at a reaction temperature of 230 $^{\circ}$ C, varying the capping groups from hexadecylamine (HDA) to dodecylamine (DDA) and replacing the precursor with complex 2 in Scheme 3.

3.6. Photocatalytic Studies

The photocatalytic activities of OLA-, HDA-, and DDA-capped Cu₉S₅ NPs were evaluated by degrading methylene blue (MB) as a test contaminant in an aqueous solution under ultraviolet (UV)-light irradiation value of 60 W/m². A 5 mg of MB solution was prepared in a 500 mL volumetric flask using distilled water (10 ppm). A total of 10 mg of the catalyst was dispersed in 50 mL of aqueous MB solution in a Pyrex beaker. Prior to irradiation, the solution was stirred magnetically in the dark for 15 min to attain adsorption–desorption equilibrium. The resulting solution was then exposed to ultraviolet (UV)-light irradiation (λ = 368 nm) for 90 min. Aliquots were collected at 15 min interval and centrifuged to obtain the resulting solution for absorption analysis. The photodegradation efficiency (η) was calculated using Equation (1) [49].

$$\eta = \frac{Ao - At}{Ao} \times 100 \tag{1}$$

where η is the photodegradation efficiency, A_o and A_t are the absorbance values, respectively, before and after 15, 30, 45, 60, 75, and 90 min of illumination and recorded at the maximum absorbance wavelength for MB (λ = 663 nm) using a UV-Vis-NIR spectrophotometer.

4. Conclusions

Heterocyclic copper(II) thiosemicarbazone complexes were successfully used as singlesource precursors for the synthesis of copper sulphide nanoparticles via hot-injection method at 190 °C and 230 °C while using OLA, HDA, and DDA as capping agents. The effects of quantum confinement observed in the energy bandgap of the synthesized copper sulphide NPs were solvent, temperature, and precursor-type dependant. The OLA-capped copper sulphide NPs had a higher energy bandgap of 3.06 eV at 190 °C. The same trend was observed in the formation of various morphologies of copper sulphide nanoparticles, which were influenced by the reaction temperature. Crystalline copper sulphide NPs reported here demonstrates t better photocatalytic properties of these system compared to those reported in recent studies. The degradation rates of MB under UV irradiation were affected by the length of the carbon chain of the primary amine-capping molecule and the type of precursor, and a maximum of 80% was achieved. This study confirmed the potential of synthesized copper sulphide nanophotocatalysts in the treatment of water that has been contaminated with organic pollutants.

Supplementary Materials: The following are available online at https://www.mdpi.com/article/10 .3390/catal12010061/s1, Figure S1: Infrared spectra of ligands and their corresponding complexes. Figure S2: EDX spectra of Cu_xS_y nanoparticles prepared in (a) OLA, (b) HDA and (c) DDA at 190 $^\circ$ C using complex 2. Figure S3: EDX spectra of Cu_xS_v nanoparticles prepared in (a) OLA, (b) HDA, and (c) DDA at 230 °C using complex 1. Figure S4: EDX spectra of Cu_xS_v nanoparticles prepared in (a) OLA, (b) HDA, and (c) DDA at 230 °C using complex 2. Figure S5: SAED patterns of Cu_xS_y nanoparticles prepared at 190 °C in (a,c) HDA and (b,d) DDA using complex 1 and complex 2. Figure S6: SAED patterns of Cu_xS_y nanoparticles prepared at 230 °C in (a,c) HDA and (b,d) DDA using complex 1 and complex 2. Figure S7: Distribution size of Cu_xS_y nanoparticles prepared in (a) OLA, (b) HDA and (c) DDA using complexes 1 at 190 °C. Figure S8: SEM images of Cu_xS_y nanoparticles prepared in (a, d) OLA, (b,e) HDA, and (c,f) DDA at 230 °C using the complexes 1 and 2 as precursors. Figure S9: UV-visible-NIR of Cu_xS_v nanoparticles prepared in OLA, HDA, and DDA at 190 °C using (a) complex 1 and (b) complex 2 as single-source precursors. Figure S10: UV-visible NIR of Cu_xS_y nanoparticles prepared in OLA, HDA, and DDA at 230 °C using (a) complex 1 and (b) complex 2 as single source precursors. Figure S11: Tauc plots of $Cu_x S_v$ nanoparticles prepared in OLA, HDA, and DDA at 230 °C using complexes 1 and 2. Figure S12: UV-Vis absorption spectra for methylene blue

18 of 20

photodegradation using Cu_xS_y nanoparticles synthesized at 190 °C. Figure S13: UV-Vis absorption spectra for methylene blue photodegradation using Cu_xS_y nanoparticles synthesized at 230 °C.

Author Contributions: Conceptualization, L.D.N., F.C. and P.T.N.; methodology, A.P.Y.; formal analysis, T.G., S.F. and K.I.Y.K.; data curation, A.P.Y.; writing—original draft preparation, A.P.Y., T.G. and K.I.Y.K.; writing—review and editing, L.D.N., S.F., F.C. and P.T.N.; funding acquisition, L.D.N., F.C. and P.T.N.; project management, P.T.N. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received financial assistance from the Royal Society–DFID capacity building initiative (Grant N°AQ140001) (PTN) and the OWSD for the OWSD Early Career fellowship (UNESCO and the International Development Research Centre, Ottawa, Canada) (LDN). The views expressed herein do not necessarily represent those of UNESCO, IDRC, or the Board of Governors.

Data Availability Statement: Data are contained within the article and the Supplementary Materials section.

Acknowledgments: The authors are grateful for the mobility bursary (A.P.Y.), which was provided by the University of Lorraine through the Institute Jean Lamour (IJL). The authors would also like to thank the Department of Chemistry of the University of Zululand for TGA and microanalyses.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- 1. Onwudiwe, D.C. Microwave-assisted synthesis of PbS nanostructures. *Heliyon* 2019, 5, e01413. [CrossRef] [PubMed]
- Jiade, P.A.A.; Nqombolo, A. Synthesis and structural studies of nickel sulphide and palladium sulphide nanocrystals. *Chalcogenide* Lett. 2016, 13, 427–434.
- Chakraborty, P.; Adhikary, J.; Chatterjee, S.; Biswas, B.; Chattopadhyay, T. Facile syntheses of copper sulfide nanoparticles: Antibacterial and antifungal activity study. *Rasayan J. Chem.* 2016, 9, 77–83.
- Olatunde, O.C.; Onwudiwe, D.C. Temperature Controlled Evolution of Pure Phase Cu₉S₅ Nanoparticles by Solvothermal Process. Front. Mater. 2021, 8, 211. [CrossRef]
- Lei, H.; Qin, P.; Ke, W.; Guo, Y.; Dai, X.; Chen, Z. Performance enhancement of polymer solar cells with high work function CuS modifed ITO as anodes. Org. Electron. 2015, 22, 173–179. [CrossRef]
- Srinivas, B.; Kumar, B.G.; Muralidharan, K. Stabilizer free copper sulphide nanostructures for rapid photocatalytic decomposition of rhodamine B. J. Mol. Catal. A Chem. 2015, 410, 8–18. [CrossRef]
- Zhang, K.; Khan, M.W.; Zuo, X.; Yang, Q.; Tang, H.; Wu, M. Controllable Synthesis and Photoelectric Properties of Interconnected and Self-Assembled Nanocomposite of Porous Hollow Cu₇S₄/CuS and Nitrogen-Doped Graphene Oxide. *Electrochim. Acta* 2019, 307, 64–75. [CrossRef]
- Khan, M.D.; Akhtar, M.; Malik, M.A.; Revaprasadu, N.; O'Brien, P. New examples of phase control in the preparation of copper sulfde nanoparticles and deposition of thin flms by AACVD from bis (piperidinedithiocarbamato) copper(II) complex. *ChemistrySelect* 2018, 3, 2943–2950. [CrossRef]
- Ketchemen, K.I.Y.; Khan, M.D.; Mlowe, S.; Nyamen, L.D.; Ndifon, P.T.; O'Brien, P.; Revaprasadu, N. Tailoring Shape and Crystallographic Phase of Copper Sulfide Nanostructures Using Novel Thiourea Complexes as Single Source Precursors. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2019, 29, 917–927. [CrossRef]
- Hsu, Y.-K.; Chen, Y.-C.; Lin, Y.-G. Synthesis of copper sulfde nanowire arrays for high-performance supercapacitors. *Electrochim.* Acta 2014, 139, 401–407. [CrossRef]
- Pei, L.Z.; Wang, J.F.; Tao, X.X. Synthesis of CuS and Cu_{1.1}Fe_{1.1}S₂ crystals and their electrochemical properties. *Mater. Charact.* 2011, 62, 354–359. [CrossRef]
- Ayodhya, D.; Venkatesham, M.; Kumari, A.S.; Reddy, G.B.; Ramakrishna, D.; Veerabhadram, G. Photocatalytic degradation of dye pollutants under solar, visible and UV lights using green synthesised CuS nanoparticles. J. Exp. Nanosci. 2016, 11, 418–432. [CrossRef]
- Senthilkumar, M.; Babu, S.M. Synthesis and characterization of hexagonal faceted copper sulfide (Cu1.8S) nanodisks. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015, 40, 203–208. [CrossRef]
- Ajibade, P.A.; Botha, N.L. Synthesis and structural studies of copper sulfide nanocrystals. *Results Phys.* 2016, *6*, 581–589. [CrossRef]
 Ravele, M.P.; Oyewo, O.A.; Onwudiwe, D.C. Controlled Synthesis of CuS and Cu₂S₅ and Their Application in the Photocatalytic Mineralization of Tetracycline. *Catalysts* 2021, *11*, 899. [CrossRef]
- Liao, X.-H.; Chen, N.-Y.; Xu, S.; Yang, S.-B.; Zhu, J.-J. A microwave assisted heating method for the preparation of copper sulfide nanorods. J. Cryst. Growth 2003, 252, 593–598. [CrossRef]
- 17. Li, J.; Zhao, H.; Chen, X.; Jia, H.; Zheng, Z. In situ fabricate Cu₂S thin film with hierarchical petal-like nanostructures. *Mater. Res. Bull* **2013**, *48*, 2940–2943. [CrossRef]

- Cheng, Z.; Wang, S.; Si, D.; Geng, B. Controlled synthesis of copper sulfide 3D nanoarchitectures through a facile hydrothermal route. J. Alloys Compd. 2010, 492, 44–49. [CrossRef]
- Botha, N.L.; Ajibade, P.A. Effect of temperature on crystallite sizes of copper sulfide nanocrystals prepared from copper (II) dithiocarbamate single source precursor. *Mater. Sci. Semicond. Processing* 2016, 43, 149–154. [CrossRef]
- Shen, S.; Zhang, Y.; Peng, L.; Xu, B.; Du, Y.; Deng, M.; Xu, H.; Wang, Q. Generalized synthesis of metal sulfide nanocrystals from single-source precursors: Size, shape and chemical composition control and their properties. *CrystEngComm* 2011, 13, 4572–4579. [CrossRef]
- Jen-La Plante, I.; Zeid, T.W.; Yang, P.; Mokari, T. Synthesis of metal sulfide nanomaterials via thermal decomposition of singlesource precursors. J. Mater. Chem. 2010, 20, 6612–6617. [CrossRef]
- 22. Paca, A.M.; Ajibade, P.A. Synthesis and structural studies of iron sulphide nanocomposites from iron(III) dithiocarbamate single source precursors. *Mater. Chem. Phys.* 2017, 202, 143–150. [CrossRef]
- Ma, Y.; Wan, H.; Ye, Y.; Chen, L.; Li, H.; Zhou, H.; Chen, J. In-situ synthesis of size tunable silver sulfide nanoparticles to improve tribological properties of the polytetrafluoroethylene-based nanocomposite lubricating coatings. *Tribol. Int.* 2020, 148, 106324. [CrossRef]
- Pawar, A.S.; Masikane, S.C.; Mlowe, S.; Garje, S.S.; Akerman, M.P.; Revaprasadu, N. Zinc thiosemicarbazone complexes: Single source precursors for alkylamine capped ZnS nanoparticles. *Inorg. Chim. Acta* 2017, 463, 7–13. [CrossRef]
- Khan, M.D.; Malik, M.A.; Akhtar, J.; Mlowe, S.; Revaprasadu, N. Phase pure deposition of flower-like thin flms by aerosol assisted chemical vapor deposition and solvent mediated structural transformation in copper sulfde nanostructures. *Thin Solid Films* 2017, 638, 338–344. [CrossRef]
- Du, X.-S.; Yu, Z.-Z.; Dasari, A.; Ma, J.; Meng, Y.-Z.; Mai, Y.-W. Facile synthesis and assembly of Cu₂S nanodisks to corncoblike nanostructures. *Chem. Mater.* 2006, 18, 5156–5158. [CrossRef]
- Abdelhady, A.L.; Ramasamy, K.; Malik, M.A.; O'Brien, P.; Haighb, S.J.; Raftery, J. New routes to copper sulfide nanostructures and thin films. J. Mater. Chem. 2011, 21, 17888–17895. [CrossRef]
- Krishna, P.M.; Reddy, N.B.G.; Kottam, N.; Yallur, B.C.; Katreddi, H.R. Design and Synthesis of Metal Complexes of (2E)-2-[(2E)-3-Phenylprop-2-en-1-ylidene]hydrazine carbothioamide and Their Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Sci. World J.* 2013, 2013, 828313. [CrossRef]
- Jain, M.; Babar, D.G.; Garje, S.S. Ligand-based stoichiometric tuning in copper sulfde nanostructures and their catalytic ability. *Appl. Nanosci.* 2019, 9, 353–367. [CrossRef]
- Gaber, A.; Refat, M.S.; Belal, A.A.M.; El-Deen, I.M.; Hassa, N.; Zakaria, R.; Alhomrani, M.; Alamri, A.S.; Alsanie, W.F.; Saied, E.M. New Mononuclear and Binuclear Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) Thiosemicarbazone Complexes with Potential Biological Activity: Antimicrobial and Molecular Docking Study. *Molecules* 2021, 26, 2288. [CrossRef]
- Wilson, J.T.; Jiang, X.; McGill, B.C.; Lisic, E.C.; Deweese, J.E. Examination of the Impact of Copper(II) α-(N)-Heterocyclic Thiosemicarbazone Complexes on DNA Topoisomerase Iiα. Chem. Res. Toxicol. 2016, 29, 649–658. [CrossRef]
- Conner, D.; Medawala, W.; Stephens, M.T.; Morris, W.H.; Deweese, J.E.; Kent, P.L.; Rice, J.J.; Jiang, X.; Lisic, E.C. Cu(II) Benzoylpyridine Thiosemicarbazone Complexes: Inhibition of Human Topoisomerase IIα and Activity against Breast Cancer Cells. Open J. Inorg. Chem. 2016, 6, 146. [CrossRef]
- Lisic, E.C.; Rand, V.G.; Ngo, L.; Kent, P.; Rice, J.; Gerlach, D.; Papish, E.T.; Jiang, X. Cu(II) Propionyl-Thiazole Thiosemicarbazone Complexes: Crystal Structure, Inhibition of Human Topoisomerase IIα, and Activity against Breast Cancer Cells. Open J. Med. Chem. 2018, 8, 30–46. [CrossRef]
- Sarker, D.; Hossen, M.F.; Zahan1, M.K.; Haque, M.M.; Zamir, R.; Asraf, M.A. Synthesis, Characterization, Thermal Analysis and Antibacterial Activity of Cu (II) and Ni(II) Complexes with Thiosemicarbazone Derived from Thiophene-2-aldehyde. J. Mater. Sci. Res. Rev. 2020, 5, 15–25.
- Mohan, C.; Kumar, V.; Kumari, S. synthesis, characterization, and antibacterial activity of schiff bases derived from thiosemicarbazide, 2-acetylthiophene and thiophene-2-aldehyde. Int. Res. J. Pharm. 2018, 9, 153–158. [CrossRef]
- Tyagi, M.; Chandra, S.; Tyagi, P. Mn(II) and Cu(II) complexes of a bidentate Schiff's base ligand: Spectral, thermal, molecular modelling and mycological studies. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2014, 117, 1–8. [CrossRef] [PubMed]
- Chandra, S.; Goel, S.; Dwivedi, S.D. spectroscopic and biological studies on newly synthesized copper(II) and nickel(II) complexes with p-dimethylaminobanzaldehyde semicarbazone and p-dimethylaminobanzaldehyde thiosemicarbazone. *Int. J. Appl. biol. Pharm.* 2012, 3, 149–156.
- El-Saied, F.; El-Aarag, B.; Salem, T.; Said, G.; Khalifa, S.A.M.; El-Seedi, H.R. Synthesis, Characterization, and In Vivo Anti-Cancer Activity of New Metal Complexes Derived from Isatin-N(4) antipyrinethiosemicarbazone Ligand Against Ehrlich Ascites Carcinoma Cells. *Molecules* 2019, 24, 3313. [CrossRef]
- Pahontu, E.; Fala, V.; Gulea, A.; Poirier, D.; Tapcov, V.; Rosu, T. Synthesis and Characterization of Some New Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Complexes with Salicylidene Thiosemicarbazones: Antibacterial, Antifungal and in Vitro Antileukemia Activity. *Molecules* 2013, 18, 8812–8836. [CrossRef]
- Jing, M.; Li, F.; Chen, M.; Zhang, J.; Long, F.; Jing, L.; Lv, X.; Ji, X.; Wu, T. Facile synthetic strategy to uniform Cu₉S₅ embedded into carbon: A novel anode for sodium-ion batteries. J. Alloys Compd. 2018, 762, 473–479. [CrossRef]
- Mbewana-Ntshanka, N.G.; Moloto, M.J.; Mubiayi, P.K. Antimicrobial Activity of the Synthesized of Copper Chalcogenide Nanoparticles. J. Nanotechnol. 2021, 2021, 6675145. [CrossRef]
- 42. Onwudiwe, D.C.; Hrubaru, M.; Ebenso, E.E. Synthesis, Structural and Optical Properties of TOPO and HDA Capped Cadmium Sulphide Nanocrystals, and the Effect of Capping Ligand Concentration. J. Nanomater. 2015, 9, 143632. [CrossRef]
- Akhtar, M.; Alghamdi, Y.; Akhtar, J.; Aslam, Z.; Revaprasadu, N.; Malik, M.A. Phase controlled synthesis of copper sulfide nanoparticles by colloidal and non-colloidal methods. *Mater. Chem. Phys.* 2016, 180, 404–412. [CrossRef]
- Ketchemen, K.I.Y.; Mlowe, S.; Nyamen, L.D.; Ndifon, P.T.; Revaprasadu, N. Comparative study on the effect of precursors on the morphology and electronic properties of CdS nanoparticles. *Turk. J. Chem.* 2021, 45, 400–409. [CrossRef]
- 45. Botha, N.L.; Ajibade, P.A. Optical and structural characterization of copper sulphide nanoparticles from copper(II) piperidine dithiocarbamate. *Opt. Quantum Electron.* **2020**, *52*, 337. [CrossRef]
- Mintcheva, N.; Gicheva, G.; Panayotova, M.; Kulinich, S.A. Room-Temperature Synthesis of ZnS Nanoparticles Using Zinc Xanthates as Molecular Precursors. *Materials* 2020, 13, 171. [CrossRef]
- Ajibade, P.A.; Sikakane, B.M.; Botha, N.L.; Oluwalana, A.E.; Omondi, B. Synthesis and crystal structures of bis(dibenzyl dithiocarbamato)Cu(II) and Ag(I) complexes: Precursors for Cu_{1.8}S and Ag₂S nano-photocatalysts. J. Mol. Struct. 2020, 1221, 128791. [CrossRef]
- Pal, M.; Mathews, N.R.; Sanchez-Mora, E.; Pal, U.; Paraguay-Delgado, F.; Mathew, X. Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity. J. Nanoparticle Res. 2015, 17, 301. [CrossRef]
- Yepseu, A.P.; Isac, L.; Nyamen, L.D.; Cleymand, F.; Duta, A.; Ndifon, P.T. Optical and Photocatalytic Properties of Cu_xS/ZnO Composite Thin Films Deposited by Robotic Spray Pyrolysis Deposition. J. Nanomater 2021, 2021, 9975600. [CrossRef]



Research Article

Synthesis and Photocatalytic Activity of High-Quality Lead(II) Sulfide Nanoparticles from Lead(II) Thiosemicarbazone Complexes as Single Source Precursors

Adrien P. Yepseu⁽¹⁾,^{1,2} Thomas Girardet⁽¹⁾,² Linda D. Nyamen⁽¹⁾,¹ Solenne Fleutot⁽¹⁾,² Kevin I. Y. Ketchemen⁽¹⁾,¹ Walter N. Kun⁽¹⁾,¹ Franck Cleymand⁽¹⁾,² and Peter T. Ndifon⁽¹⁾

¹Department of Inorganic Chemistry, University of Yaoundé I, P.O. Box 812 Yaoundé, Cameroon ²Institut Jean Lamour UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine, Nancy 54000, France

Correspondence should be addressed to Franck Cleymand; franck.cleymand@univ-lorraine.fr and Peter T. Ndifon; pndifon@facsciences-uy1.cm

Received 18 August 2023; Revised 27 October 2023; Accepted 17 January 2024; Published 2 February 2024

Academic Editor: Fedlu Kedir Sabir

Copyright © 2024 Adrien P. Yepseu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

We report the synthesis of lead(II) complexes of 2-(thiophen-2-ylmethylene) hydrazine-1-carbothioamide (1) and 2-(1-(thiophen-2-yl) ethylene) hydrazine-1-carbothioamide (2), which were used as single source precursors in hexadecylamine (HDA) and oleylamine (OLA) at 190, 230, and 270°C to synthesize lead(II) sulfide nanoparticles. Optical studies by UV–vis analysis showed a general blue shift in the absorption band edge of the PbS nanoparticles (NPs) with energy bandgaps determined by Tauc's plots ranging from 2.15 to 3.11 eV. The development of NPs with a variety of morphologies that changed with temperature and precursor type was demonstrated by morphological characterization using scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Cubic, rod-shaped, and nearly spherical-shaped PbS were formed. Powder X-ray diffraction (p-XRD) structural studies revealed the face-centered cubic structure of PbS nanoparticles. The elements contained in the nanoparticles were identified by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). These results suggest that the size, shape, and optical properties of the synthesized PbS NPs were affected by reaction temperature, capping group, and precursor type. Under UV irradiation, the photocatalytic activity of HDA-capped PbS nanoparticles on the degradation of methylene blue dye ranged from 28.3% to 60.0%, with lead sulfide nanoparticle obtained by thermolysis of complex (1) at 230°C showing the highest photocatalytic efficiency (60.0%).

1. Introduction

Recently, there has been a lot of interest in metal sulfide nanomaterials with various morphologies because of their special optical, chemical, and physical properties [1–5], as well as their potential uses as photocatalysts and in photovoltaic, optical, and optoelectronic devices [6–9]. PbS is a significant IV–VI semiconductor, having a relatively large exciton Bohr radius (18–20 nm) and a small bandgap (0.41 eV), which allows for good hole and electron quantum confinement in nanometersized structures [10]. The interest in lead sulfide nanoparticles is due to their interesting optical properties. These properties are strongly influenced by their morphology, phase, and surface characteristics, and the ability to control these properties by adjusting their size, shape, and phase will determine their potential use in a variety of applications, including gas detection, optical devices, photovoltaic cells, light-emitting diodes, and photocatalysis [5–17]. These interesting properties and applications of PbS nanomaterials have encouraged researchers to examine new synthetic methods and applications [11–17]. The morphologies of lead sulfide nanoparticles, including nanotubes, nanorods, nanosheets, and flower-like structures, can have a significant impact on their characteristics [18]. Many methods, including thermal decomposition of single source precursors (SSPs) and hydrothermal and solvothermal processes, used for the preparation of PbS nanoparticles of different morphologies, have been reported in the literature [12, 13–18]. One of the methods mentioned is the SSP route, which not only avoids environmental pollution and complex purification steps but also provides a straightforward, effective, economical, and scalable approach to producing high-quality, monodispersed, crystalline semiconductor PbS nanomaterials [15-18]. The selection of metal complexes as single source precursors with preformed metal-chalcogenide bonds provides an appropriate reactive intermediate that enables the hightemperature synthesis of metal sulfide nanoparticles [18-20]. Thiosemicarbazone complexes have demonstrated their ability to yield high-quality metal sulfide nanomaterials among the different metal complexes that have been used as SSPs [21, 22]. The use of heterocyclic thiosemicarbazone complexes as SSPs for PbS nanoparticle preparation has received very little attention in the literature. In our previous study, we used copper(II) thiosemicarbazone complexes as SSPs for the preparation of Cu₉S₅ NPs and examined their application as effective photocatalysts for the degradation of methylene blue dye [21, 22]. In the present study, we thought it appropriate to study the effect of varying reaction parameters on the size, shape, and optical properties of PbS NPs using the same heterocyclic thiosemicarbazone ligands. As a result, highquality PbS nanoparticles with varied shapes and good crystallinity were obtained. We therefore describe the synthesis of PbS NPs using two homoleptic lead(II) heterocyclic thiosemicarbazone complexes as SSPs. We have studied the size, shape, and optical characteristics of PbS NPs, in relation to the reaction temperature, solvent, and type of precursor. We also report our investigation on the photocatalytic degradation of methylene blue dye under UV irradiation using HDAcoated PbS nanoparticles.

2. Experimental Section

2.1. Chemicals. The following chemicals were purchased from Sigma–Aldrich Chemie (Hamburg, Germany), Merck (Darmstadt, Germany), and Codimed (Yaoundé, Cameroon) and used without further purification: oleylamine (OLA, 70%), hexadecylamine (HDA, 90%), lead acetate (99%), thiosemicarbazide (99%), 2-thiophenecarboxaldehyde (99%), 2-acet-hylthiophene (99%), methylene blue (99%), acetone (99%), methanol (99.5%), ethanol (99.5%), and toluene (99%).

2.2. Instrumentation. An automated Perkin-Elmer CHNS/O analyzer, model 2400 series II was used to perform elemental analyses (C, H, N, and S) of ligands and the corresponding lead(II) complexes. An analogy-SMP11 melting point measuring device of the Stuart Scientific type equipment was used to determine the melting points. To identify functional groups, ligand and complex IR spectra were recorded in the 4,000-450 cm⁻¹wave number range using a Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spectrometer. For the thermal studies, thermogravimetric analysis was performed using a Perkin Elmer Pyris 6 Thermogravimetric Analysis device up to 600°C in a nitrogen atmosphere. An X'Pert MPD diffractometer was used to perform X-ray diffraction (XRD) measurements, and the radiation source used was Cu K α radiation (λ = 1.5406 Å). A CM200-FEI was used to record images for transmission electron microscopy (TEM) at 200 KV, and a Quanta 650 FEG-FEI was used to record scanning electron micrographs. Using dither dispersive X-ray spectrometers (EDX system coupled with SDS), the elemental composition

of the nanoparticles was determined at room temperature, an Ocean Optics FX-VIS-IRS-ES spectrophotometer was used to record the absorption spectra of the precursors and nanoparticles as well as the photodegradation of the methylene blue.

2.3. Preparation of the Ligands and Lead(II) Complexes. The method previously reported was used to synthesize and characterize the ligands, 2-thiophenecarboxaldehyde and 2-acetylthiophene thiosemicarbazone [22, 23]. A hot solution of ethanol (20 mL) containing Pb(CH₃COO⁻)₂ (1.14 g, 3 mmol) was added dropwise to another hot solution of ethanol (20 mL) containing the corresponding ligand (1.10 g, 6 mmol) and the mixture heated to 80°C under reflux for 2 hr while stirring [22, 24]. The resultant precipitate was allowed to cool to room temperature before being filtered, cleaned in ethanol, and allowed to dry at room temperature.

[Pb(C₆H₆N₃S₂)₂] (1). Yield: 55%, melting pt > 300°C. Analysis calculated for [Pb (C₆H₆N₃S₂)₂]: C, 25.03; H, 2.10; N 14.60. Found: C, 24.69; H, 1.80; N, 14.25. Important infrared bands (cm⁻¹): $\nu_{(NH2)}$: 3,455, $\nu_{(C=N)}$: 1,562, $\nu_{(N-N)}$: 1,076, $\nu_{(C-S)}$: 882, $\nu_{(M-N)}$: 494.

[Pb(C₇H₈N₃S₂)₂].H₂O (2). Yield: 54%, m.pt. > 300°C. Analysis calculated for [Pb (C₇H₈N₃S₂)₂].H₂O: C, 27.04; H, 2.92; N 13.52. Found: C, 27.28; H, 2.62; N, 13.32. Important infrared bands (cm⁻¹): $\nu_{(NH2)}$: 3,423, $\nu_{(C = N)}$: 1,569, $\nu_{(N-N)}$: 1,034, $\nu_{(C-S)}$: 859, $\nu_{(M-N)}$: 514.

2.4. Synthesis of PbS Nanoparticles. A previously reported procedure was slightly modified to prepare lead sulfide nanoparticles [3, 22]. Three grams of the capping agent (OLA or HDA) were added to a three-neck flask fitted with a reflux condenser, thermometer, and rubber septum. The flask was then heated to the appropriate temperature (190, 230, or 270°C). Using a glass syringe, a suspension of complex (1) or complex (2) (0.20 g) dispersed in oleylamine (3.00 g) was injected into the heated oleylamine. After 30 min of stirring, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. A black precipitate of PbS NPs was obtained by adding ethanol to the mixture, and this precipitate was separated by centrifugation at 2,500 rpm for 10 min. Ethanol was used to wash the black residue three times. To examine the effect of the capping agent on the morphological and optical properties of the as-prepared PbS NPs, the same procedure was carried out using hexadecylamine (HDA). For spectroscopic analysis and isolation, the samples were dispersed in toluene.

2.5. Photocatalytic Activity. With minor modifications, a previously reported procedure [22, 25] was used to carry out the photocatalytic degradation of methylene blue dye using the as-synthesized HDA-capped PbS nanoparticles as photocatalysts. A 5 mg (10 ppm) methylene blue solution was prepared in a volumetric flask (500 mL) using distilled water. The catalyst (5 mg) was dispersed in 50 mL of methylene blue dye solution in a Pyrex beaker. The solution was stirred magnetically in the dark for 15 min before irradiation, to achieve adsorption–desorption equilibrium. The resulting solution was then exposed to ultraviolet (UV) light irradiation ($\lambda > 300$ nm) for 60 min. Aliquots were collected at a



FIGURE 1: Suggested chemical structures of complexes.

15 min interval and a UV-vis–NIR spectrophotometer was used to read the UV-vis absorption of the clarified solutions after the photocatalyst had been separated from the mixed solution by centrifugation. The wavelength at which the maximum absorption of the MB solution was measured is 664 nm [25].

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Precursors. The synthesized ligands (L_1H, L_2H) and metal complexes $([Pb(C_6H_6N_3S_2)_2]$ (1) and $[Pb(C_7H_8N_3S_2)_2]\cdot H_2O$ (2)) were obtained in good yields with the anticipated formulas. They are all colored and stable in air, and their nonelectrolytic nature is indicated by their respective molar conductance values of 11.1 and $23.0 \,\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ for complex (1) and complex (2) [17]. The proposed chemical structures of complexes are shown in Figure 1. Analytical data and physical properties of ligands and complexes are included in Table 1.

3.1.1. Infrared Study. Figure 2 shows the FTIR spectra of the ligands and the corresponding Pb(II) complexes. The FTIR spectra of the ligands L1H and L2H revealed bands at 1,582 and 1,594 cm⁻¹ that corresponded to the azomethine group (C=N). This confirmed that the aldehyde or ketone fragment and the NH2 group of thiosemicarbazide underwent a condensation reaction that produced the desired 2-(thiophen-2ylmethylene) hydrazine-1-carbothioamide and 2-(1-(thiophen-2 yl) ethylidene) hydrazine-1-carbothioamide ligands [22, 26]. An analysis of the infrared spectrum of the ligand and those of the corresponding Pb(II) complexes shows a shift in the vibrational frequency of the -C=N- groups around 1,562 and 1,556 cm⁻¹, indicating that the metal ion and the nitrogen of the azomethine group (-C=N-) are coordinated. New bands at 494 and 514 cm⁻¹, which correlate to the nitrogen-metal (N-M) bond in lead complexes, also support this [22, 27]. The FTIR spectra of complex (1) and complex (2) do not contain the N-H bond vibration frequencies that are present in the FTIR spectra of ligands at 3,133 and 3,161 cm⁻¹ [17]. The vibrations observed on the FTIR spectra of the complexes around 837 and 882 cm⁻¹ show the presence of a band corresponding to the v(C-S) vibration, which suggests the formation of a metal-sulfur bond [17]. Furthermore, the water of crystallization is responsible for the band that appears in the complex (2) spectrum at about $3,304 \text{ cm}^{-1}$. Table 2 shows the significant vibrations in the FTIR spectra of ligands and complexes.

3.1.2. Electronic Spectra. The electronic spectra of the ligands and the corresponding Pb(II) complexes are shown in Figure 3. Three bands around 26,178 and 27,624 cm $^{-1}$ are visible in the ligands electronic spectra (Figure 3(a)). These bands result from the transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ (thiophene) and $n \longrightarrow \pi^*$ (thiosemicarbazone), respectively [25]. The shoulder around 24,390 cm⁻¹ in the visible could be due to the possibility of thione-thiol tautomerism in the ligands. The electronic spectra (Figure 3(b)) of the complexes showed a band around 25,773 and 26,385 cm⁻¹, respectively. These absorption bands, which indicate the distinct colors (pale green and yellow light) and the tetrahedral geometry of the complexes, can be attributed to ligand-metal charge transfer (LMCT) [26]. The electronic spectra of the complexes show the presence of a band, which confirms that the ligand binds $(S \rightarrow M)$ to the Pb^{2+} ion via the sulfur atom.

3.1.3. Thermal Analysis of Precursors. The thermal stability of the complexes was confirmed by thermogravimetric analysis. Figure 4 shows the TGA curves for complexes (1) and (2) between 0 and 600°C in a nitrogen atmosphere. The thermal decomposition curve for complex (1) shows two decomposition steps. A loss of one ligand molecule (L1) is observed during the first decomposition step between 190 and 390°C, resulting in a weight loss of 31.9% (cal: 32.1%). The second weight loss of 16.4% (cal: 14.1%) occurs in the temperature range of 390–540°C and is caused by decomposition of the organic fraction of the second ligand molecule.

However, three decomposition stages are visible in the temperature range from 90 to 540° C on the TGA curve for complex (2). The first stage occurs between 90 and 120° C and corresponds to the loss of one molecule of water, i.e., 2.9% (cal: 2.9%). The second stage, with a weight loss of 32.1% (cal: 31.4%), takes place in the temperature range 210–380°C and corresponds to the degradation of one ligand molecule (L2). With a mass loss of 16.5% (cal: 15.8%), the third step, which takes place in the temperature range from 390 to 540°C, corresponds to the decomposition of the organic species of the second ligand molecule in the metal complex. Complex (1) and complex (2) yield 51.7% (calc: 53.8%) and 49.9% (calc: 48.5%) of PbS and carbon residues, respectively, as the final residues [28].

3.2. Structural and Morphological Studies of OLA-Capped PbS NPs

3.2.1. Structural Characterization for OLA-Capped PbS NPs. XRD was used to examine the phase composition and structure of OLA-capped PbS NPs using lead complexes (1) and (2) as precursors, as shown in Figure 5. According to JCPDS file number 01-071-4752, the results confirm the formation of the cubic phase of PbS (galena) with diffraction peaks at 2θ values of 27.37°, 30.09°, 34.90°, 50.30°, 59.81°, 62.78°, and 73.94° corresponding to the diffraction planes (111), (200), (220), (311), (222), (400), and (420). The sharpness of all the peaks suggests that the PbS NPs are crystalline. No extra peak was observed in the diffractograms of the PbS NPs suggesting that pure PbS materials were obtained by the

Germand	Calar	Melting point (°C) Yield (%) Molar conductivity $(\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1})$ Elemental values exp C Melting point (%) (182 ± 2) 69 - 38.69 (38.90) 4.33 (3.81) (146 ± 2) 95 - 41.97 (40.82) 5.03 (4.79) ≥300 55 11.1 25.03 (24.69) 2.10 (1.80)	Viold (%)	Molar conductivity	Elemental analyses expt. (calc.)		
Compound	Color		Ν				
$L_1H = C_6H_7N_3S_2$	Yellow	(182 ± 2)	69	—	38.69 (38.90)	4.33 (3.81)	22.56 (22.68)
$L_2H = C_7H_9N_3S_2$	Light yellow	(146 ± 2)	95	—	41.97 (40.82)	5.03 (4.79)	20.58 (20.17)
$\begin{array}{l} [Pb \ (C_6H_6N_3S_2)_2] \\ (PbL_1(1)) \end{array}$	Pale green	≥300	55	11.1	25.03 (24.69)	2.10 (1.80)	14.60 (14.25)
$[Pb(C_7H_8N_3S_2)_2] \cdot H_2O (PbL_2 (2))$	Light yellow	≥300	54	23.0	27.04 (27.28)	2.92 (2.68)	13.52 (13.32)

TABLE 1: Analytical data and physical properties for ligands (L1H, L2H) and its complexes.



FIGURE 2: IR spectra of the L1H and L2H ligands and their corresponding PbL1 and PbL2 complexes.

Compound	$\nu \rm NH_2$	$\nu_{\rm C=N}$	$\nu_{C=S}$	ν_{0H} (H ₂ O)	$\nu_{\rm N-N}$	$\nu_{\rm C-S}$	$\nu_{\rm N-H}$	$\nu_{\rm Pb-N}$
L ₁ H	3,410-3,232	1,582	835	_	1,044	_	3,133	_
L_2H	3,410-3,260	1,594	830	_	1,040	_	3,161	_
PbL ₁ (1)	3,455-3,338	1,562	_	_	1,076	882	_	494
PbL ₂ (2)	3,423-3,306	1,594	_	3,304	1,034	837	_	514

TABLE 2: Infrared absorption bands for the ligands and the lead(II) complexes (cm⁻¹).

thermolysis of lead(II) thiosemicarbazone complexes. The results also show that increasing the thermolysis temperature (from 190 to 270°C) increases the crystallinity of the PbS nanoparticles, indicating that the reaction temperature has a direct impact on the crystallinity of the PbS nanoparticles. A similar result was reported for PbS NPs using the lead(II) ethyl xanthogenate complex [29]. Furthermore, it was found that changing the type of precursor had no effect on the crystalline

phase of PbS nanoparticles. The Debye–Scherrer equation [30] was used to calculate the average crystallite size at 190, 230, and 270°C. The results show that the average crystallite size varies between 41 and 61 nm using the (2 0 0) plane with complex (1) (Figure 5(a)) and between 26 and 46 nm using the (2 0 0) plane with complex (2) (Figures 5(a) and 5(b)).

EDX analysis was carried out to verify the composition of the PbS NPs synthesized in the OLA, and the results are



FIGURE 3: UV-visible spectra of (1a) 2-thiophenecarboxaldehyde thiosemicarbazone, (2a) 2-acetylthiophene thiosemicarbazone, and (1b, 2b) its corresponding lead(II) complexes.



FIGURE 4: TGA analysis for (a) PbL_1 and (b) PbL_2 complexes under nitrogen atmosphere. Roman numerals (i–v) indicate the various decomposition stages.

shown in Figure 6. In addition to certain constituent elements such as the C and O peaks, the EDX spectra reveal the presence of Pb and S. In the EDX spectrum, the observed carbon peaks could be originate from the double-sided carbon ribbon used to analyze the nanoparticles and from oleylamine used as capping agent. PbS NPs were formed, as shown by the presence of Pb and S in the EDX spectrum. The oxygen observed in the EDX spectrum of the PbS NPs may have been absorbed by the ambient air during the preparation of the sample for analysis. A similar pattern was observed in the EDX spectrum (Figure 6(b)), when complex (2) was used as a precursor. These results show that the elemental composition of PbS nanoparticles was not affected by the change in precursor type and the variation in thermolysis temperature.

3.2.2. Morphological Studies of OLA-Capped PbS NPs. TEM and scanning electron microscopy (SEM) analyses were used

to investigate the effect of precursor type and reaction temperature on the size and shape of PbS NPs, as illustrated in Figures 7 and 8. The morphologies formed during the synthesis of nanoparticles through the SSP route have been primarily ascribed to the ligands size and functional groups in the precursor [13]. With complex (1), the variation of the reaction temperature did not alter the morphology of PbS NPs. As shown in Figure 7(a)-7(c), cubic-shaped PbS NPs were formed with average sizes of 55, 47, and 65 nm at 190, 230, and 270°C, respectively. This confirmed that the average particle size of the as-prepared PbS NPs is influenced by the thermolysis temperature. Due to the thermodynamic growth regime, no perceptible change in shape was observed by varying the temperature. A variation in particle size was observed as the temperature increased with the smallest size obtained at 230°C. Ostwald ripening process could be responsible for the observed increase in particle size observed between 230 and 270°C [20]. Nanoparticle size is known to be influenced by temperature, with larger particles favored by higher temperatures. The synthesis of cubicshaped PbS NPs by thermolysis of the lead(II) 2-benzimidazole dithiocarbamate complex has been reported by Thangwane et al. [31] with similar results. The PbS particles obtained in this work are smaller than those reported in a similar study [13], where halogenated and nonhalogenated lead complexes of cinnamaldehyde thiosemicarbazone were used as single source precursors. The formation of PbS NPs in the crystalline cubic phase at different reaction temperatures was confirmed by the diffraction rings in the selected area electron diffraction (SAED) patterns of the synthesized PbS NPs, as shown in Figure 7(g)-7(i) [31]. In addition, the diffraction rings in the SAED pattern of the synthesized PbS NPs, as shown in Figure 7(g)-7(i), also confirm the formation of crystalline cubic phase PbS NPs at different reaction temperatures [32]. With complex (2), where two methyl groups are added in the structure, highly agglomerated and shapeless PbS NPs were formed, regardless of the reaction temperature as shown in



FIGURE 5: p-XRD spectra of PbS NPs using (a) complex (1) and (b) complex (2) in OLA at different temperatures.

Figure 7(d)–7(f), indicating that the final morphology of the synthesized PbS NPs is influenced by the precursor type. The crystalline nature of the synthesized cubic phase of PbS nanoparticles was further confirmed by the appearance of diffraction rings in the SAED patterns (Figure S1) [32, 33].

Figure 8 shows SEM images of PbS NPs obtained from complexes (1) and (2) as precursors. When complex (1) was thermolyzed at 190 and 230°C, aggregates of PbS NPs were formed (Figures 8(a) and 8(b)). Porous surfaces were observed (Figures 8(a) and 8(b)) with less at 230°C (Figure 8(b)). At higher temperature (270°C), flower like PbS were formed as shown in Figure 8(c). When complex (2) was thermolyzed at 190°C, a mixture of irregular spherical, rod-shaped, and petalshaped PbS particles were formed, as shown in Figure 8(d). Increasing the reaction temperature to 230 and 270°C gave rise to the formation of agglomerated flower-like seeds with porous surfaces, as shown in Figures 8(e) and 8(f)). The variation in the thermolysis temperature and the change in the type of precursors could be the cause of the variations observed in the surface morphology of PbS NPs. This shows that reaction temperature affects the surface morphology of PbS NPs.

3.2.3. Optical Studies of OLA-Capped PbS Nanoparticles. UV-visible spectroscopy was used to examine the effect of the reaction temperature and the nature of the precursors (complexes) on the optical properties of nanoparticles, as shown in Figure 9. Bandgap energies were estimated using Tauc plots [13, 20]. As shown in Figures 9(b) and 9(d)), the bandgap energies vary from 2.45 to 2.96 eV for complex (1) and from 2.40 to 2.96 eV for complex (2) at different temperatures (190, 230, and 270°C). As PbS NPs are nanometric in size, these energies correspond to a blue shift compared with bulk PbS (0.41 eV). The bandgap energies observed are within the range reported by Masikane et al. [4] and Mubiayi et al. [17]. On the basis of the UV-vis absorption spectra and Tauc plots, as illustrated in Figure 9, these bandgap energies of the as-prepared PbS nanoparticles show that the exciton

absorption peaks varied as a function of reaction temperature, with smaller bandgaps being associated with larger particle sizes and vice versa. Similar results on the variation of the energy bandgap of PbS NPs with increasing reaction temperature were observed by Mubiayi et al. [17]. The results indicate that the OLA-coated PbS NPs obtained using complex (1) at 230 and 270°C have similar bandgap energies to those obtained using complex (2). This shows that the optical properties of the synthesized PbS NPs were not affected by the variation in precursor type but influenced by variation in reaction temperature. This could be explained by changes in the size of the lead(II) sulfide nanoparticles as temperature changes. It has been shown that the optical properties of nanoparticles are influenced by their size [17].

3.3. Characterization of HDA-Capped PbS Nanoparticles

3.3.1. Structural Characterization of HDA-Capped PbS Nanoparticles. The carbon chain of the primary amine was reduced from C18 to C16 by replacing OLA with HDA in order to examine the effect of the capping agent on the structure of PbS NPs. The phase composition and structure of HDA-capped PbS NPs using complexes (1) and (2) were investigated using XRD, as shown in Figure 10. When OLA was by HDA under similar reaction conditions, the cubic phase of PbS (galena) characterized by the diffraction planes (111), (200), (220), (311), (222), (400), and (420) was obtained, which is granted JCPDS file number 01-071-4752. The results indicate that the crystallographic phase of the resulting PbS NPs was not affected by the replacement of OLA by HDA. The results also show that increasing the reaction temperature from 190 to 270°C increases the crystallinity of the PbS nanoparticles. Furthermore, the results show that the crystallographic phase of the resulting PbS NPs was not affected by the replacement of oleylamine by hexadecylamine. The average size calculated from the Debye-Scherrer equation [30] varies between 40.64 and 63.48 nm using complex (1) and 31.00-52.90 nm using complex (2), as shown in Figures 10(a) and 10(b). These

Journal of Nanomaterials



FIGURE 6: EDX spectra of PbS nanoparticles from (a) complex (1) and (b) complex (2) at 190°C.

results are comparable with those obtained for OLA-capped PbS NPs.

EDX analysis, as shown in Figure S2, was also used to determine the composition of PbS NPs when hexadecylamine was used as the capping agent. When hexadecylamine was used as capping agent, similar results to those previously reported for OLA-capped PbS NPs were obtained, confirming that thermolysis temperature and a reduction in the length of the carbon chain of the capping agent have no effect on the elemental composition of the lead sulfide nanoparticles contained.

3.3.2. Morphological Studies of HDA-Capped PbS Nanoparticles. It has been reported that hexadecylamine adsorbs dynamically on the growing crystal's surface [34]. The variation of the capping agent from OLA (C_{18} branched primary amine) to HDA

Journal of Nanomaterials



FIGURE 7: TEM images of PbS NPs obtained from complexes (1) and (2) in OLA at 190°C (a, d), 230°C (b, e), and 270°C (c, f); SAED patterns of nanoparticles prepared at 190, 230, and 270°C from complex (1) (g-i).

(C16 linear primary amine) did not influence the final morphology of the synthesized PbS NPs when complex (1) was used. A general variation in the particle size was also observed upon increase of the reaction temperature, suggesting that the variation in thermolysis temperature affects the size of the PbS NPs. As shown in Figure 11(a)-11(c), cubic-shaped PbS NPs with average sizes of around 56, 44, and 68 nm were obtained at 190, 230, and 270°C, respectively. However, when complex (2) was thermolyzed, different morphologies were formed. As shown in Figure 11(d), a mixture of agglomerated cubic and nearly spherical particles with an average size of 26 nm was produced at 190°C. Increasing the reaction temperature to 230°C, cubicshaped agglomerated PbS NPs with average size of 34 nm were formed, as shown in Figure 11(e). PbS nanorods with an average width of 41 nm were formed when the temperature was raised to 270°C, as shown in Figure 11(f). This result shows that the type of precursor and the increase in temperature influence the final morphology of the PbS NPs. OLA-capped PbS NPs produced at 190 and 230°C were larger than the corresponding HDA-capped PbS NPs and the results are included in Table 3. This observation can be explained by the length of the capping agent alkyl chain, which plays a role in controlling size and shape. It has been reported that crystal morphology can be strongly influenced by the surface energy of nanocrystals by adding a capping agent that adsorbs onto the surfaces of growing particles [4]. At the different reaction temperatures, the PbS NPs are crystalline in nature, as shown by the continuous light spots that produce concentric rings in the electron diffraction patterns of the selective zone (Figure 11(g)–11(i) and Figure S3) [35, 36].

SEM images of PbS NPs from complexes (1) and (2) are shown in Figure S4. Immature dendrite and foil PbS NPs were obtained at 190°C (Figure S4), agglomerated microstructures at 230°C (Figure S4), and nearly spherical agglomerated particles with pores on the surface at 270°C (Figure S4) when complex (1) was used. With complex (2), SEM images showed a less porous surface covered with clusters at 190°C (Figure S4), agglomerated seeds at 230°C (Figure S4) and agglomerated seeds with a porous surface at 270°C (Figure S4). These results show that the surface morphology of the PbS NPs is



FIGURE 8: SEM images of PbS NPs obtained from complexes (1) and (2) in OLA at 190°C (a, d), 230°C (b, e), and 270°C (c, f).

affected by an increase in the reaction temperature and a decrease in the length of the carbon chain of the capping agent.

3.3.3. Optical Studies of HDA-Capped PbS NPs. Figure 12 shows the absorption spectra and Tauc plots of HDA-coated PbS NPs obtained at 190, 230, and 270°C. The results show that each PbS nanoparticle obtained exhibited a blue shiftrelative to the bulk PbS material, indicating the formation of nanosized particles [4, 17]. As shown in Figure 12(a)-12(d), the bandgap energies for complex (1) and complex (2) varied between 2.15-2.92 eV and 2.46-3.11 eV at various temperatures. The variation in reaction temperature, the type of precursor, and the carbon chain length of the capping agent affect the optical properties of the PbS NPs, as shown by the difference in bandgap energy observed. The bandgaps of OLA-capped PbS NPs are larger than those of HDA-capped PbS NPs with complex (1), while thebandgaps of HDAcapped PbS NPs are larger than those of OLA-capped PbS NPs with complex (2). Reduced nanoparticle size is the reason for the increase in the bandgap. Thangwane et al. [31] obtained similar results to those reported in this work when lead(II) complexes of 2-benzimidazoledithiocarbamate were thermolyzed in HDA and TOPO [36]. Table 3 summarizes the reaction conditions, sizes, shapes, and optical properties of the lead sulfide nanoparticles.

3.4. Photodegradation of Methylene Blue Using HDA-Capped PbS NPs. The photocatalytic activity PbS NPs was examined, based on the photocatalytic degradation of methylene blue dye (MB) under UV irradiation using HDA-capped PbS NPs due to the well-defined shape of HDA-capped PbS NPs compared to those of OLA-capped PbS NPs obtained under similar reaction conditions. Absorption spectra of the MB dye solution containing HDA-capped PbS nanoparticles after exposure to UV irradiation light at 15, 30, 45, and 60 min are shown in Figure S5. As the exposure time increased from 0 to 60 min, absorption intensity peak decreased due to the degradation of MB dye. The PbS NPs elaborated at 190 (PbS-HDA1) and 230°C (PbS-HDA2) using complex (1) showed degradation efficiencies of 28.3% and 60%, respectively, after 60 min exposure to UV irradiation. Table 4 shows the maximum degradation efficiency of 48% for PbS NPs obtained at 270°C (PbS-HDA3) after 45 min. The percentage degradation efficiency of PbS nanoparticles obtained at 230°C is higher than those of PbS nanoparticles at 190 and 270°C after 60 min of UV irradiation (Figure 13(a)). When complex (2) was used, degradation efficiencies of 54.4%, 58%, and 50% were obtained for HDA5-PbS (230°C), HDA6-PbS (270°C) after 60 min exposure, and PbS-HDA₄ nanoparticles (190°C) after 45 min (Table 4). However, a decrease was observed after 45 min of irradiation with the PbS-HDA3 and PbS-HDA₄ nanoparticles. This could be explained by the fact that when anionic radicals decrease over time, the rate of degradation also decreases, leading to a drop in the percentage of degradation. When Ali et al. [37] reported on the synthesis of cobalt ferrite nanomaterials for the photocatalytic degradation of Congo red dye, they also noted similar observations. After 60 min of UV irradiation, the PbS nanoparticles obtained at 270°C (PbS-HDA₆) showed a higher degradation rate than the PbS nanoparticles obtained at 230 (PbS-HDA₅) and 190°C (PbS-HDA₄) (Figure 13(b)).



FIGURE 9: UV–visible-NIR spectra (a, c) and the corresponding Tauc plots (b, d) of PbS nanoparticles prepared in OLA at 190°C (A and D), 230°C (B and E), and 270°C (C and F) using complex (1) (a, b) and complex (2) (c, d).



FIGURE 10: p-XRD spectra of PbS nanoparticles in HDA at different temperature from (a) complex (1) and (b) complex (2).



FIGURE 11: TEM images of PbS NPs obtained from complexes (1) and (2) in HDA at 190°C (a, d), 230°C (b, e), and 270°C (c, f); showing the SAED patterns at 190, 230, and 270°C from complex (1) (g–i).

Complexes	Dispersion medium	Capping agent	Temperature (°C)	Morphology	Eg (eV)	Average size (nm)
			190	Cubic	2.75	55
		OLA	230	Cubic	2.96	47
(1)	OLA		270	Cubic	2.45	65
(1)	OLA		190	Cubic	2.15	56
		HDA	230	Cubic	2.92	44
			270	Cubic	2.42	68
		OLA	190	-	2.40	_
			230	—	2.96	-
(2)	OLA		270		2.45	
(2)	OLA	HDA	190	Nearly spherical to cubic	3.11	26
			230	Cubic	2.46	34
			270	Nanorods	2.97	41

TABLE 3: Overview of the size, shape, and optical properties of lead sulfide NPs, as well as the reaction parameters.



FIGURE 12: UV-visible-NIR spectra (a, c) and Tauc plots (b, d) of PbS NPs obtained in HDA using complex (1) (a, b) and complex (2) (c, d) at 190°C (A and D), 230°C (B and E), and 270°C (C and F).

	Complex (1) as single source precursor						
	Times (min)	15	30	45	60		
PbS-HDA ₁	η (%)	14.0	23.5	24.1	28.3		
PbS-HDA ₂	η (%)	46.4	49.0	55.0	60.0		
PbS-HDA ₃	η (%)	40.0	47.0	48.0	45.2		
		Complex (2)) as single source precu	rsor			
PbS-HDA ₄	η (%)	42.0	45.2	50.0	42.0		
PbS-HDA ₅	η (%)	40.4	42.2	53.0	54.4		
PbS-HDA ₆	η (%)	41.0	45.2	50.0	58.0		

TABLE 4: Efficiency of HDA-capped PbS NPs degradation using complexes (1) and (2).

The reaction temperature and precursor type could have influenced the photocatalytic properties of PbS NPs [36]. One possible explanation for the high degradation efficiency of PbS-HDA₆ (58%) and PbS-HDA₂ (60%) nanoparticles is that their surfaces are porous, as it has been reported that a porous surface favors an increase in the photocatalytic activity of NPs due to the active sites available [36]. The degradation efficiencies values obtained here are relatively close to those reported by Mishra and Saha [38]. The number of electron-hole pairs generated that can react on the surface of PbS NPs determines the efficiency of MB degradation. Thus, under irradiation conditions, the material should facilitate electron-hole



FIGURE 13: MB degradation efficiency curves using (a) complex (1) and (b) complex (2) at (PbS-HDA₁, PbS-HDA₄) 190, (PbS-HDA₂, PbS-HDA₅) 230, and (PbS-HDA₃, PbS-HDA₆) 270°C at various irradiation times.

TABLE 5: Methylene	blue dv	e degradation	using metal	sulfide	photocataly	vst
THEFT OF THEETHY TOTIC	orac ay	e acguadation	aoning meeta	ounde	photocutur	/

Metal sulfide catalysts	Ligth source	Irradiation time	Degradation rate (%)	Reference
PbS	70 W, mercury lamp	3 hr	72.6, 75.9, and 47.4	[32]
ZnS	8 W, ultraviolet lamp	6 hr	27	[39]
PbS	3 kW/m ² direct light	1 hr	50, 56, and 60	[38]
Cu _{1.8} S	70 W, mercury	3 hr	42.52	[40]
FeS ₂	400 W, halogen	3 hr 30 min	13.2	[41]
Ag ₂ S	70 W, mercury	3 hr	48.39	[40]
PbS	15 W, UV-vis radiation	3 hr	25	[42]
Ag–PbS	15 W, UV-vis radiation	3 hr	68	[42]
CuS	125 W, mercury	1 hr	33	[43]
Cu ₉ S ₅	60 W/m ² , UV light	1 hr 30 min	80	[22]
CdS	High-pressure sodium lamp	3 hr	54-76 11-47 40-61	[44] [44]
PbS	60 W/m ² , UV light	1 hr	60	This work

separation and inhibit charge carrier recombination, allowing the production of additional oxidizing species, such as oxygen and hydroxyl radicals, which then function as active centers to react with the organic dye to oxidize it. Table 5 summarizes the results of degradation efficiencies of MB, reported using other metal sulfide NPs. This table shows that in most of the cases, the light intensity and time required for MB degradation is greater than in the present results. Based on the high degradation efficiency of HDA-coated PbS NPs, lead sulfide nanoparticles can be used as effective photocatalysts for removing organic pollutants from water effluents.

4. Conclusion

The thermolysis of two lead(II) thiosemicarbazone complexes in two primary amine capping molecules at 190, 230, and 270°C yielded lead sulfide NPs. PbS nanoparticles in their prepared form have a cubic crystalline phase of rock salt and a cubic, rod-shaped, almost spherical morphology. Compared with the bandgap energy of bulk PbS, the optical properties of PbS nanoparticles show a blue shift. While the optical properties depend on the solvent and the type of precursor, the shape and size of the PbS NPs depend on the temperature and the solvent. After 60 min of irradiation with UV light, the results showed that the HDA-coated PbS nanoparticles obtained at 230°C using complex (1) were effective photocatalysts for the degradation of methylene blue dye at a rate of 60%.

Data Availability

The data used to support the results of this study are presented in the paper. The corresponding author can provide any additional information upon request.

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

Acknowledgments

The authors acknowledge the mobility bursary provided to APY by the Institute Jean Lamour of the University of Lorraine (France). They also thank the University of Zululand (Department of Chemistry) for some of the analysis. This work received financial assistance to acquire reagents, under the allocation, Fond de modernisation et d'appui a la recherche, to University Teachers of Cameroon.

Supplementary Materials

Figure S1: SAED patterns of nanoparticles prepared in OLA at 190, 230, and 270°C from complex (2). Figure S2: EDX spectra of PbS nanoparticles prepared in HDA at 190°C using complexes (1) and (2). Figure S3: SAED patterns of Nps prepared in HDA at 190, 230, and 270°C from complex (2). Figure S4: SEM images of PbS Nps prepared in HDA at 190°C (a, d), 230°C (b, e), 270°C (c, f) using complexes (1) and (2). Figure S5: UV–vis absorption spectra of (HDA)-capped PbS nanoparticles used in the photodegradation of methylene blue. (*Supplementary Materials*)

References

- S. Shen and Q. Wang, "Rational tuning the optical properties of metal sulfide nanocrystals and their applications," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 8, pp. 1166–1178, 2013.
- [2] M. Salavati-Niasari, A. Sobhani, and F. Davar, "Synthesis of star-shaped PbS nanocrystals using single-source precursor," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 507, no. 1, pp. 77–83, 2010.
- [3] L. D. Nyamen, V. S. R. Rajasekhar Pullabhotla, A. A. Nejo, P. T. Ndifon, J. H. Warner, and N. Revaprasadu, "Synthesis of anisotropic PbS nanoparticles using heterocyclic dithiocarbamate complexes," *Dalton Transactions*, vol. 41, no. 27, pp. 8297–8302, 2012.
- [4] S. C. Masikane, S. Mlowe, C. Gervas, N. Revaprasadu, A. S. Pawar, and S. S. Garje, "Lead(II) halide cinnamaldehyde thiosemicarbazone complexes as single source precursors for oleylamine-capped lead sulfide nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 2, pp. 1479–1488, 2018.
- [5] D. C. Onwudiwe and V. M. Nkwe, "Morphological variations in Bi₂S₃ nanoparticles synthesized by using a single source precursor," *Heliyon*, vol. 6, no. 7, Article ID e04505, 2020.
- [6] D. C. Onwudiwe, "Microwave-assisted synthesis of PbS nanostructures," *Heliyon*, vol. 5, no. 3, Article ID e01413, 2019.
- [7] P. Uddandarao and R. Mohan, "ZnS semiconductor quantum dots production by an endophytic fungus Aspergillus flavus," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 207, pp. 26–32, 2016.
- [8] K. Veerathangam, M. S. Pandian, and P. Ramasamy, "Synthesis and characterization of cadmium sulfide (CdS) quantum dots (QDs) for quantum dot sensitized solar cell applications," *International Journal of ChemTech Research*, vol. 6, no. 13, pp. 5396–5399, 2014.

- [9] P. A. Ajibade and A. E. Oluwalana, "Structural, optical, photocatalytic and electrochemical studies of PbS nanoparticles," *Journal of Nano Research*, vol. 61, pp. 18–31, 2020.
- [10] M. Atwa, A. Al-Kattan, and A. Elwan, "Towards nano architecture: nanomaterial in architecture—a review of functions and applications," *International Journal of Recent Scientific Research*, vol. 6, no. 4, pp. 3551–3564, Article ID 012121, 2015.
- [11] A. Ekinci, Ö. Şahin, and S. Horoz, "Chemical bath deposition of Co-doped PbS thin films for solar cell application," *Journal* of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 31, no. 2, pp. 1210–1215, 2019.
- [12] Z. Mamiyev and N. O. Balayeva, "PbS nanostructures: a review of recent advances," *Materials Today Sustainability*, vol. 21, Article ID 100305, 2023.
- [13] I. Jen-La Plante, T. W. Zeid, P. Yang, and T. Mokari, "Synthesis of metal sulfide nanomaterials via thermal decomposition of single-source precursors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 32, pp. 6612–6617, 2010.
- [14] C. Song, M. Sun, Y. Yin et al., "Synthesis of star-shaped lead sulfide (PbS) nanomaterials and theirs gas-sensing properties," *Materials Research*, vol. 19, no. 6, pp. 1351–1355, 2016.
- [15] P. D. McNaughter, S. A. Saah, M. Akhtar et al., "The effect of alkyl chain length on the structure of lead(II) xanthates and their decomposition to PbS in melt reactions," *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 41, pp. 16345–16353, 2016.
- [16] J. O. Adeyemi and D. C. Onwudiwe, "PbS nanoparticles prepared using 1, 10-phenanthroline adduct of lead(II) bis(Nalkyl-N-phenyl dithiocarbamate) as single source precursors," *Molecules*, vol. 25, no. 9, Article ID 2097, 2020.
- [17] K. P. Mubiayi, N. Revaprasadu, S. S. Garje, and M. J. Moloto, "Designing the morphology of PbS nanoparticles through a single source precursor method," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, no. 5, pp. 593–598, 2017.
- [18] J. C. Sarker and G. Hogarth, "Dithiocarbamate complexes as single source precursors to nanoscale binary, ternary and quaternary metal sulfides," *Chemical Reviews*, vol. 121, no. 10, pp. 6057–6123, 2021.
- [19] A. M. Paca and P. A. Ajibade, "Optical and structural studies of iron sulphide nanoparticles and iron sulphide hydroxyethyl cellulose nanocomposites from bis-(dithiocarbamato) iron(II) single-source precursors," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 4, Article ID 187, 2018.
- [20] A. E. Oluwalana and P. A. Ajibade, "Synthesis and crystal structures of Pb(II) dithiocarbamates complexes: precursors for PbS nanophotocatalyst," *Journal of Sulfur Chemistry*, vol. 41, no. 2, pp. 182–199, 2019.
- [21] A. S. Pawar, S. C. Masikane, S. Mlowe, S. S. Garje, and N. Revaprasadu, "Preparation of CdS nanoparticles from thiosemicarbazone complexes: morphological influence of chlorido and iodido ligands," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, no. 3, pp. 366–372, 2015.
- [22] A. P. Yepseu, T. Girardet, L. D. Nyamen et al., "Copper (II) heterocyclic thiosemicarbazone complexes as single-source precursors for the preparation of Cu₉S₅ nanoparticles: application in photocatalytic degradation of methylene blue," *Catalysts*, vol. 12, no. 1, Article ID 61, 2022.
- [23] E. C. Lisic, V. G. Rand, L. Ngo et al., "Cu(II) propionyl-thiazole thiosemicarbazone complexes: crystal structure, inhibition of human topoisomerase IIα, and activity against breast cancer cells," *Open Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 8, no. 2, pp. 30–46, 2018.
- [24] E. J. Siddiqui, I. Azad, A. R. Khan, and T. Khan, "Thiosemicarbazone complexes as versatile medicinal chemistry agents: a

review," Journal of Drug Delivery & Therapeutics, vol. 9, no. 3, pp. 689–703, 2019.

- [25] P. A. Ajibade, A. E. Oluwalana, B. M. Sikakane, and M. Singh, "Structural, photocatalytic and anticancer studies of hexadecylamine capped ZnS nanoparticles," *Chemical Physics Letters*, vol. 755, Article ID 137813, 2020.
- [26] A. A. Ali, H. Nimir, C. Aktas et al., "Organoplatinum (II) complexes with 2-acetylthiophene thiosemicarbazone: synthesis, characterization, crystal structures, and in vitro antitumor activity," Organometallics, vol. 31, no. 6, pp. 2256–2262, 2012.
- [27] M. N. Uddin, D. A. Chowdhury, M. M. Rony, and M. E. Halim, "Metal complexes of schiff bases derived from 2-thiophenecarboxaldehyde and mono/diamine as the antibacterial agents," *Modern Chemistry*, vol. 2, no. 2, pp. 6–14, 2014.
- [28] El-S. Fathy, El-A. Bishoy, S. Tarek, S. Ghada, A. M. K. Shaden, and R. E. S. Hesham, "Synthesis, characterization, and in vivo anti-cancer activity of new metal complexes derived from isatin-n(4)antipyrinethiosemicarbazone ligand against ehrlich ascites carcinoma cells," *Molecules*, vol. 24, no. 18, pp. 2–25, 2019.
- [29] Z. Tshemese, M. D. Khan, S. Mlowe, and N. Revaprasadu, "Synthesis and characterization of PbS nanoparticles in an ionic liquid using single and dual source precursors," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 227, pp. 116–121, 2018.
 [30] A. E. Oluwalana and P. A. Ajibade, "Structural, optical and
- [30] A. E. Oluwalana and P. A. Ajibade, "Structural, optical and photocatalytic studies of hexadecylamine-capped lead sulfide nanoparticles," *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 11, no. 4, pp. 249–260, 2020.
- [31] C. S. Thangwane, T. Xaba, and M. J. Moloto, "Influence of temperature and capping molecules on synthesis of cubic structured lead sulfide nanoparticles from substituted benzimidazole dithiocarbamate complex," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 29, no. 12, pp. 2711–2716, 2017.
- [32] A. E. Oluwalana and P. A. Ajibade, "Structural, optical and photocatalytic studies of oleylamine capped PbS nanoparticles," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 53, no. 1, pp. 1– 13, 2021.
- [33] L. S. Chongad, A. Sharma, M. Banerjee, and A. Jain, "Synthesis of lead sulfide nanoparticles by chemical precipitation method," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 755, Article ID 012032, 2016.
- [34] A. E. Oluwalana and P. A. Ajibade, "Effect of temperature and capping agents on structural and optical properties of tin sulphide nanocrystals," *Journal of Nanotechnology*, vol. 2019, Article ID 8235816, 11 pages, 2019.
- [35] D. Kuang, A. Xu, Y. Fang, H. Liu, C. Frommen, and D. Fenske, "Surfactant-assisted growth of novel PbS dendritic nanostructures via facile hydrothermal process," *Journal of Advanced Materials*, vol. 15, no. 20, pp. 1747–1750, 2003.
- [36] M. Pal, N. R. Mathews, E. Sanchez-Mora, U. Pal, F. P. Delgado, and X. Mathew, "Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, no. 301, pp. 1–13, 2015.
- [37] N. Ali, A. Said, F. Ali et al., "Photocatalytic degradation of Congo red dye from aqueous environment using cobalt ferrite nanostructures: development, characterization, and photocatalytic performance," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 231, no. 2, pp. 2–16, 2020.
- [38] A. K. Mishra and S. Saha, "Comparison of photocatalytic activity of methylene blue in the presence of different shape lead sulfide nanoparticles," *International Journal of Metallurgical & Materials Science and Engineering*, vol. 10, no. 1, pp. 13–20, 2020.

- [39] M. Mehrabian and Z. Esteki, "Degradation of methylene blue by photocatalysis of copper assisted ZnS nanoparticle thin films," *Optik*, vol. 130, pp. 1168–1172, 2017.
- [40] P. A. Ajibade, B. M. Sikakane, N. L. Botha, A. E. Oluwalana, and B. Omondi, "Synthesis and crystal structures of bis (dibenzyl dithiocarbamato) Cu(II) and Ag(I) complexes: precursors for Cu_{1.8}S and Ag₂S nano-photocatalysts," *Journal* of Molecular Structure, vol. 1221, Article ID 128791, 2020.
- [41] F. Long, J. He, M. Zhang et al., "Microwave-hydrothermal synthesis of Co-doped FeS₂ as a visible-light photocatalyst," *Journal of Materials Science*, vol. 50, no. 4, pp. 1848–1854, 2015.
- [42] N. F. Andrade Neto, Y. G. Oliveira, C. A. Paskocimas, M. R. D. Bomio, and F. V. Motta, "Increase of antimicrobial and photocatalytic properties of silver-doped PbS obtained by sonochemical method," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 22, pp. 19052–19062, 2018.
- [43] Y. Y. Lu, Y. Y. Zhang, J. Zhang et al., "In situ loading of CuS nanoflowers on rutile TiO2 surface and their improved photocatalytic performance," *Applied Surface Science*, vol. 370, pp. 312–319, 2016.
- [44] P. A. Ajibade, A. E. Oluwalana, and L. L. R. Mphahlele, "Efect of temperature on the morphological, optical, and photocatalytic properties of CdS quantum dots," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 53, pp. 2–12, 2021.

Inorganic Chemistry Communications 166 (2024) 112650

Contents lists available at ScienceDirect



Inorganic Chemistry Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/inoche

Short communication

Hot injection synthesis of CuS decorated CdS and ZnS nanomaterials from metal thiosemicarbazone complexes as single source precursors: Application in the photocatalytic degradation of methylene blue

Adrien P. Yepseu^{a,b}, Line E.T. Ngoudjou^a, Gervais A. Tigwere^{a,c}, Linda D. Nyamen^a, Neerish Revaprasadu^c, Siphamandla Masikane^c, Pascal Boulet^b, Franck Cleymand^b, Peter T. Ndifon^{a,*}

^a Department of Inorganic Chemistry, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

^b Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS, Université de Lorraine, Campus Artem, 2 allée André Guinier, 54000 Nancy, France

^c Department of Chemistry, University of Zululand, Private Bag X1001, Kwa-Dlangezwa, 3886, South Africa

ARTICLE INFO

Keywords: Thiosemicarbazone complexes Hot injection method Metal sulfide nanoparticles Nanocomposites Photocatalysts Methylene blue

ABSTRACT

CdS and ZnS are considered excellent semiconductors for photocatalysis, but photocorrosion and low photocatalytic activity limit their practical application. In order to improve on their photocatalytic activities, Copper sulfide-decorated CdS and ZnS (CuS@CdS and CuS@ZnS) nanocomposites were synthesized from Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of 2-(phenyl(pyridin-2-yl)methylene)hydrazine-1-carbothioamide, as single source precursors using a facile hot injection method at 250 °C, employing olive oil as capping agent. The structure, morphology, and optical properties of the as-prepared nanocomposites were determined using various analytical techniques. The results of powder X-ray diffraction (p-XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and elemental mapping showed the presence of CuS, CdS and ZnS in CuS@CdS and CuS@ZnS, confirming the formation of nanocomposites. Transmission Electron Microscopy (TEM) images show agglomeration of CuS nanoparticles on the surface of CdS and ZnS nanoparticles. Scanning electron microscopy (SEM) images of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites revealed an agglomerated flower-like structure with porous surface. The band gap energies of 2.84 eV and 3.12 eV for CuS@CdS and CuS@ZnS, respectively, obtained from Tauc plots, demonstrate that combining CuS with single CdS and ZnS has an effect on their optical properties which probably account for the improved photocatalytic responses. The photocatalytic performance of the as-prepared materials was evaluated using the photodegradation of methylene blue (MB) dye under UV light irradiation. Results show that the degradation efficiencies for CuS@CdS (57 %) and CuS@ZnS (65 %) nanocomposites exhibited higher photocatalytic activity compared to those of pure CuS (42.0 %), CdS (35.1 %) and ZnS (57 %), suggesting that thiosemicarbazone complexes can be used as precursors for the development of metal sulphide nanocomposites as useful photocatalysts for the degradation of organic pollutants.

1. Introduction

The continuous introduction of pollutants into the environment presents new challenges and encourages the development of novel strategies for their removal with high efficiencies [1–4]. In this context, photocatalytic degradation is considered, a green technology that can effectively remove pollutants from contaminated water [5]. Since Fujishima and Honda revealed in 1972, that water fission could produce hydrogen using TiO₂ as photocatalyst, several photocatalysts have been

developed, including metal sulphides, heterojunctions, doping materials and transition metal oxides [6–10]. Due to their particular qualities, including suitable band gaps that can be easily tuned by adapting the particle size and morphology, metal sulphides have been considered as one of the most promising candidates for photocatalysis. In recent years, a great deal of research on the use of cadmium sulphide (CdS) and zinc sulphide (ZnS) as photocatalysts, have demonstrated excellent catalytic activities due to their unique physical, chemical and optoelectronic properties [11,12]. However, CdS and ZnS alone are subject to

* Corresponding author. E-mail address: pndifon@facsciences-uv1.cm (P.T. Ndifon).

https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112650

Received 30 November 2023; Received in revised form 2 May 2024; Accepted 26 May 2024

Available online 31 May 2024

1387-7003/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

A.P. Yepseu et al.

insufficient separation of photogenerated charge carriers and photocorrosion, which limit their activity and practical large-scale applications [11,13]. To overcome these problems, many efforts have been made to modify the morphology and composition of CdS and ZnS so as to improve on their photocatalytic performance [13,14]. Among these strategies, coupling CdS and ZnS with co-catalysts to form heterostructures, capable of improving on the photocatalytic response is the most appropriate solution [12-14]. The co-catalysts can provide active sites for the reaction, improve the migration of photogenerated charge, promote the effective separation of photogenerated electrons and holes, therefore slowing down the photocorrosion of metal sulfide and improving the stability of the photocatalysts. Among the co-catalysts used, copper sulfide (CuxSv) is considered to be a cost-effective and durable co-catalyst for photocatalytic applications. It is a p-type semiconductor with a narrow band gap (Eg = 1.2-2.0 eV) that could be a highly efficient and stable visible light photocatalyst for wastewater treatment [15-19]. In this study, copper sulfide was selected to be coupled to the CdS and ZnS nanoparticles due to its interesting optical, electrical and photocatalytic properties and also because it is available at low cost [16,20]. The combination of CuS with CdS and ZnS could improve on the photocatalytic activity of CdS and ZnS nanoparticles. due to these interesting properties [15-19].

In recent years, many research efforts have been devoted to exploiting new synthestic strategies for these nanomaterials and studying the photocatalytic properties of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites. There are several reports on the preparation of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites [13,14,21,22]. These methods, however use precursors and/or organic solvents that are sometimes toxic and necessitating long reaction times [21,22]. It is therefore crucial to develop new, low cost, easy-to-manage and environmentally friendly methods that do not use expensive, hazardous or toxic precursors or organic solvents, for the preparation of excellent CuS-loaded CdS and ZnS heterostructures with controlled compositions and interesting photocatalytic properties.

The use of metal complexes as single-source precursors (SSP) for the controlled production of metal sulphide nanoparticles has attracted much attention in recent years as the single source precursor method has been employed to preform metal-chalcogen (M–S) bonds, which reduce defects in the final material [23–25]. They are generally air-stable, easy to handle, and less toxic. This method is applicable to the large-scale synthesis of high-quality metal sulfide nanomaterials of various sizes and shapes at low temperatures [23–25]. In particular, thio-semicarbazone metal complexes have been recognised as excellent single-source precursors for the preparation of metal sulfide nanoparticles [16,22–27]. However, very little attention has been paid to their use as SSPs for the preparation of CdS and ZnS-based nanocomposites/heterostructures.

In this work, we have therefore developed an environmentallyfriendly approach using olive oil as a stabilising agent and metal complexes of thiosemicarbazones as single-source precursors, which offer significant advantages over previously reported approaches. We therefore report the synthesis of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites by the hot injection decomposition of copper(II), zinc(II) and cadmium(II) thiosemicarbazone complexes as novel single-source precursors. The structure of Cadmium thiosemicarbazone complex is reported. The assynthesized CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites, used as photocatalysts for the degradation of methylene blue (MB) dye under UV irradiation, have been investigated. The effects of the CuS on structural, morphological, optical and photocatalytic properties of CdS and ZnS nanostructures have also been reported.

2. Experimental

2.1. Chemicals

All the reagents used in this work (Thiosemicarbazide (99 %), p-

Inorganic Chemistry Communications 166 (2024) 112650

dimethylaminbenzaldehyde (99 %), Copper(II) chloride dihydrate (98 %), Zinc(II) chloride (97 %), cadmium chloride dihydrate (97 %), olive oil, ethanol (99,5%), methanol (99,5%), toluene (99,5%) and acetone (99,5%)) were obtained from commercial source and used without any further purification.

2.2. Instrumentation

Microanalysis was performed on a Perkin-Elmer automated analyzer, model 2400 series II CHNS/O. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum Two UATR FT-IR spectrophotometer directly on small samples of the compounds in the 500-4250 cm⁻¹ range. Thermogravimetric analysis was performed at 10 °C min⁻¹ heating rate, using a Perkin Elmer Pyris 6 TGA up to 600 °C in a closed perforated aluminium pan under N2 gas flow. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of the nanostructures were recorded at room temperature using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, equipped with nickel-filtered Cu K α radiation ($\lambda = 1.542$ Å) at 40 kV and 40 mA. TEM experiments were done using a JEOL 1400 TEM. The surface morphology and structure of nanoparticles and nanocomposites were determined using a Zeiss Sigma VP-03-67 field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM). Elemental compositions of samples were obtained using an EDX system equipped with an Oxford instrument X-max 50 EDX detector. Optical absorption measurements were carried out using an Ocean Optics FX-VIS-IRS-ES spectrophotometer at room temperature.

2.3. Synthesis of the TSC ligand (L)

The TSC ligand (L) was synthesised and characterised using the method reported elsewhere by our research group [28].

2.4. Preparation of the TSC complexes

2.4.1. Synthesis of the TSC complexes [Cu(L)Cl₂] and [Zn(L)Cl₂]

A hot EtOH solution (40 mL) of p-dimethylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone (L) ligand (1.5 g, 6 mmol) was added dropwise to a hot EtOH solution (20 mL) of CuCl₂·2H₂O (0.52 g, 3 mmol) (Scheme 1). The mixture was stirred and heated under reflux for 3 h at 80 °C [16,29]. The precipitate obtained was allowed to cool at room temperature and then separated by filtration, washed with ethanol, and then dried at room temperature to obtain copper(II) complex as a pale-yellow powder. Yield: 60 %. Melting point > 300 °C. Anal. Calc. For [Cu(L)Cl₂]: C, 33.67; H, 3.96; N 15.70. Found: C, 33.57; H, 4.15; N, 15.88. Significant IR bands (cm⁻¹): ν (NH₂): 3412–3241, ν (C=N): 1580, ν (N–N): 1178, ν (C=S): 810, (M–N): 592.

The same method was used for the synthesis of Zinc (II) using 0.42 g (3 mmol) of ZnCl₂ (Scheme 1). Zinc(II) Complex was obtained as a yellow crystal. Yield: 65 %. Melting point > 300 °C. Anal. Calc. for [Zn (L)Cl₂]: C, 33.50; H, 3.94; N 15.62. Found: C, 33.85; H, 4.21; N, 15.98. Significant IR bands (cm⁻¹): ν (NH₂): 3357–3221, ν (C=N): 1580, ν (N-N): 1157, ν (C = S): 817, (M–N): 586.

2.4.2. Synthesis of the Cd(II) complex [Cd(L)₂Cl₂]

A 25 mL EtOH solution of of p-dimethylaminobenzaldehyde



Scheme 1. Equation for the synthesis of the TSC complexes [Cu(L)Cl₂] and [Zn (L)Cl₂].

thiosemicarbazone (L) ligand (1.5 g, 6 mmol) was mixed with a 15 mL aqueous solution of CdCl₂·2H₂O (0.52 g, 3 mmol) [30]. The resulting mixture was stirred and heated under reflux for 3 h at 80 °C (Scheme 2). The yellow solution obtained was filtered and left at room temperature. After evaporation of the solvent, light yellow crystals were obtained and analysed by crystal X-ray diffraction. Yield: 56 %. Melting point > 300 °C. Anal. Calc. For [Cd(L)₂Cl₂]: C, 38.26; H, 4,49; N 17.90. Found: C, 38.28; H, 4.19; N, 17.54. Significant IR bands (cm⁻¹): ν (NH₂): 3418–3288, ν (C=N): 1593, ν (N – N): 1185, ν (C=S): 803.

2.5. Preparation of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites

6 mL of olive oil was heated at 250 °C under inert atmosphere (nitrogen) in three-neecked flask. 0.2 g of Cu (II) thiosemicarbazone and 0.2 g of Cd(II) complexes were dispersed in 6 mL of olive oil. The prepared precursor solution mixture was injected via a syringe into the hot reaction, which became dark brownish-yellow immediately. The reaction temperature drops by 25 °C then stabilized at 250 °C and after 1 h of stirring, the heating was stopped and MeOH solution was added to flocculate the CuS@CdS nanocomposites [26,31]. The dark brownishyellow precipitate was separated by centrifugation and then dispersed in hexane to obtain CuS@CdS nanocomposites.

The same reaction procedure was repeated to obtain the CuS@ZnS nanocomposites. In this case, the Cd(II) complex was replaced by Zn(II) complex (0.2 g). The brownish-white precipitate was separated by centrifugation and then dispersed in hexane to obtain CuS@ZnS nanocomposites capped with olive oil.

2.6. Evaluation of the photocatalytic activities

The photocatalytic activities of the as-prepared samples were evaluated in terms of the model reaction of degrading methylene blue (MB). A total of 10 mg of sample were dispersed in 50 mL (10 mg/L) of dye solution and stirred in the dark for 15 min. The mixture was then irradiated with ultraviolet (UV) light irradiation ($\lambda > 300$ nm) for 90 min and the photocatalytic degradation of the dye was evaluated using 3 mL of each mixed solution every 15 min. A UV–Vis-NIR spectrophotometer was used to evaluate the reaction progress by observing the absorbance maxima of the dyes [16].

2.7. Single crystal X-ray structure determination of [Cd(L)₂Cl₂] complex

Suitable crystals of $[Cd(L)_2Cl_2]$ complex were grown by slow evaporation of a dilute EtOH solution. A single crystal of $[Cd(L)_2Cl_2]$, measuring 0.81 x 0.61 x 0.52 mm³, was mounted on the goniometer head and data were collected on a Bruker APEXII QUAZAR CCD diffractometer IµS M₀-K α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å at a temperature of 296 K. The data were reduced and corrected for Lorentz polarisation effects and absorption by multi-scan method. Using Olex2 [32], the structure was solved with the SHELX XT [33] structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the SHELXL [33] refinement

package using least squares minimisation.

All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were included from calculated positions and refined riding on their respective carbon atoms with isotropic displacement parameters. The crystal structure of $C_{20}H_{28}CdCl_2N_8S_2$ (M = 627.93 g/mol) was solved in a monoclinic unit cell with a = 11.4321 (10) Å, b = 16.9932(14) Å, c = 14.3072(12) Å, beta = 96.770(2) °, in the centro symmetric space group P2₁/c. All crystal data are summarizing in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of precursors [Cu(L)Cl₂], [Zn(L)Cl₂], et [Cd (L)₂Cl₂]

All the complexes were found to be stable at room temperature, insoluble in water and other organic solvents, but soluble in DMSO. Analytical data of the complexes were found to be in good agreement with their formulation. Cd(II) complex is found to possess 1:2 metal: ligand stoichiometry while Cu(II) and Zn(II) complexes were found to possess 1:1 stoichiometry. The low molar conductance values indicate that all the complexes are non-electrolytes [29].

The IR spectrum of the ligand was compared with that of the metal complexes (Fig. S1). The strong band at 1586 cm⁻¹ attributed to the azomethine group ν (C=N) in the free ligand was shifted around 1580-1593 cm⁻¹ in the spectra of the Cu(II) and Zn(II) complexes and indicates the coordination of the ligand through the nitrogen atom of the imine group [29,34]. The band at 1171 cm⁻¹ attributed to the ν (N–N) group in the ligand, shifted to around 1157-1178 cm⁻¹ in the spectra of the Cu(II) and Zn(II) complexes, indicating the coordination of the nitrogen atom of the azide group of the ligand with the metal ion. This is confirmed by the appearance of two new bands at 586-592 cm⁻¹, attributed to the vibrational frequency of the (M-N) bond [29-35]. Similarly, the band at 803 cm⁻¹ in the ligand spectrum attributed to the vibrational frequency of the thione function ν (C=S) in the ligand shifted to around 770–817 cm^{-1} in the complex spectra. Thus, this indicates the involvement of the sulphur atom of the TSC ligand in the coordination with the metal ion [16,29-36].

The electronic spectra of ligand and metal complexes were taken in DMSO solvent between 200–800 nm. The electronic spectrum (Fig. S2) of the ligand shows two bands around 354 nm (28248 cm⁻¹) and 400 nm (25,000 cm⁻¹). The first one is attributed to the $n \rightarrow \pi^*$ transition of the azomethine group (–C=N) in the ligand. The band in the visible region could be due to possible thione-thiol tautomerism in the ligand [37]. The electronic spectra (Fig. S3) of the Zn(II) and Cd(II) complexes show bands around 392 nm (25510 cm⁻¹) and 394 nm (25381 cm⁻¹) respectively which can be attributed to ligand–metal charge transfer (LMCT), no d–d transition are expected for d¹⁰ Zn(II) and Cd(II) complexes [34]. In contrast, the Cu(II) complex shows a band around 423 nm (23640 cm⁻¹). This band can be attributed to a combination of charge transfer from the ligand to the metal and d-d transitions of square



Scheme 2. Equation for the synthesis of the TSC complex [Cd(L)2Cl2].

A.P. Yepseu et al.

planar geometry around Cu(II) [29]. In addition, the Cu(II) and Cd(II) complexes show the band (354 nm) characteristic of the $n \rightarrow \pi^*$ transition of the azomethine group.

3.2. Thermogravimetric analysis (TGA) of $[Cu(L)Cl_2]$, $[Zn(L)Cl_2]$ and $[Cd(L)_2Cl_2]$ complexes

Thermogravimetric analysis (TGA) is an appropriate method for the estimation of thermal stability as well as the confirmation of the structural composition of complexes under investigation. The ATG curves for [Cu(L)Cl₂], [Zn(L)Cl₂] and [Cd(L)₂Cl₂] complexes obtained at a heating rate of 10 °C/min under a N2 gas flow rate of 10 mL/min between 30 and 1000 °C under a nitrogen atmosphere are shown in Fig. 1. The thermal decomposition curve of the Cu(II) complex shows a decomposition step (Fig. 1(a)) which occurs in the temperature range 211-800 °C corresponding to the loss of two chloride ions and the organic fraction of the Cu(II) complex (Found: 68.60 %; Cal: 69.88 %). The final residue corresponds to the mixture of Copper sulphide and carbon (Found: 31.40 %; Calc: 30.12 %) [16]. The thermal decomposition curve of the Zn(II) complex also showed a decomposition step (Fig. 1(b)) in the temperature range 185 °C and 850 °C corresponding to the loss of two chloride ions and one molecule of ligand (L) (Found: 58.86 %; Calc: 59.60 %) leaving a final residue mixture of Zinc sulphide and carbon (Found: 41.14 %; Calc: 40.40 %). The ATG curve for the Cd(II) complex shows a decomposition step (Fig. 1(c)) between 203 and 975 °C corresponding to the loss of two chloride ions, one molecule of the ligand (L) and C4H14N4 organic moiety (Found: 65.20 %; Calc: 65.40 %). The final residue corresponds to the mixture of Cadmium sulphide and carbon (Found: 34.80 %; Calc: 34.60 %) [38,39]. These results show that complexes can be used as good single-source precursors for the preparation of metal sulphide (MS) nanomaterial's.

3.3. Crystal structure of cadmium semicarbazone ($C_{20}H_{28}CdCl_2N_8S_2$) complex

The crystallographic data for the [Cd(L)₂Cl₂] complex and the recording and refinement conditions are presented in Tables 1 and 2, which group together the interatomic distances and angles, and the crystal structure is shown in Fig. 2. The crystal structure of the Cd(II) p-dimethylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone complex C₂₀H₂₈CdCl₂N₈S₂, with molecular weight M = 627.93, belongs to the monoclinic, space group P21/c, a = 11.4321(10) Å, b = 16.9932(14) Å, c = 14.3072(12) Å, β = 96.770(2) ° and a number of units per cell Z = 4. The single crystal X-ray structure of the complex shows that the p-



Fig. 1. Thermogravimetric analysis (TGA) graph of (a) $[Cu(L)Cl_2]$, (b) $[Zn(L)Cl_2]$ and (c) $[Cd(L)_2Cl_2]$ complexes.

Inorganic Chemistry Communications 166 (2024) 112650

Table 1

Crystal data and structure refinement for C20H28CdCl2N8S2.

-	
CCDC number	2,207,511
Chemical formula	C20H28CdCl2N8S2
Molar mass (g/mol)	627.93
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/c
Temperature (K)	296K
Cell parameters	a = 11.4321(10) Å, b = 16.9932(14) Å, c = 14.3072 (12) Å
	$\alpha = 90^{\circ}, \beta = 96.770(2)^{\circ}, \gamma = 90^{\circ}$
Cell ratio	a/b = 0.673, b/c = 1.187, c/a = 1.251
V (Å ³)	2760.1(4)
Z	4
Wavelenght	$MoK\alpha(λ = 0.71073 Å)$
Calc density	1.511 g/cm ³
Crystal size (mm)	$0.10 \times 0.06 \times 0.04$
20 range for data Collection	1.794–33.853
Index range	-17 < h < 17, -26 < k < 26, -22 < l < 22
μ	1.160 mm ⁻¹
Reflection collected	46,101
Independent reflections	3378 [Rint = 0.0551, Rsigma = 0.0235]
Data/restraints/ parameters	3378/0/302
Goodness of fit on F ²	1.092
Final R-indices $[I > 2 \sigma(I)]$	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0762
R-indices (all data)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0842
Largest diff.peak/hole/ eÅ ⁻³	0.97 / -0.37

dimethylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone ligand acts in a monodentate fashion and it is coordinated to cadmium through the sulfur atom. The cadmium centre has a distorted tetrahedral coordination with a Cd-Cl distance of 2,4692(7) Å and 2.4401(7) Å and Cd-S distance of 2,5451(7) Å and 2,5187(8), and Cl1-Cd01-Cl00, Cl00-Cd01-S004, Cl00-Cd01-S005, Cl1-Cd01-S004 and Cl1-Cd01-S005 angles of 107.13 (3), 109.04(2), 119.13(3), 112.46(3), and 108.15(3), respectively, as certain bond angles around Cadmium (Cl1-Cd01-S005 and Cl00-Cd01-S004) are between 108.08° and 109.83° [39]. Note that the TSC ligand behaves as monodentate, stabilizing soft-to-soft Cd-S bonds, in good agreement with most of the structures reported for TSC-Cd species. The Cd-S bond distances of the thione function of the 2- (phenvl (pyridin-2-yl)methylene)hydrazine-1-carbothioamide ligand observed are slightly shorter than the values found in Cadmium(II) complexes reported in the literature with Cd-S distances between 2.596(3) Å and 2.601(3) Å). This observed difference could be attributed to the nature of the different sulphur donor groups in the ligands [30,40,41].

Fig. 3 shows the intramolecular hydrogen bonding (represented by red dots) in the molecule between two nitrogen (N) of HC=N-N and the hydrogen (H) of NH₂, for example N006......H00A...N008 and N007..... H00C...N009 forming a triangle, as shown in Fig. 3. The bond distances between N006 and H00A, H00A and N008, N007 and H00C, and H00C and N009 are 2.240 Å, 2.395 Å, 2.419 Å and 2.289 Å respectively. Intermolecular hydrogen bond interactions are observed in the complex with the chloride anion being the hydrogen bond to the adjacent sulphur atom of the next nearest molecule (Fig. 4). The configuration of this complex is stabilised by the presence of these hydrogen bonds [42]. The imine nitrogen (C=N) atoms are all acceptors for the intramolecular hydrogen bond. The intermolecular forces present in the compound are responsible for their arrangement, as shown in Fig. S4.

3.4. Structural characterization of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites

The structural properties and phase compositions of the synthesized CuS, CdS, ZnS, CuS@CdS and CuS@ZnS nanomaterals were analyzed by X–ray diffraction analysis and the results are shown in Figs. 5 and 6. The diffraction peaks of the synthesized CuS are indexed to into hexagonal

A.P. Yepseu et al.

Table 2

Selected bond length (A) and bond angles (°) of C20H28CdCl2N8S2.

Bond	Bond distances (A)	Atoms	Bond angles (°)	Atoms	Bond angles (°)
Cd01-Cl00	2,4692(7)	C100-Cd01-S004	109.04(2)	Cl1-Cd01-S004	112.46(3)
Cd01-Cl1	2.4401(7)	C100-Cd01-S005	119.13(3)	Cl1-Cd01-S005	108.15(3)
Cd01-S004	2,5451(7)	C11-Cd01-C100	107.13(3)	C00D-S004-Cd01	108.62(9)
Cd01-S005	2,5187(8)	S005-Cd01-S004	100.99(3)	C00M-S005-Cd01	109.05(10)



Fig. 2. Perspective view and atom numbering of the molecular structures of [Cd(L)₂Cl₂].



Fig. 3. Perspective view of the molecular structure of $[Cd(L)_2Cl_2]$ with intramolecular hydrogen bonds (represented by red dots). The distance is expressed in Å.



Fig. 4. Perspective view of the molecular structure of $[Cd(L)_2Cl_2]$ with intermolecular hydrogen bonds (represented by red dots) along the b and c axis.

covellite CuS phase (JCPDS No. 78–2121) and are in good agreement with the previous report by Deng *et al.* [11,43,44]. The XRD pattern of CdS exhibited several diffraction peaks at $2\theta = 24.92^{\circ}$, 26.66°, 28.32°, 36.82°, 43.90°, 48.11°, 52.10°, 53.07°, 67.16° and 78.34°, which corresponded to the (100), (002), (101), (102), (110) (103), (112), (203), (112), (204) planes of the hexagonal phase of CdS (JCPDS card no. 01–080-0006) [45]. The ZnS sample displays three broad diffraction peaks which correspond to the crystallographic planes (111), (220), and (311) of the cubic phase and are in agreement with the standard



Fig. 5. P-xrd patterns of cus, zns and cus@zns nanomaterials.



Fig. 6. P-xrd patterns of cus, cds and cus@cds nanomaterials.

pattern (JCPDS card no. 05–0566) [46,47]. For the CuS-CdS nanocomposites, the characterization by X-ray diffraction patterns demonstrates peaks of hexagonal phase of CuS and CdS in CuS@CdS nanocomposites, which are signed as "o" and "*" respectively. The existence of the two components implies that, the CuS@CdS have been successfully prepared by the hot injection method. Similar crystalline phases have been reported for metal sulphide nanocomposites obtained using other synthetic methods [44–47]. For the CuS@ZnS nanocomposites, the XRD pattern is composed of two sets of characteristic peaks, which are the cubic phase of ZnS (represented by one asterisk) and hexagonal CuS phase (signed as "o"). Therefore, we confirmed that we successfully synthesized the CuS@ZnS nanocomposites based on the XRD results.

EDX analysis was conducted to determine the elemental composition of the synthesized CuS, CdS, ZnS, CuS@CdS and CuS@ZnS and the results obtained are shown in Fig. S5 and Fig. 7. The EDX spectrum clearly showed that the CuS was composed of copper and sulfur atoms, CdS



Fig. 7. EDX spectra of (a) CuS@CdS and (b) CuS@ZnS nanocomposites.

composed of Cd and S and ZnS was made up of Zn and S atoms only with no other impurities. Furthermore, the EDX spectrum of CuS@CdS nanocomposites confirmed the existence of peaks corresponding to Cu, Cd and S atoms and the spectrum for CuS@ZnS nanocomposites show peaks corresponding to Cu, Zn and S thus confirming the existence of CuS in CdS and ZnS phases. Therefore, we confirm that we have successfully synthesized the CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites from EDX results. In order to investigate the elemental distribution of the asprepared nanomaterials, the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) elemental mappings of two typical nanocomposites CuS@CdS and CuS@ZnS were recorded (Fig. S6). The results show that S, Cu, Cd and Zn elements are homogeneously distributed, confirming the formation of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites.

3.5. Morphological characterization of CuS, CdS, ZnS nanoparticles and CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites

The morphology of the as-prepared CuS, CdS, ZnS nanocrystallites and CuS@CdS, CuS@ZnS nanocomposites were further examined by TEM and SEM and images are displayed in Figs. 8 and 9. Fig. 8(a), (b) and (c) show TEM images of CuS, CdS and ZnS nanoparticles, respectively. The CuS nanoparticles exhibit an agglomerated nanorod shapes with sizes of about 47 nm. CdS nanoparticles, on the other hand, show an agglomerated oval-shaped structures with sizes of about 22 nm. Similarly, agglomerated particles are observed in the case of ZnS nanoparticles. Fig. 8(d) and 8(e) show TEM images of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposite particles. Irregular hexagonal and ovalshaped CuS particles coated on CdS and ZnS nanoparticles with sizes of about 58 nm and 30 nm respectively were obtained, suggesting that CuS nanocomposites exist as CuS@CdS and CuS@ZnS. Fig. 9 (a'-b') shows SEM images of CuS, CdS, ZnS, CuS@CdS and CuS@ZnS nanomaterials obtained from the thermolysis of the respective precursor. The CuS and ZnS nanoparticles are spherical while, the CdS nanoparticles are agglomerated with a porous surface. After coupling CuS with CdS and ZnS, an agglomerated flower-like morphology was formed with a porous surface for CuS@CdS and CuS@ZnS. The results reveal that, the morphology of CdS and ZnS were affected after coupling with CuS. Morphology and surface state of the materials can play an important role in affecting the photocatalytic activity. Thus, the synthesized flower-like CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites with porous surface can be promising materials for photocatalytic activity. It is important to note that the presence of pores in the particles helps to increase the dispersion of light and enhance the photocatalytic activity, improving pollutant degradation [16,48].

3.6. Optical properties of CuS, CdS, ZnS nanoparticles and CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites

UV-Vis Absorption spectra with their corresponding tauc plots for CuS, CdS, ZnS, CuS@CdS and CuS@ZnS nanomaterials are presented in Figs. S6 and S7. The band gap energy of nanomaterials can be obtained from the x-axis intercept by extrapolation. From the graph, the energy band gap values for the CuS, CdS, ZnS, CuS@CdS and CuS@ZnS nanomaterials were determined to be 3.06 eV, 3.02 eV, 2.85 eV, 2.84 eV and 3.12 eV respectively. The CuS-CdS nanocomposites have a narrower band gap and an increased level of absorption in the visible-light region. The significant narrowing in band gap was observed due to the incorporation of CuS into CdS, indicating the strong interactions between CuS and CdS. However, the energy band gap of ZnS (2.85 eV) was increased after coupling CuS with ZnS to obtained CuS@ZnS (3.12 eV). This blue shift phenomenon occurred was a result of the quantum size effect changes of the electronic transition. Due to the decrease of the nanoparticle size, the energy band gap becomes wider, which leads to a shift of the optical absorption band to the short wavelength [48]. Therefore, we can confirm based on Fig. S7 that the formation of a type II heterojunction structure with CuS can be used to control the optical properties of CdS and ZnS. The results demonstrate that the combining CuS with single CdS and ZnS has an effect in their optical properties which probably lead to improve photocatalytic responses. The change in band gap energy after CuS coupling could be due to phase junction between

Inorganic Chemistry Communications 166 (2024) 112650





Fig. 8. TEM images of (a) CuS, (b) CdS, (c) ZnS, (d) CuS@CdS and (e) CuS@ZnS nanomaterials.



Fig. 9. SEM images of (a') CuS, (b') CdS, (c') ZnS, (d) CuS@CdS and (e') CuS@ZnS nanomaterials.

CuS with CdS and ZnS as reported in the literature [49]. The consistency of all the data obtained by XRD, EDX, elemental mapping, TEM and SEM confirmed the formation of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites, which could contribute to the modification of the band gap of the nanocomposites compared to pure CdS and ZnS [15,49]. However, the differences observed in the surface morphology, crystallinity and optical properties compared to results reported elsewhere [50,51], could be explained by the difference in synthetic approaches. The results also showed an improvement in surface morphology, crystallinity and optical properties compared to those obtained using other methods, demonstrating the advantage of the method described in this work [11,50–53].

3.7. Photocatalytic degradation studies of nanomaterials

Bandgap, shape, size and synthesis processes are the important

parameters which decide the properties of nanomaterials. The photocatalytic activity of the CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites was evaluated by the model reaction of degrading MB under UV irradiation. For comparison, photocatalytic tests using CuS, CdS and ZnS were also conducted under the same conditions. Before irradiation, the solution of MB was stirred evenly with a certain amount of the catalyst in the dark for 15 min to achieve the absorption-desorption equilibrium. The photocatalytic degradation of MB with CuS, CdS and ZnS, CuS@CdS and CuS@ZnS photocatalysts under UV light irradiation are shown in Fig. 10. The photocatalytic activity of CdS, CuS, CuS@CdS, ZnS and CuS@ZnS nanocomposites showed 35.1 %, 42.0 %, 54.0 %, 57.0 % and 65 % MB degradation, respectively (Fig. 10 and Table 3). The photodegradation rate of MB over the synthesized photocatalysts showed the following order: CuS@ZnS > ZnS > CuS@CdS > CuS > CdS. It can be observed that CuS@CdS and CuS@ZnS exhibited a higher activity for MB degradation compared to pure CuS, CdS and ZnS nanoparticles

A.P. Yepseu et al.



Fig. 10. Diagram of degradation efficiencies of MB dye at different irradiation times using CuS, CdS, ZnS, CuS@CdS and CuS@ZnS nanomaterials.

(Fig. 11). The higher performance of the nanocomposites photocatalysts can be attributed to the improved visual light response of the nanocomposites and its higher photon efficiency [54,55]. The photocatalytic activities of CuS@ZnS (65.0 %) showed better activity for MB degradation compared to CuS@CdS (57.0 %) under the same conditions. The reason for the enhancement of the photocatalytic degradation rate of MB with CuS@ZnS may be due to the better separation of charge carriers in the surface of the catalyst. Moreover, the availability of active sites on the surface of the CuS@ZnS nanocomposites is also increased and it consequently increases the degradation rate [56,57]. Furthermore, as indicated by the results, it is reasonable to deduce that CuS nanoparticles do form heterojunctions with CdS and ZnS, which also accelerates the photo-induced electron transport from CuS to CdS and from CuS to ZnS. As a result, the formation of the heterojunction enhanced the reduction of photogenerated electrons and holes recombination, so that the nanocomposite samples exhibit higher photocatalytic activities [58]. Moreover, the photocatalytic properties of CuS@ZnS and CuS@CdS nanocomposites obtained in this work present better result compared to those obtained using CdS and ZnS nanomaterials under similar irradiation [52,53,59].

4. Conclusion

In summary, CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites have been successfully prepared by the hot injection method using Copper(II), Zinc (II) and Cadmium(II) thiosemicarbazone complexes as single source precursors. This method led to the formation of heterojunctions between p-type CuS and n-type CdS and ZnS. X-ray diffraction analysis showed that a mixture of hexagonal phases dominated by CuS and CdS was observed in the CuS@CdS nanocomposites. In contrast, a mixture of hexagonal CuS and cubic ZnS phases was observed for CuS@ZnS. EDX analysis confirmed the presence of Cu, S, Cd and Zn elements within the CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites. TEM images show agglomerated CuS nanoparticles on the surfaces of CdS and ZnS nanoparticles. SEM images of CuS@CdS and CuS@ZnS nanocomposites showed Inorganic Chemistry Communications 166 (2024) 112650

agglomerated flower-like structures with porous surface. The investigation of photocatalytic activity of these nanomaterials on the photodegradation of MB indicated that the CuS@ZnS and CuS@CdS nanocomposites possessed a higher photocatalytic efficiency compared to pure CdS, CuS and ZnS. It is expected that this facile approach can be extended to prepare other metal sulphide nanocomposites with improved photocatalytic activity.

Author contributions

Conceptualization, L.D.N., F.C. and P.T.N.; methodology, A.P.Y and L.E.T.N.; formal analysis, G.A.T., N.P., P.B and S.M.; data curation, L.E. T.N and A.P.Y.; writing-original draft preparation, A.P.Y., L.E.T.N. and G.A.T.; writing-review and editing, L.D.N., N.P., F.C. and P.T.N.; funding acquisition, L.D.N., F.C. and P.T.N.; project management, P.T.N. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding

This work was partly funding under the 'Fond de modernisation et d'appui a la recherche' allocation to Higher Education University Teachers of Cameroon.

CRediT authorship contribution statement

Adrien P. Yepseu: Writing – original draft, Methodology, Investigation, Formal analysis. Line E.T. Ngoudjou: Writing – original draft, Formal analysis. Gervais A. Tigwere: Writing – original draft, Methodology, Formal analysis. Linda D. Nyamen: Writing – original draft, Data curation. Neerish Revaprasadu: Writing – review & editing, Validation, Supervision. Siphamandla Masikane: Methodology, Data curation. Pascal Boulet: Writing – original draft, Software, Methodology, Data curation. Franck Cleymand: Writing – review & editing,



Fig. 11. Histograms of degradation efficiencies of MB dye at different irradiation times using CuS, CdS, ZnS, CuS@CdS and CuS@ZnS nanomaterials.

Table 3

Degradation efficiencies of CuS, CdS, ZnS, CuS@CdS and CuS@ZnS nanomaterials.

Dye	Dye conc. (mg/L)	Catalyst quantity (mg/L)	Light source	Irradiation time (min)	Catalyst	Degradation efficiency (%)
Methylene blue	10	10	UV	90	CuS CdS ZnS CuS@CdS CuS@ZnS	42.0 35.1 57.0 54.0 65.0

9

Supervision, Conceptualization. Peter T. Ndifon: Writing - review & editing, Supervision, Funding acquisition, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgement

The authors are grateful for the mobility bursary to A.P.Y. by the University of Lorraine through Institute Jean Lamour (IJL) for travel to Lorrain France.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi. org/10.1016/j.inoche.2024.112650.

References

- [1] J. Khan, H. Ullah, M. Sajjad, A. Bahadar, Z. Bhatti, F. Soomro, F.H. Men
- M. Iqbal, F. Rehman, K.H. Thebo, Inorg. Chem. Commun. 130 (2021) 108751. [2] S. Hussain, Y. Li, K.H. Thebo, Z. Ali, M. Owais, S. Hussain, Mater. Chem. Phys. 267
- (2021) 124576.
- [3] Y. Lv, Front. Energy Res. 11 (2023) 2-20.
- [4] M. Iqbal, A. Ibrar, A. Ali, S. Hussain, S. Shad, S. Ullah, T. Alshahrani, J. Hakami, F. Khan, K.H. Thebo, Mol. Struct. 1267 (2022) 133598.
- [5] M.U.N. Khilji, N.A. Nahyoon, M. Mehdi, K.H. Thebo, N. Mahar, A.A. Memon, N. Memon, N. Hussain, Opt. Mater. 135 (2023) 113260.
- [6] H.Y. Chuang, D.H. Chen, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 9487-9495. [7] D.R.C. da Silva, S. Mapukata, S. Currie, A.A. Kitos, A.E. Lanterna, T. Nyokong, J. C. Scaiano, ACS Omega. 8 (2023) 21585–21593.
- [8] S. Shad, A. Ibrar, A. Bibi et al. Emergent Mater (2024) 1-7. https://doi.org/
- 10.1007/s42247-024-00627-y. [9] M. Sohail, S. Rauf, M. Irfan, A. Havat, M.M. Alghamdi, A.A. El-Zahhar, D. Ghernaout, Y. Al-Hadeethi, W. Lv, Nanoscale Adv. 6 (2024) 1286-1330.
- [10] X. Zheng, Y. Liu, Y. Yang, Y. Song, P. Deng, J. Li, W. Liu, Y. Shen, X. Tian, Renewables. 1 (2023) 39-56.
- [11] S. Harish, J. Archana, M. Navaneethan, S. Ponnusamy, A. Singh, V. Gupta, D.
- K. Aswal, H. Ikeda, Y. Hayakawa, RSC Adv. 7 (2017) 34366-34375 [12] L.F. Luo, Y. Wang, S. Huo, P. Lv, J. Fang, Y. Yang, B. Fei, Int. J. Hydrog. Energy. 44
- (2019) 30965-30973. [13] M.A. Pandit, S. Billakanti, K. Muralidharan, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2019) 2213-3437.
- [14] C. Liu, Y. Wang, D. Meng, X. Yu, Y. Wang, J. Liu, C. Lu, K. Xu, Mater. Lett. 122 (2014) 197-200.
- [15] X. Yang, G. Lu, B. Wang, T. Wang, Y. Wang, RSC Adv. 9 (2019) 25142-25150, https://doi.org/10.1039/C9RA04336E.
- [16] A.P. Yepseu, T. Girardet, L.D. Nyamen, S. Fleutot, K.I.Y. Ketchemen, F. Cleymand, P.T. Ndifon, Catalysts. 12 (2022) 2-20.
- [17] A.P. Yepseu, L. Isac, L.D. Nyamen, F. Cleymand, A. Duta, P.T. Ndifon, J. Nanomater. 2021 (2021) 2-9.
- [18] J. Theerthagiri, R.A. Senthil, A. Malathi, A. Selvi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, RSC Adv. 5 (2015) 52718-52725.
- [19] Q. Wang, G. Yun, Y. Bai, N. An, Y. Chen, R. Wang, Z. Lei, W. Shangguan, Int. J. Hydrog. Energy. 39 (2014) 13421–13428. [20] E. Hong, T. Choi, J.H. Kim, Korean J. Chem. Eng. 32 (2015) 424–428.

Inorganic Chemistry Communications 166 (2024) 112650

- [21] N.O. Boadi, S.A. Saah, J.A.M. Awudza, J. Chem. 2020 (2020) 2-7.
- [22] N. Mintcheva, G. Gicheva, M. Panayotova, W. Wunderlich, A.A. Kuchmizhak, S. A. Kulinich, Materials. 12 (2019) 2-10.
- [23] L.D. Nyamen, V.S.R.R. Pullabhotla, A.A. Nejo, P.T. Ndifon, J.H. Warner,
- N. Revaprasadu, Dalton Trans. 41 (2012) 8297-8302. K.K. Banger, J.A. Hollingsworth, J.D. Harris, J. Cowen, W.E. Buhro, A.F. Hepp, [24]
- Appl. Organomet. Chem. 16 (2002) 617-627. [25] G. Mondal, P. Bera, A. Santra, S. Jana, T.N. Mandal, A. Mondal, S.I. Seokcd,
- P. Beramethods, New J. Chem. 38 (2014) 4774-4782. [26] V. Perner, T. Rath, F. Pirolt, O. Glatter, K. Wewerka, I. Letofsky-Papst, P. Zach,
- M. Hobisch, B. Kunerte, G. Trimmel, New J. Chem. 43 (2019) 356-363. [27] A.P. Yepseu, T. Girardet, L.D. Nyamen, S. Fleutot, K.I.Y. Ketchemen, W.N. Kun,
- F. Cleymand, P.T. Ndifon, Hindawi J. Nanomat. 2024 (2024) 15.
- [28] L.E.T. Ngoudjou, A.P. Yepseu, A.G. Paboudam, A.L. Mbani, P. Boulet, F. Clemand, P.T. Ndifon, Mor. J. Chem. 11 (2023) 932–947. [29] Y. Yu, L.R. Lin, K.B. Yang, X. Zhong, R.B. Huang, L.S. Zheng, Talanta. 69 (2006)
- 103-106. [30] S.M. Soliman, R.A. Massoud, H.H. Al-Rasheed, A. El-Faham, Crystals. 11 (2021)
- 2_22 [31] K.I.Y. Ketchemen, S. Mlowe, L.D. Nyamen, P.T. Ndifon, N. Revaprasadu, Turk J
- Chem. 45 (2021) 400-409. [32] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, J. Appl.
- Cryst. 42 (2009) 339-341. [33] G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A 71 (2015) 3-8.
- [34] F. El-Saied, B. El-Aarag, T. Salem, G. Said, M.A.S. Khalifa, R.H. El-Seedi, Molecules. 24 (2019) 2-25.
- [35] M. Reddy, B. Prathima, M. Saraswathi, S. Babu, Y. Sarala, A. Reddy, J. Appl. Pharm. Sci. 6 (2016) 090–096. [36] S.K. Mathan, P.M. Kesavan, G.G.V. Kumar, M. Sankarganesh, G. Chakkaravarthi,
- G. Rajagopal, J. Rajesh, J. Mol. Struct. 1153 (2018) 1-11.
- [37] L. Antonov, W.M.F. Fabian, D. Nedeltcheva, F.S. Kamounah, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (2000) 1173-1179.
- A. Manohar, K. Ramalingam, K. Karpagavel, Int. J. Chemtech. Res. 6 (2014) [38] 2620-2627.
- [39] K. Alomar, A. Landreau, M. Kempf, M.A. Khan, M. Allain, G. Bouet, J. Inorg. Biochem. 104 (2010) 397-404.
- [40] M.A. Ali, A.H. Mirza, M. Nazimuddin, R. Ahmed, L.R. Gahan, P.V. Bernhardt, Polyhedron, 22 (2003) 1471-1479.
- T.V. Tikhonova, D.Y. Sorokina, W.R. Hagen, M.G. Khrenova, G. Muyzerd, T. [41] V. Rakitinae, I.G. Shabaling, A.A. Trofimovh, S.I. Tsallagova, V.O. Popova, Plant J. 117 (2020) 5280-5290.
- [42] D. Rogolino, A. Bacchi, L. De Luca, G. Rispoli, M. Sechi, A. Stevaert, M. Carcelli, J. Biol. Inorg. Chem. 20 (2015) 1109-1121.
- [43] X. Deng, C. Wang, H. Yang, M. Shao, S. Zhang, X. Wang, M. Ding, J. Huang, X. Xu, Scientific Rep. 117 (2020) 5280–5290.
- [44] C. Nethravathi, R.R. Nath, J.T. Rajamathi, M. Rajamathi, ACS Omega. 4 (2019) 4825-4831. [45] J.A. Nasir, M. Hafeez, M. Arshad, N.Z. Ali, I.F. Teixeira, I. McPherson, Z. Rehman,
- M.A. Khan, ChemSusChem. 11 (2018) 2587–2592.
 [46] N. Mintcheva, G. Gicheva, M. Panayotova, S.A. Kulinich, Materials. 13 (2020)
- 2-12.
- [47] L. Isac, L. Andronic, A. Enesca, A. Duta, J. Photochem. Photobiol. A. 252 (2013) 53-59.
- [48] M. Wu, Z. Wei, W. Zhao, X. Wang, J. Jiang, J. Nanomater. 2017 (2017) 2-9.
- [49] L. Luo, Y. Wang, S. Huo, P. Lv, J. Fang, Y. Yang, B. Fei, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 30965–30973.
- [50] M. Fatolah, G.R. Khayati, J. Sep. Sci. Technol 12 (2021) 71-80.
- [51] J. Yu, J. Zhang, S. Liu, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 13642–13648.
 [52] A. Malathi1, J. Madhavan, J. Nano Res 48 (2016) 49–61.
- S. Arjunan, H.P. Kavitha, S. Ponnusamy, N. Mani, Y. Hayakawa, J. Mater. Sci.: [53] Mater. Electron 27 (2016) 9022-9033.
- [54] K. Jagdeep, G. Aayush, O.P. Pandey, Sol Energy. 176 (2018) 678–687.
 [55] R.K. Santos, T.A. Martins, G.N. Silva, M.V.S. Conceição, I.C. Nogueira, E. Longo,
- G. Botelho, ACS Omega. 5 (2020) 21651–21661. [56] J. Varghese, J. Phys. Chem. Solids. 156 (2020) 2–51.
- R. Rameshbabu, P. Ravi, M. Sathish, Chem. Eng. J. 360 (2018) 1277-1286. [57]
- P. Raizada, A. Sudhaik, S. Patial, V. Hasija, A.A.P. Khan, P. Singh, S. Gautam, [58] M. Kaure, V.H. Nguyen, Arab. J. Chem. 13 (2020) 8424–8457.
- [59] M. Khodamorady, K. Bahrami, Sci. Rep. 13 (2023) 1-34.

ANNEXE 2 : Spectre RMN-¹H et RMN-¹³C des ligands thiosemicarbazones



Figure 86: Spectre RMN- 1 H du ligand L₁H



Figure 87: Spectre RMN-¹³C du ligand L₁H



Figure 88: Spectre RMN- 1 H du ligand L₂H.



Figure 89: Spectre RMN- 13 C du ligand L₂H.



Figure 90: Spectre RMN-¹H du ligand L₃H.



Figure 91: Spectre RMN- 13 C du ligand L₃H.

ANNEXE 3 : Spectres infrarouges et UV-visible des ligands thiosemicarbazones et des complexes.



Figure 92: Spectres infrarouges des complexes de Pb(II) et Cu(II) avec le ligand L₂H.



Figure 93: Spectres UV-visibles des complexes de Cu(II) avec les ligands L_1H et L_2H .



Figure 94: Spectres UV-visibles des complexes de Pb(II) avec les ligands L_1H et L_2H .



Figure 95: Spectres UV-visibles des complexes de $[Zn(L_3H)Cl_2]$, $[Cu(L_3H)Cl_2]$, $[Cd(L_3H)_2S_2]$ avec le ligand L_3H .

Atome 1	Atome 2	Distance (A°)	"C00G"	"C00H"	1.377(3)
"Cd01"	"Cl00"	2.4692(7)	"C00G"	"C00K"	1.390(4)
"Cd01"	"Cl1"	2.4401(7)	"C00H"	"H00H"	0.9300
"Cd01"	"S004"	2.5451(7)	"C00I"	"C00J"	1.390(4)
"Cd01"	"S005"	2.5187(8)	"C00I"	"C00L"	1.451(3)
"S004"	"C00D"	1.711(2)	"C00I"	"C00Q"	1.390(4)
"S005"	"C00M"	1.713(3)	"C00J"	"H00J"	0.9300
"N006"	"N008"	1.390(3)	"C00J"	"C00P"	1.379(4)
"N006"	"C00L"	1.270(3)	"C00K"	"C00N"	1.405(4)
"N007"	"H007"	0.8600	"C00L"	"H00L"	0.9300
"N007"	"N009"	1.390(3)	"C00N"	"H00N"	0.9300
"N007"	"C00M"	1.333(3)	"C00N"	"C00O"	1.378(4)
"N008"	"H008"	0.8600	"C00O"	"H00O"	0.9300
"N008"	"C00D"	1.327(3)	"C00P"	"H00P"	0.9300
"N009"	"C00F"	1.276(3)	"C00P"	"C00R"	1.402(4)
"N00A"	"C00K"	1.406(3)	"C00Q"	"H00Q"	0.9300
"N00A"	"C00U"	1.447(4)	"C00Q"	"C00T"	1.376(4)
"N00A"	"C00V"	1.449(4)	"C00R"	"N00S"	1.385(4)
"N00B"	"H00A"	0.8600	"C00R"	"C00T"	1.384(5)
"N00B"	"H00B"	0.8600	"N00S"	"C00W"	1.426(6)
"N00B"	"C00D"	1.312(3)	"N00S"	"C"	1.459(6)
"N00C"	"H00C"	0.8600	"C00T"	"H00T"	0.9300
"N00C"	"H00D"	0.8600	"C00U"	"H00E"	0.9600
"N00C"	"C00M"	1.319(4)	"C00U"	"H00I"	0.9600
"C00E"	"C00F"	1.454(3)	"C00U"	"H00K"	0.9600
"C00E"	"C00H"	1.386(4)	"C00V"	"H00M"	0.9600
"C00E"	"C00O"	1.394(4)	"C00V"	"H00R"	0.9600
"C00F"	"H00F"	0.9300	"C00V"	"H00S"	0.9600
"C00G"	"H00G"	0.9300	"C00W"	"H00U"	0.9600

Tableau XXVI : Distance (A°) de liaison du complexe de $[Cd(L_3H)_2Cl_2]$

Atomes 1.2	$d 1 2 [\mathring{A}]$	() de naison du complexe de [Co	d 1 2 [Å]
C 101 C100	u 1,2 [A]	C001 C001	u 1,2 [A]
	2.4092(7)		1.390(4)
Cd01—Cl1	2.4401(7)	C001—C00L	1.451(3)
Cd01—S004	2.5451(7)	C00I—C00Q	1.390(4)
Cd01—S005	2.5187(8)	C00J—H00J	0.9300
S004—C00D	1.711(2)	C00J—C00P	1.379(4)
S005—C00M	1.713(3)	C00K—C00N	1.405(4)
N006—N008	1.390(3)	C00L—H00L	0.9300
N006—C00L	1.270(3)	C00N—H00N	0.9300
N007—H007	0.8600	C00N—C00O	1.378(4)
N007—N009	1.390(3)	С000—Н00О	0.9300
N007—C00M	1.333(3)	С00Р—Н00Р	0.9300
N008—H008	0.8600	C00P—C00R	1.402(4)
N008—C00D	1.327(3)	C00Q—H00Q	0.9300
N009—C00F	1.276(3)	C00Q—C00T	1.376(4)
N00A—C00K	1.406(3)	C00R—N00S	1.385(4)
N00A—C00U	1.447(4)	C00R—C00T	1.384(5)
N00A—C00V	1.449(4)	N00S—C00W	1.426(6)
N00B—H00A	0.8600	N00S—C	1.459(6)
N00B—H00B	0.8600	С00Т—Н00Т	0.9300
N00B—C00D	1.312(3)	C00U—H00E	0.9600
N00C—H00C	0.8600	C00U—H00I	0.9600
N00C—H00D	0.8600	С00U—Н00К	0.9600
N00C—C00M	1.319(4)	C00V—H00M	0.9600
C00E—C00F	1.454(3)	C00V—H00R	0.9600
C00E—C00H C00E—C00O C00F—H00F C00G—H00G C00G—C00H	1.386(4) 1.394(4) 0.9300 0.9300 1.377(3)	C00V—H00S C00W—H00U C00W—H00V C00W—H00W C—HA	0.9600 0.9600 0.9600 0.9600 0.9600

Tableau XXVII : Angle (°) de liaison du complexe de [Cd(L₃H)₂Cl₂]

C00G—C00K	1.390(4)	C—HB	0.9600
С00Н—Н00Н	0.9300	C—HC	0.9600

Tableau XXVIII : Angle (°) de liaison du complexe de $[Cd(L_3H)_2Cl_2]$

Atomes 1,2,3	Angles 1,2,3 [°]	Atomes 1,2,3	Angles 1,2,3 [°]
C100-Cd01-S004	109.04(2)	N006-C00L-H00L	118.800
C100-Cd01-S005	119.13(3)	C00I—C00L—H00L	118.800
Cl1—Cd01—Cl00	107.13(3)	N007—C00M—S005	116.2(2)
Cl1—Cd01—S004	112.46(3)	N00C—C00M—S005	125.5(2)
Cl1—Cd01—S005	108.15(3)	N00C—C00M—N007	118.3(2)
S005—Cd01—S004	100.99(3)	C00K—C00N—H00N	119.200
C00D—S004—Cd01	108.62(9)	C000—C00N—C00K	121.7(3)
C00M—S005—Cd01	109.05(10)	C000—C00N—H00N	119.200
C00L-N006-N008	116.2(2)	C00E—C00O—H00O	119.700
N009—N007—H007	120.300	C00N-C00O-C00E	120.6(2)
C00M—N007—H007	120.300	C00N-C00O-H00O	119.700
C00M—N007—N009	119.3(2)	C00J—C00P—H00P	119.200
N006—N008—H008	120.700	C00J—C00P—C00R	121.6(3)
C00D-N008-N006	118.6(2)	COOR—COOP—HOOP	119.200
C00D-N008-H008	120.700	C00I—C00Q—H00Q	119.100
C00F—N009—N007	114.8(2)	C00T—C00Q—C00I	121.8(3)
C00K—N00A—C00U	118.1(2)	C00T—C00Q—H00Q	119.100
C00K—N00A—C00V	118.8(3)	N00S—C00R—C00P	121.3(3)
C00U—N00A—C00V	113.2(3)	C00T—C00R—C00P	117.3(3)
H00A—N00B—H00B	120.000	C00T—C00R—N00S	121.3(3)
C00D—N00B—H00A	120.000	C00R—N00S—C00W	121.4(4)
C00D—N00B—H00B	120.000	C00R—N00S—C	119.7(4)
H00C-N00C-H00D	120.000	C00W—N00S—C	117.7(3)
C00M—N00C—H00C	120.000	C00Q—C00T—C00R	121.0(3)

C00M—N00C—H00D	120.000	C00Q-C00T-H00T	119.500
N008-C00D-S004	118.0(2)	C00R—C00T—H00T	119.500
N00B-C00D-S004	124.4(2)	N00A-C00U-H00E	109.500
N00B-C00D-N008	117.5(2)	N00A-C00U-H00I	109.500
C00H—C00E—C00F	119.1(2)	N00A—C00U—H00K	109.500
C00H—C00E—C00O	117.7(2)	H00E—C00U—H00I	109.500
C000—C00E—C00F	123.2(2)	H00E—C00U—H00K	109.500
N009-C00F-C00E	122.3(3)	H00I—C00U—H00K	109.500
N009—C00F—H00F	118.800	N00A—C00V—H00M	109.500
C00E—C00F—H00F	118.800	N00A—C00V—H00R	109.500
C00H—C00G—H00G	119.500	N00A-C00V-H00S	109.500
C00H—C00G—C00K	120.9(2)	H00M—C00V—H00R	109.500
C00K—C00G—H00G	119.500	H00M—C00V—H00S	109.500
С00Е—С00Н—Н00Н	119.000	H00R—C00V—H00S	109.500
C00G—C00H—C00E	122.0(2)	N00S—C00W—H00U	109.500
C00G—C00H—H00H	119.000	N00S—C00W—H00V	109.500
C00J—C00I—C00L	123.1(2)	N00S—C00W—H00W	109.500
C00J—C00I—C00Q	117.6(2)	H00U—C00W—H00V	109.500
C00Q—C00I—C00L	119.3(3)	H00U—C00W—H00W	109.500
C00I—C00J—H00J	119.700	H00V—C00W—H00W	109.500
C00P—C00J—C00I	120.7(3)	N00S—C—HA	109.500
C00P—C00J—H00J	119.700	N00S—C—HB	109.500
C00G—C00K—N00A	121.3(2)	N00S—C—HC	109.500
C00G—C00K—C00N	117.1(2)	НА—С—НВ	109.500
C00N—C00K—N00A	121.4(2)	НА—С—НС	109.500
N006—C00L—C00I	122.4(3)	НВ—С—НС	109.500

Tableau XIX : Angle (°) de torsion de liaison du complexe de $[Cd(L_3H)_2Cl_2]$

Atomos 1 2 3 4	Angles de	Atomas 1 2 3 4	Angles de torsion
Atomes 1, 2, 3, 4	[°]	Atomes 1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4 [°]
Cd01—S004—C00D—N008	178.5(2)	C00J—C00P—C00R—N00S	-176.7(3)
Cd01—S004—C00D—N00B	-1.2(3)	C00J—C00P—C00R—C00T	0.3(5)
Cd01—S005—C00M—N007	166.6(2)	C00K—C00G—C00H—C00E	0.3(4)
Cd01—S005—C00M—N00C	-14.3(3)	C00K—C00N—C00O—C00E	-0.7(5)
N006—N008—C00D—S004	179.1(2)	C00L—N006—N008—C00D	-170.5(3)
N006—N008—C00D—N00B	-1.2(4)	C00L—C00I—C00J—C00P	179.7(3)
N007—N009—C00F—C00E	-179.4(2)	C00L—C00I—C00Q—C00T	-179.3(3)
N008—N006—C00L—C00I	-177.6(3)	C00M—N007—N009—C00F	-178.2(3)
N009—N007—C00M—S005	178.6(2)	C000—C00E—C00F—N009	-6.2(4)
N009—N007—C00M—N00C	-0.7(4)	C000—C00E—C00H—C00G	1.2(4)
N00A—C00K—C00N—C00O	-173.2(3)	C00P—C00R—N00S—C00W	-15.4(6)
C00F—C00E—C00H—C00G	-178.1(3)	C00P—C00R—N00S—C	177.5(4)
C00F—C00E—C00O—C00N	178.3(3)	C00P—C00R—C00T—C00Q	0.1(5)
C00G—C00K—C00N—C00O	2.1(4)	C00Q—C00I—C00J—C00P	-0.3(4)
C00H—C00E—C00F—N009	173.0(3)	C00Q—C00I—C00L—N006	-178.3(3)
C00H-C00E-C00O-C00N	-0.9(4)	N00S—C00R—C00T—C00Q	177.1(3)
C00H—C00G—C00K—N00A	173.5(3)	C00T—C00R—N00S—C00W	167.7(4)
C00H—C00G—C00K—C00N	-1.9(4)	C00T—C00R—N00S—C	0.6(6)
C00I—C00J—C00P—C00R	-0.2(5)	C00U—N00A—C00K—C00G	19.7(4)
C00I—C00Q—C00T—C00R	-0.6(5)	C00U—N00A—C00K—C00N	-165.1(3)
C00J—C00I—C00L—N006	1.7(5)	C00V—N00A—C00K—C00G	163.2(3)
C00J—C00I—C00Q—C00T	0.6(5)	C00V—N00A—C00K—C00N	-21.7(4)

ANNEXE 4 : Spectres SXDE, UV-visibles et courbes de tauc des nanoparticules de Cu_9S_5 obtenues à 190 °C et 230 °C.



Figure 96: Spectres SXDE des NPs de Cu₉S₅ préparées dans (a) OLA, (b) HDA et (c) DDA à 190 °C en utilisant le complexe [Cu(L₂H)₂]Cl₂.H₂O.


Figure 97: Spectres SXDE des NPs de Cu_9S_5 préparées des (a) OLA, (b) HDA et (c) DDA à 230 °C en utilisant le complexe [$Cu(L_2H)_2$] $Cl_2.H_2O$.



Figure 98: Spectres UV-visibles et tracés de Tauc des nanoparticules de Cu_9S_5 préparées dans OLA, HDA et DDA à 190 °C en utilisant le complexe [$Cu(L_2H)_2$] $Cl_2.H_2O$.





Figure 99: Spectres UV-visibles et tracés de Tauc des nanoparticules de Cu_9S_5 préparées dans OLA, HDA et DDA 0 190 °C en utilisant le complexe [$Cu(L_2H)_2$] $Cl_2.H_2O$.

Annexe 5 : Spectres UV-Visibles de la photodégradation du bleu de méthylène en utilisant les NPs de Cu_9S_5 synthétisées à 190 °C et 230 °C.



Figure 100: Spectres UV-visibles de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en utilisant les NPs de Cu_9S_5 synthétisées à 190 °C.



Figure 101: Spectres UV-visibles de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en utilisant les NPs de Cu_9S_5 synthétisées à 230 °C.

ANNEXE 6 : Spectres UV-visibles de photodégaradation du Bleu de méthylène en utisant les NPs de PbS.



Figure 102: Spectres UV-visibles de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en utilisant les NPs PbS dans OLA comme agent stabilisant.





Figure 103: Spectres UV-visibles de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en utilisant les NPs de PbS dans HDA comme agent stabilisant.

ANNEXE 7 : Spectres SXDE des nanoparticules de CuS et ZnS obtenues à 250 °C et spectres UV-visibles de photodégaradation du Bleu de méthylène en utilisant les nanocomposites de CuS-CdS et CuS-ZnS.



Figure 104: Spectres SXDE des nanoparticules de (a) CuS, (b) CdS et (c) ZnS.



Figure 105: Spectres SXDE des NPs de CuS, CdS, ZnS et des nanocomposites de CuS-ZnS et CuS-CdS.



Figure 106: Spectres UV-visibles de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en utilisant les NPs de CuS, CdS, ZnS et des nanocomposites CuS-CdS et CuS-ZnS.

ANNEXE 8 : Spectres UV-visibles de photodégaradation du Bleu de méthylène en utilisant les nanocomposites de Cu_xS/ZnO déposées à 300 °C et après le recuit à 400 °C.



Figure 107: Spectres UV-visibles de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation UV + Visible en utilisant les couches minces nanocomposites de Cu_xS-ZnO déposées à 300 °C et après recuit à 400 °C.