



REVUE ALGERIENNE DES SCIENCES

Section -A-

- *Sciences de la Nature et de la Vie*

- *Sciences techniques*

ISSN : 2661-7064

<http://univ-eltarf.dz/fr/>



Développement d'un photocatalyseur hybride novateur et son utilisation pour la dégradation de polluants organiques.

LOURGHI M¹, LAHMAR H², DOUAFAER S³, BOUGHRARA B⁴

- 1- Département de Chimie, Laboratoire LEND, Université Mohamed Seddik Benyahia, Jijel 18000, Algérie.
- 2- Département de Chimie, Laboratoire LEND, Université Mohamed Seddik Benyahia, Jijel 18000, Algérie.
- 3- Département des Études Fondamentales en Sciences et Technologies, Université Mohamed Seddik Benyahia, Jijel 18000, Algérie.
- 4- Materials Physico-chemistry Laboratory, Science and Technology Faculty, Chadli Bendjedid El Tarf University, P.B. 73, El Tarf 36000, Algeria

Email: lahmarhicham18@gmail.com

Orcid: [orcid.org/ 0000-0002-4338-9584](https://orcid.org/0000-0002-4338-9584)

Université : *Mohamed Seddik Benyahia, Jijel*

Reçu: 2025-07-03

Accepté: 2025-07-09

Publié: 2025-07-30

Résumé :

Mots-clés :

Co₃O₄/WO₃, Fast Green FCF, Photocatalyse solaire.

Email: H-Lahmar@univ-jijel.dz
orcid.org/0000-0002-4338-9584

Dans Ce travail, un nouveau système photocatalytique basé sur une hétérojonction p–n entre deux semi-conducteurs a été élaboré par des méthodes de synthèse simples et efficaces. Ce système a été conçu pour améliorer l'efficacité de la photodégradation d'un colorant synthétique résistant, le Fast Green FCF, considéré comme un polluant organique persistant difficile à éliminer par les procédés classiques. Les tests ont été réalisés sous irradiation solaire naturelle, montrant une dégradation quasi complète du colorant en 90 minutes dans des conditions optimales (T = 25 °C, pH ≈ 8, dose du catalyseur = 1 mg/mL). Les analyses structurales, optiques et électrochimiques ont confirmé les performances remarquables des matériaux, attribuées à une meilleure séparation des paires électron-trou et à un transfert de charge facilité à l'interface des composants. Ces résultats soulignent le potentiel de ce système comme solution durable et efficace pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants organiques, en exploitant l'énergie solaire comme source propre et renouvelable.

Introduction :

L'eau est une ressource vitale, mais elle est de plus en plus exposée à la pollution due aux activités humaines, notamment domestiques, agricoles et industrielles. Cette contamination soulève des préoccupations environnementales et sanitaires croissantes [1].

Parmi les polluants organiques persistants, les colorants synthétiques utilisés dans les aliments ou les textiles, comme le Fast Green FCF [2], posent problème. Bien que ce colorant soit peu toxique, une consommation excessive peut entraîner des effets indésirables, ce qui a conduit à son interdiction dans certaines régions comme l'Union européenne.

Les traitements conventionnels des eaux usées, basés sur des procédés physiques, chimiques ou biologiques, ne suffisent pas à éliminer efficacement ce type de composés. C'est pourquoi les technologies d'oxydation avancée (AOPs) ont été développées comme alternatives durables et performantes [3].

Parmi elles, la photocatalyse hétérogène utilisant des semi-conducteurs activés par la lumière solaire s'est imposée comme méthode prometteuse, capable de générer des paires électron-trou (e^-/h^+) qui dégradent les polluants organiques [4].

L'efficacité de cette méthode peut être grandement améliorée en formant une hétérojonction p-n entre deux semi-conducteurs. Ce couplage permet d'élargir la gamme d'absorption de la lumière, de faciliter la séparation des charges et de limiter leur recombinaison [5].

Dans ce contexte, ce travail vise à concevoir un nouveau système photocatalytique basé sur une hétérojonction, afin d'évaluer son efficacité dans la dégradation solaire du colorant Fast Green FCF, tout en étudiant ses propriétés structurales, optiques et électrochimiques.

Objectifs :

- Développer un nouveau système photocatalytique basé sur une hétérojonction p-n.
- Évaluer son efficacité dans la dégradation d'un colorant organique résistant sous lumière solaire.

I. Expérimentale :

II.1 Synthèse des matériaux :

Une hétérojonction de type p–n a été élaborée à partir de Co_3O_4 [2] et WO_3 .

Le Co_3O_4 a été synthétisé par la méthode sol-gel auto-combustion, impliquant le mélange de nitrates métalliques avec un acide servant de carburant, sous un pH ajusté à 3. Le gel obtenu a été chauffé jusqu'à auto-inflammation, produisant une poudre précurseur, ensuite calcinée à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures pour obtenir une phase cristalline stable.

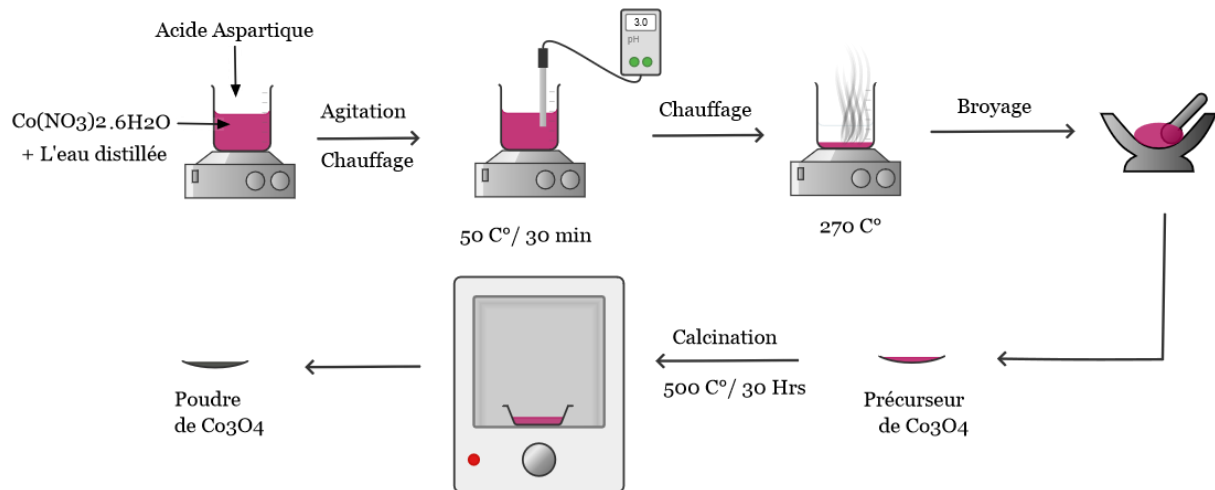


Fig. 01 : Le protocole expérimental pour l'élaboration de Co_3O_4 .

Le WO_3 a été préparé par voie hydrothermale. Une solution de tungstate de sodium acidifiée ($\text{pH} \approx 1$) a été traitée dans un autoclave à $180\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. Le précipité obtenu a été filtré, lavé, séché à $80\text{ }^\circ\text{C}$, puis calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

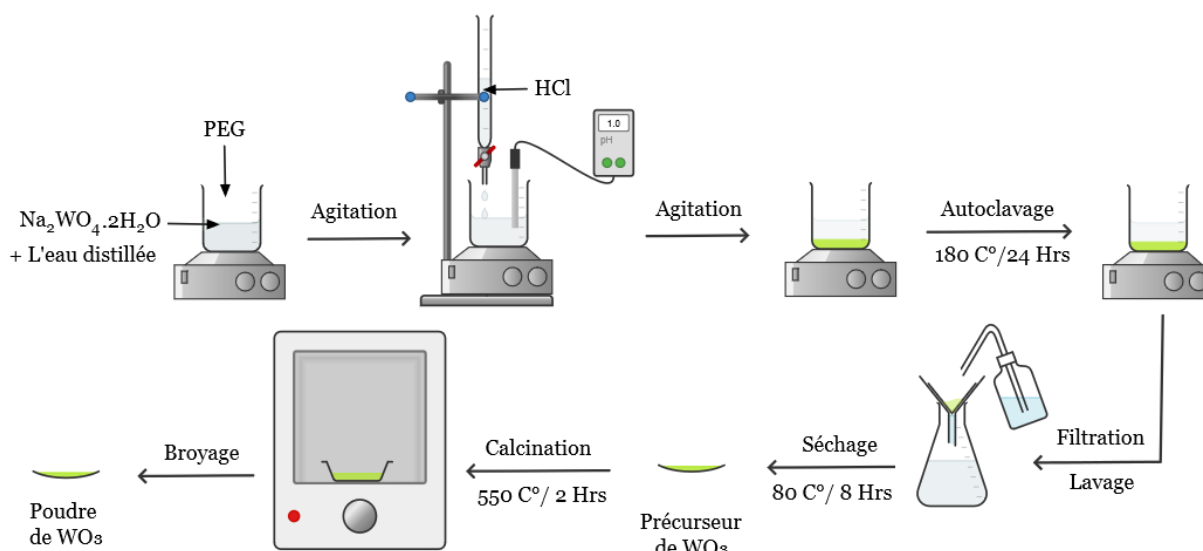


Fig. 02 : Le protocole expérimental pour l'élaboration de WO_3 .

Enfin, les deux poudres ont été mélangées dans un rapport massique de 1:1 par broyage manuel homogène afin de former le système composite $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$.

II.2 Techniques de caractérisations utilisées :

L'analyse DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance. Une source de cuivre émettant un rayonnement $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) ainsi qu'un détecteur LynxEye avec une ouverture de $0,5^\circ$ ont été utilisés. L'analyse a été effectuée avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps de comptage de 2 secondes par pas.

L'analyse UV-Visible a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à sphère d'intégration (Varian Cary 100 SCAN), en mode réflexion diffuse [6], dans une chambre dédiée. Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 800 nm à température ambiante sur des échantillons déposés sur un porte-échantillon spécifique.

Pour la caractérisation photoélectrochimique (PEC) [7], un potentiostat Solartron Analytical (modèle 1287A couplé au 1260) a été utilisé dans une configuration à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence SCE et une électrode auxiliaire en platine.

II.3 Expérience de dégradation photocatalytique :

Les expériences de dégradation photocatalytique ont été menées en plein air, au cours d'une journée ensoleillée du mois de juin, entre 10 h et 15 h.

Un mélange contenant 100 mg du photocatalyseur $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ a été dispersé dans 100 mL d'une solution aqueuse du colorant Fast Green FCF (20 mg /L), dans un photoréacteur en Pyrex de 500 mL. Le pH du milieu réactionnel a été ajusté à environ 8.

La suspension a été agitée à l'obscurité pendant 60 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption, puis exposée à la lumière. Des échantillons ont été prélevés toutes les 15 minutes, centrifugés à 6000 tr/min pendant 15 minutes, puis analysés.

L'absorbance des solutions a été mesurée à 630 nm (λ_{max}) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Shimadzu UV-1800). Le taux de dégradation (R%) du colorant a été calculé selon la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_{eq} - C_t}{C_{eq}} \times 100$$

C_{eq} et C_t sont respectivement la concentration à l'équilibre après adsorption dans l'obscurité et la concentration au temps (t).

II. Résultats Et Discussion:

III.1 Analyse structurale par DRX :

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés pour les échantillons de Co_3O_4 et WO_3 confirment la formation de phases cristallines bien définies.

Pour le Co_3O_4 , les pics observés à des angles 2θ caractéristiques (environ 31.3° , 36.8° , 44.8° , 59.3° et 65.2°) correspondent aux plans (220), (311), (400), (511) et (440), en accord avec la carte JCPDS n° 42-1467. Cela indique une structure cubique spinelle bien cristallisée.

Concernant le WO_3 , les pics situés vers 23.1° , 23.6° , 24.4° , 33.6° et 34.1° sont attribués aux plans (002), (020), (200), (112) et (202), typiques de la phase monoclinique du WO_3 , conforme à la carte JCPDS n° 43-1035.

L'absence de pics parasites ou secondaires suggère une bonne pureté des matériaux synthétisés.

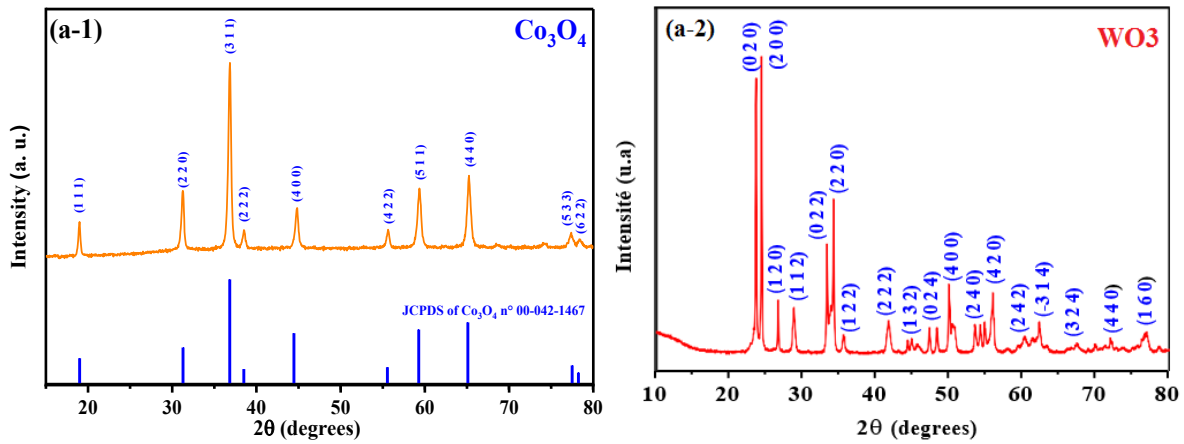


Fig. 03: Diffractogramme X de **(a-1)** Co_3O_4 , **(a-2)** WO_3 .

III.2 Réflectance diffuse :

La réflectance diffuse mesurée a été convertie en fonction de Kubelka-Munk $F(R)$, proportionnelle au coefficient d'absorption α , selon la relation :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Les longueurs d'onde d'absorption maximales ont été déterminées à partir de la courbe dérivée des spectres, donnant : 803 nm (Co_3O_4), 469nm (WO_3). L'énergie de bande interdite (E_g) a été calculée selon la formule :

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_0(\text{nm})}$$

Afin de déterminer le type de transition optique, la relation de Pankov a été utilisée :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

où $n = 2$ pour une transition directe autorisée et $n = 1/2$ pour une transition indirecte.

À partir des spectres UV-Visible, la réflectance diffuse a été convertie en fonction de Kubelka-Munk pour estimer l'énergie de gap E_g , obtenue par extrapolation de la portion linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$.

Les valeurs d' E_g déterminées sont : 1,56 eV pour Co_3O_4 , 2,66 eV pour WO_3 indiquant une transition optique directe pour les deux matériaux.

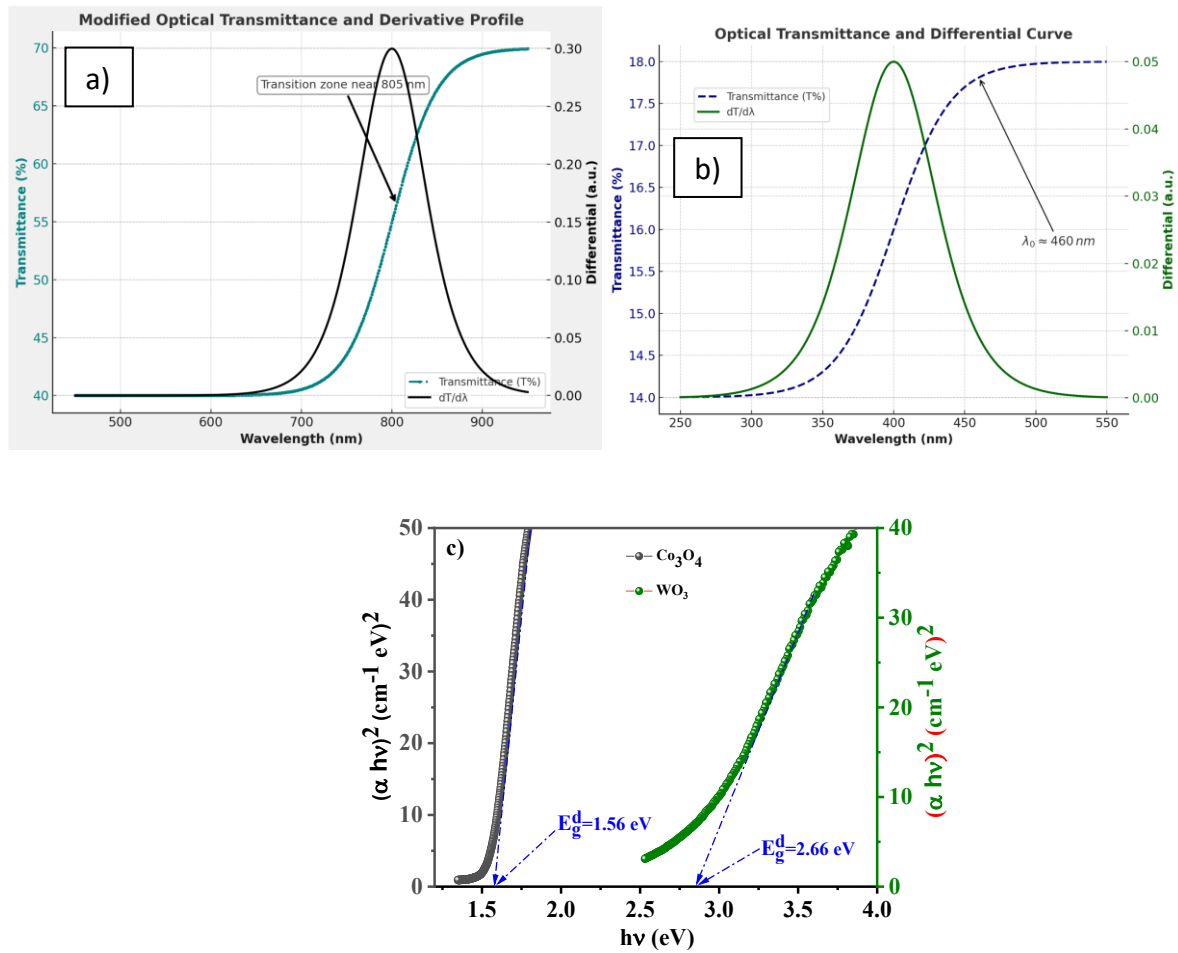


Fig. 04 : Variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante pour a) Co_3O_4 , b) WO_3 c) Transition optique directe.

III.3 Mesure de capacitances :

Les courbes de Mott-Schottky [8] ont permis d'identifier la nature des deux matériaux. Le Co_3O_4 présente une pente négative avec une valeur de $V_{fb} = 0,06 \text{ V}$ indiquant un comportement de type p, tandis que le WO_3 montre une pente positive avec une valeur de $V_{fb} = 0,47 \text{ V}$, caractéristique d'un semi-conducteur de type n. Cette différence confirme la possibilité de former une hétérojonction p-n favorable à la séparation des charges.

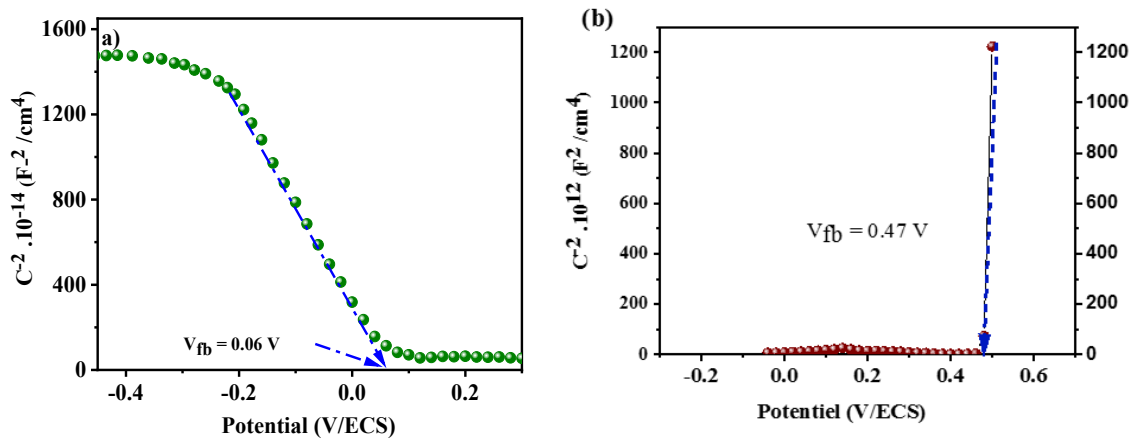


Fig. 05 : Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel de : a) Co_3O_4 , b) WO_3 .

III.4 la photocatalyse:

L'étude de la dégradation photocatalytique du colorant Fast Green FCF a montré une efficacité significative du système $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ sous irradiation solaire. Le suivi de l'absorbance à 630 nm a révélé une diminution progressive de la concentration du colorant au cours du temps.

Un taux de dégradation élevé a été atteint après 90 minutes, avec une élimination supérieure à 90 % du colorant dans des conditions optimales ($\text{pH} \approx 8$, concentration initiale = $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

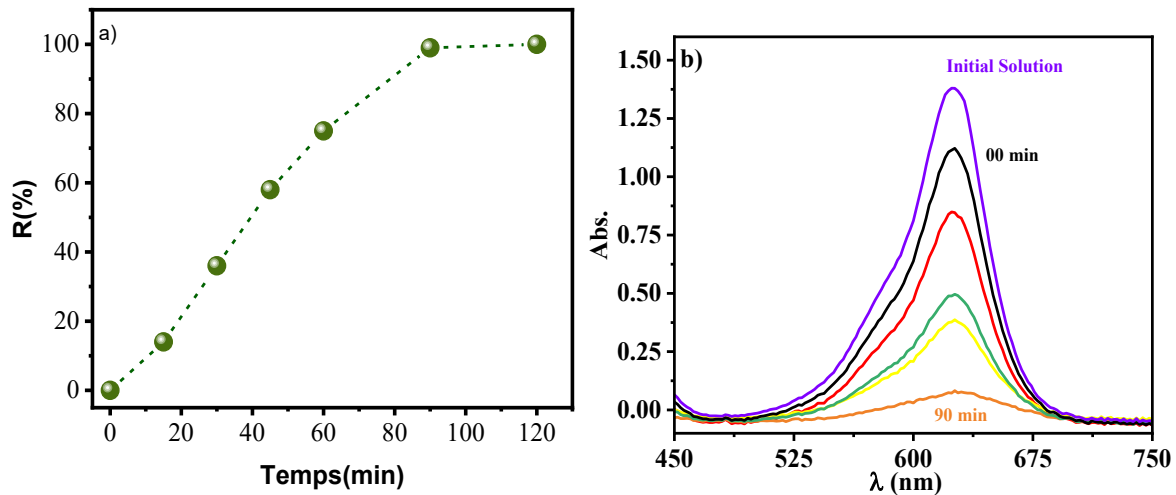


Fig. 06 : a) Taux de dégradation du FCF, b) spectre Uv vis de la photo-dégradation du FCF (20 mg /L) en présence de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ sous lumière solaire.

III. Conclusion :

Les résultats obtenus confirment l'efficacité des systèmes photocatalytiques basés sur des hétérojonctions de type p–n dans la dégradation de composés organiques sous lumière solaire. La combinaison judicieuse de matériaux actifs permet d'optimiser l'absorption dans le domaine visible et de favoriser la séparation des charges photogénérées, conduisant à une amélioration significative de l'activité photocatalytique.

Ce type d'approche présente un fort potentiel pour le traitement durable des eaux usées, en particulier dans le cadre de procédés écologiques utilisant une énergie propre et renouvelable. L'intégration de ces matériaux dans des dispositifs à grande échelle pourrait constituer une avancée prometteuse dans le domaine du traitement environnemental.

References:

- [1]. Madhav, S., Ahamad, A., Singh, A. K., Kushawaha, J., Chauhan, J. S., Sharma, S., & Singh, P. (2020). Water pollutants: sources and impact on the environment and human health. *Sensors in water pollutants monitoring: Role of material*, 43-62.
- [2]. Loughi, M., Lahmar, H., Rekhila, G., Bouatam, I., Trari, M., & Benamira, M. (2024). Fabrication of the new p-Co₃O₄/n-AgI hetero-junction and its solar photo-degradation of the fast green FCF. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 447, 115195.
- [3]. Priyadarshini, M., Das, I., Ghangrekar, M. M., & Blaney, L. (2022). Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *Journal of environmental management*, 316, 115295.
- [4]. Xie, L., Du, T., Wang, J., Ma, Y., Ni, Y., Liu, Z., ... & Wang, J. (2021). Recent advances on heterojunction-based photocatalysts for the degradation of persistent organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 426, 130617.
- [5]. Zhang, P., Wang, T., Chang, X., & Gong, J. (2016). Effective charge carrier utilization in photocatalytic conversions. *Accounts of chemical research*, 49(5), 911-921.
- [6]. Fan, Q., Pu, C., & Smotkin, E. S. (1996). In situ fourier transform infrared-diffuse reflection spectroscopy of direct methanol fuel cell anodes and cathodes. *Journal Of The Electrochemical Society*, 143(10), 3053.
- [7]. Govindaraju, G. V., Wheeler, G. P., Lee, D., & Choi, K. S. (2017). Methods for electrochemical synthesis and photoelectrochemical characterization for photoelectrodes. *Chemistry of Materials*, 29(1), 355-370.
- [8]. Gelderman, K., Lee, L., & Donne, S. W. (2007). Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. *Journal of chemical education*, 84(4), 685.