

Bases de la photocatalyse hétérogène

De la théorie aux applications environnementales

Jean-Marie Herrmann

Résumé Les mécanismes physico-chimiques fondamentaux de la photocatalyse sont l'absorption des photons UV, la génération de photo-électrons et de photo-trous, l'adsorption des réactifs, et la proportionnalité de la vitesse de réaction à la masse de catalyseur, au flux photonique et au taux de recouvrement des réactifs sur la surface. L'oxyde TiO_2 (anatase) reste le meilleur photocatalyseur et le seul apte à des applications environnementales. Lors du traitement de l'eau, les polluants inorganiques sont oxydés à leur degré maximal d'oxydation où ils deviennent des anions inoffensifs. Les polluants organiques (produits chimiques variés, pesticides, colorants, explosifs, solvants, carburants, médicaments...) sont totalement minéralisés en CO_2 et H_2O . La potabilisation de l'eau est obtenue par détoxification et par désinfection (dégradation des bactéries et virus). Le traitement de l'air se fait soit en intérieur – atmosphères confinées avec l'élimination de composés organiques volatils, gaz malodorants ou toxiques, bactéries... –, soit en extérieur par photocatalyse solaire – élimination des gaz émis principalement par l'industrie agroalimentaire, souvent très odoriférante (lagunes d'huileries d'olives, laiteries, fromageries, moutarderies, stockage des boues de papeterie).

Mots-clés Photocatalyse, mécanismes réactionnels, traitement de l'air, purification de l'eau, chimie verte.

Abstract From the bases of heterogeneous photocatalysis to its environmental applications

The fundamentals of photocatalysis are the absorption of UV-photons, the generation of photo-electrons and holes, the adsorption of the reactants, and the proportionality of the reaction rate to the mass of catalyst, the photon flux and the surface coverage of the reactants. TiO_2 (anatase) remains the best photocatalyst for environmental applications. For water treatment, inorganic pollutants are oxidized to their highest harmless oxidation degree. The organic pollutants (chemicals, pesticides, dyes, colorants, explosives, solvents...) are totally mineralized into CO_2 and H_2O . Water potabilization is obtained by detoxification and disinfection (degradation of bacteria and virus). Air treatment can be performed either in confined atmospheres with the elimination of volatile organic compounds, odors, toxic gases, bacteria..., or outside by solar photocatalysis with the elimination of odors emitted by food industries.

Keywords Photocatalysis, reaction mechanisms, air treatment, water purification, green chemistry.

La photocatalyse hétérogène est une science récente, où le qualificatif « hétérogène » signifie que le catalyseur est solide tandis que le milieu fluidique où il travaille peut être soit gazeux, soit liquide, voire aqueux. Historiquement, la photocatalyse est née en Europe vers 1960. Basée exclusivement sur ZnO en Angleterre et en Allemagne [1-2], la photocatalyse à base de TiO_2 est née à l'Institut de Recherches sur la Catalyse du CNRS (devenu IRCÉLYON en 2007) [3] où, sous l'impulsion du professeur S.J. Teichner, furent établis les mécanismes physico-chimiques fondamentaux : absorption des photons UV, génération de photo-électrons et photo-trous, adsorption des réactifs, proportionnalité de la vitesse de réaction à la masse de catalyseur, au flux photonique et au taux de recouvrement des réactifs sur la surface [4-5]. Comme elle opère autour de la température ambiante ($-40 < T < +80$ °C), elle présente un intérêt environnemental en liaison avec les principaux des douze principes de la chimie verte [6]. Également, l'abondance des sources de TiO_2 et son absence de toxicité en font un matériau inégalable de ce point de vue.

Principes fondamentaux de la photocatalyse [4-5]

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique, thermodynamiquement possible mais cinétiquement très lente, voire impossible, sans jamais être lui-même modifié. Un catalyseur solide est soumis à la règle en cinq étapes du génie chimique : 1) transfert des réactifs dans la phase fluide (liquide ou gazeuse) ; 2) adsorption des réactifs à la surface du catalyseur ; 3) réaction en phase adsorbée (à la surface du catalyseur) ; 4) désorption des produits finals ; 5) évacuation de ces produits.

La photocatalyse consiste à activer le solide, qui est le dioxyde de titane TiO_2 exclusivement sous sa forme anatase, avec de la lumière adaptée (donc des photons) et non plus par apport de chaleur (donc de phonons). L'activation photonique de ce semi-conducteur consiste à exciter un électron dit de la « bande de valence », et à le faire passer par effet quantique dans la « bande de conduction » de plus haute énergie à travers une « zone interdite », dite bande

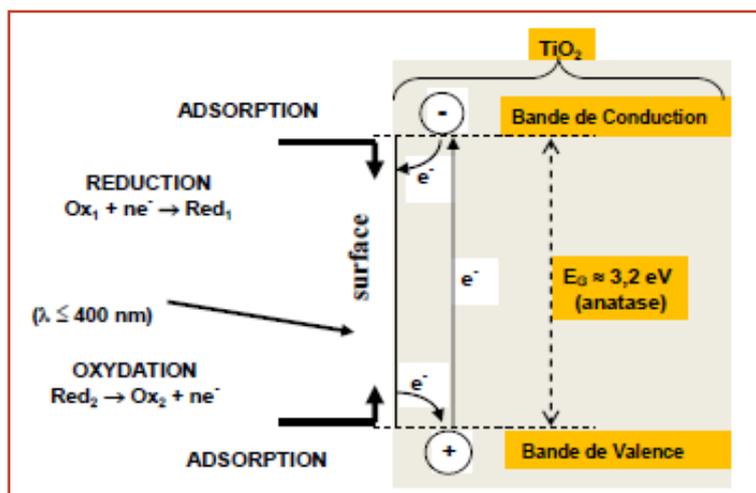


Figure 1 - Diagramme de bandes de TiO_2 excité à la longueur d'onde de $\lambda < 400 \text{ nm}$. Il est à noter que toutes les réactions redox photocatalytiques ont lieu en phase adsorbée à la surface du catalyseur.

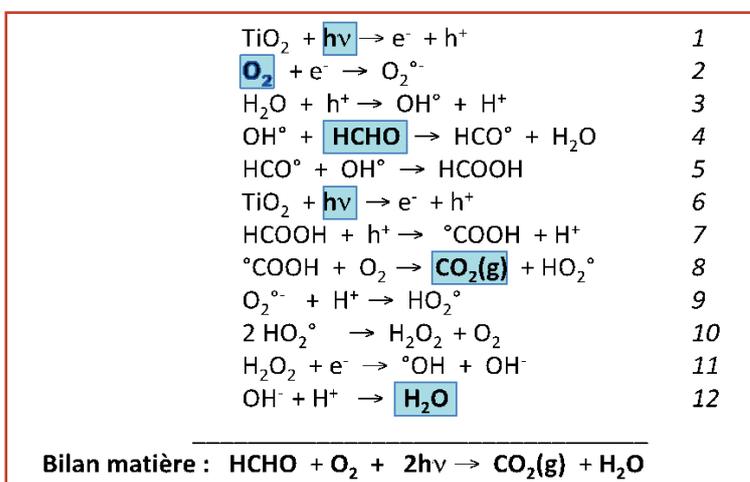
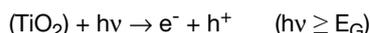


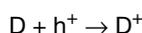
Figure 2 - Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du formaldéhyde HCHO en présence de TiO_2 .

Les points en exposant indiquent des radicaux libres qui, comme tous les autres intermédiaires réactionnels, moléculaires ou ioniques, sont consommés pour une équation bilan finale simple. Réactifs et produits finals sont indiqués par un carré bleu.

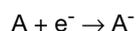
interdite, d'énergie E_G (« gap »). L'énergie photonique $h\nu$ doit être supérieure ou égale à E_G . Pour TiO_2 avec $E_G = 3,2 \text{ eV}$, on est contraint de faire absorber des photons dans le proche UV (UV-A). Le départ d'un électron de la bande de valence y crée un « trou » h^+ (« hole »), qui se comporte comme une véritable charge positive virtuelle par saut en sens inverse d'un électron, de trou en trou. Le solide est devenu photoconducteur (figure 1) :



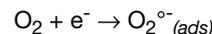
C'est le trou h^+ qui est réellement l'espèce oxydante fondamentale en photocatalyse. Un réactif D à caractère donneur se trouvant à la surface cède un électron au solide en comblant un trou h^+ :



À l'opposé, l'autre réactif A doit avoir un caractère accepteur d'électron :



Les réactifs ionosorbés A^- et D^+ réagissent ensuite dans des mécanismes réactionnels plus ou moins complexes. En général, à l'air ambiant, A est l'oxygène moléculaire O_2 :

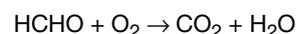


Il est important de remarquer aussi que, dans un tel système, le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\circ-}$ (ou sa forme acide HO_2°), qui sont formés à partir de l'espèce très réductrice e^- , peuvent être en fait oxydants, ou se dismuter en donnant le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , qui peut se comporter également en oxydant vis-à-vis de D. Ainsi, grâce à O_2 , les deux voies issues de e^- et h^+ conduisent à l'oxydation avec deux équivalents pour un seul photon.

Rappel des fondamentaux de la photocatalyse

Depuis les années 1990, la littérature en photocatalyse a connu un essor exponentiel, mais bon nombre d'articles, venant de différentes sous-disciplines, ignorent souvent les mécanismes réels de la catalyse hétérogène et encombrant la bibliographie. Nombre d'articles citent des résultats très exaltants sur des solides exotiques ou dopés, se révélant actifs même en lumière visible. En fait, leur choix favori de test catalytique est la décoloration d'un colorant, test qui peut être erroné dès l'origine : la décoloration n'est alors absolument pas photocatalytique mais photochimique ou photo-induite par absorption directe de la lumière (visible) par le colorant. Chaque étude devrait d'abord s'assurer que sans TiO_2 , le colorant ne se dégrade pas photochimiquement. Puis l'étude doit comporter la détermination 1) du nombre de rotations (en anglais « turn over number » ou TON), 2) de la fréquence de rotations (« turn over frequency » ou TOF en s^{-1}), 3) du rendement quantique (grandeur doublement cinétique, égale au rapport de la vitesse de réaction en molécules converties par seconde au flux photonique incident, en photons efficaces absorbés par seconde), et enfin 4) du bilan matière.

Pour illustrer ces exigences, voici détaillé sur la figure 2 un exemple de mécanisme réactionnel d'une réaction photocatalytique effective, l'oxydation du formaldéhyde HCHO, composé organique volatil (COV) le plus courant dans les atmosphères urbaines :



Cette réaction globale bimoléculaire, apparemment simple, se décompose en fait en douze étapes élémentaires, se déroulant toutes en phase adsorbée. Il est à noter (1) que les deux agents oxydants sont le trou h^+ et l'oxygène via la formation de $\text{O}_2^{\circ-}$ après capture de e^- , chaque photon absorbé produisant deux équivalents d'oxydation, (2) que l'eau est indispensable au mécanisme réactionnel pour la formation de radicaux craquants OH° et de protons, (3) que de nombreux intermédiaires réactionnels sont de nature radicalaire résultant des réactions de neutralisation des charges électriques photo-induites, et (4) que deux photons sont nécessaires pour dégrader une seule molécule HCHO en CO_2 (soit 4 équivalents), avec pour conséquence un rendement quantique théorique maximal égal à 50 %. En réalité, une partie des paires ($e^- - h^+$) se recombinaient avant de réagir, ce qui diminue d'autant le rendement. Les recherches actuelles portent justement sur une capture efficace de e^- et h^+ avant recombinaison.

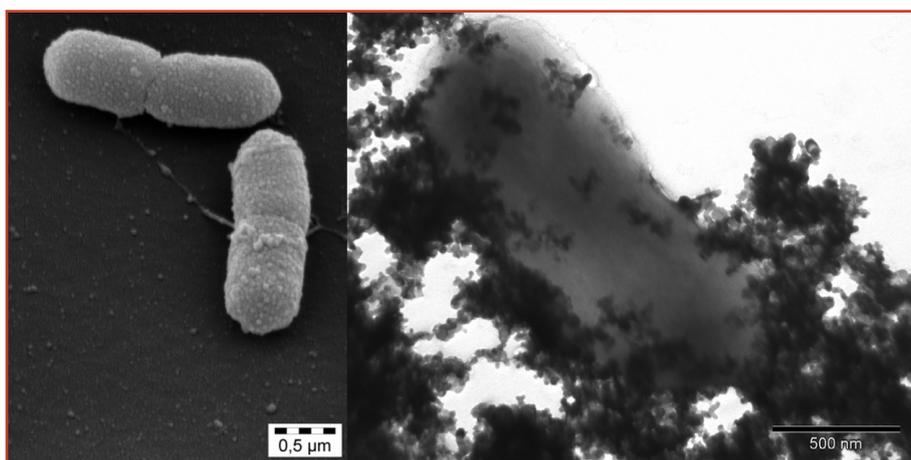


Figure 3 - Désinfection de l'eau contenant la bactérie *Escherichia coli*, représentée avant (à gauche) et pendant (à droite) la dégradation photocatalytique par TiO_2 en suspension aqueuse irradiée sous UV.

On notera que TiO_2 Degussa P-25 est constitué de particules nanométriques (32 nm), agglomérées en agrégats submicroniques fortement adhérents à la membrane externe du micro-organisme.

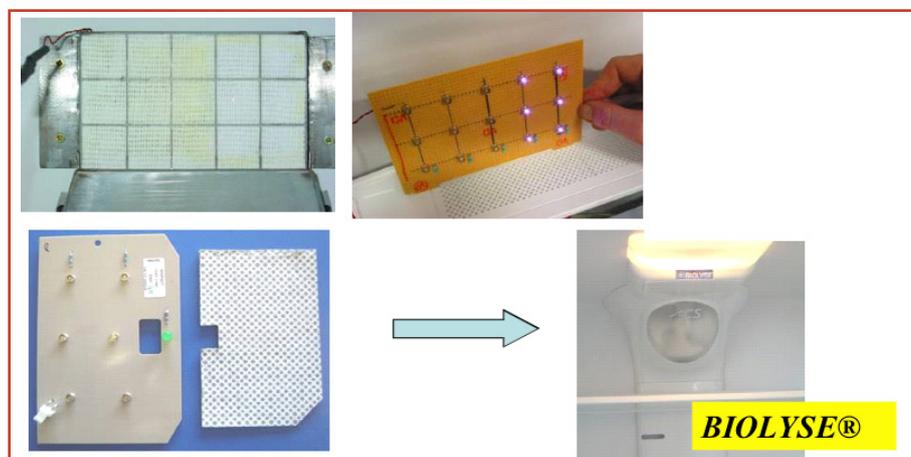
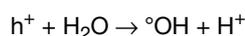
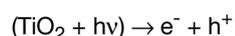


Figure 4 - Procédé Biolyse® d'élimination photocatalytique des odeurs dans un réfrigérateur domestique. En haut à gauche, filtre-papier Ahlstrom® exploratoire, supportant TiO_2 seul, partiellement illuminé par six LED UV sur quinze présentées en haut à droite. La partie illuminée est restée blanche (autonettoyante), l'autre reste polluée. En bas à gauche : papier-filtre rigide Ahlstrom® définitivement choisi, supportant TiO_2 associé à du charbon actif (pour absorber les pics de pollution) et introduit dans le système de circulation d'air du réfrigérateur. Aspect final du dispositif commercialisé en bas à droite [7-8].

Applications environnementales

L'oxyde TiO_2 (anatase) reste le meilleur photocatalyseur et le seul apte à des applications environnementales, grâce à la création d'espèces oxydantes craquantes et non sélectives, les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ (2^{e} agents les plus oxydants après le fluor) selon :



Lors du traitement de l'eau, les polluants inorganiques sont oxydés à leur degré maximal d'oxydation où ils deviennent des anions inoffensifs (même si à forte concentration, les nitrates – et sulfates et carbonates – sont souvent liés avec de la « pollution ») : les ions sulfure, sulfite, thiosulfate passent à l'état de sulfate, tolérable à l'état de traces ; les ions ammonium et nitrite sont oxydés en nitrate ; les ions

phosphite en phosphate et le cyanure en carbonate. Pour les polluants organiques dans l'eau (produits chimiques variés, tels que pesticides, explosifs, solvants, carburants, médicaments...), on obtient ainsi leur minéralisation totale en H_2O et CO_2 qui se désorbe spontanément. C'est le domaine principal de la décontamination photocatalytique de l'eau. Un autre exemple important, compatible avec la « chimie verte », est la totale dégradation des colorants dans l'eau, dont la moitié des colorants artificiels sont de la famille des azoïques, avec un ou plusieurs chaînons azoïques $-\text{N}=\text{N}-$. Ces molécules peuvent être non seulement décolorées et totalement minéralisées en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, mais de plus, tous les groupes azoïques $-\text{N}=\text{N}-$ sont transformés en azote gazeux avec une sélectivité de 100 % en N_2 . C'est le cas typique d'une réaction « environnementally friendly » en chimie verte [6].

La potabilisation de l'eau implique deux requis : la détoxification (décrite ci-dessus) et la désinfection. Cette dernière a été évaluée avec la dégradation photocatalytique, grâce aux radicaux oxydants, de bactéries telles que *Escherichia coli* ou *Streptococcus faecalis* (figure 3).

Le traitement de l'air intérieur en atmosphères confinées d'air concerne l'élimination, à l'aide de sources de lumière dans le proche UV, des COV, odeurs, gaz toxiques... dans des bureaux, ateliers, sous-marins, salles froides, salles blanches de micro-électronique ou d'hôpitaux, etc. Pour des raisons de génie des procédés, valables aussi pour le traitement d'eau, le photocatalyseur doit être déposé sur un support fixe et photorésistant, ce qui a été fait sur des papiers spéciaux de la firme Ahlstrom. L'élimination d'odeurs et de bactéries a été réalisée avec succès dans des réfrigérateurs domestiques, donnant lieu à un premier brevet en 2005 [7], suivi du lance-

ment d'une première série de 40 000 unités, puis d'une autre de 70 000 [8] (figure 4). Il est à noter avec amusement que le marketing a choisi unilatéralement le nom de Biolyse® alors que le système est purement physico-chimique, le seul aspect « bio » étant l'élimination de micro-organismes présents dans le courant d'air interne.

Le traitement de l'air extérieur fait appel à la photocatalyse solaire (baptisée hélio-photocatalyse par l'auteur) pour laquelle la lumière UV artificielle peut être avantageusement remplacée par la lumière UV-A solaire qui représente 3 à 5 % du spectre énergétique total du Soleil selon les latitudes et l'altitude. Il concerne l'élimination des odeurs émises principalement par l'industrie agroalimentaire, souvent très odoriférante. Le photocatalyseur TiO_2 est déposé sur un support fixe constitué de papiers spéciaux Ahlstrom®, formant des couvertures poreuses disposées au-dessus des bassins ou lagunes de traitement biologique des eaux usées (figure 5). Pendant que le traitement biologique purifie l'eau des



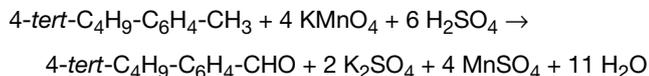
Figure 5 - Pose d'une bâche de papier Ahlstrom® avec dépôt de TiO_2 associé à du charbon actif, tendue au-dessus du bassin biologique d'une moutarderie de Bourgogne pour l'élimination photocatalytique solaire des odeurs émises par le traitement biologique. À gauche : bassin et cadre de support. À droite : bassin recouvert de la bâche.

lagunes et bassins fortement pollués, la photocatalyse en période diurne élimine les odeurs dégagées. Pour des raisons d'alternance entre le jour et la nuit, le photocatalyseur TiO_2 est associé à du charbon actif. La nuit, c'est le charbon actif, co-déposé et associé à TiO_2 , qui prend le relais en captant les odeurs par adsorption avant de les transférer le jour suivant à TiO_2 sous l'action d'un fort gradient de concentration entre les deux composés solides associés.

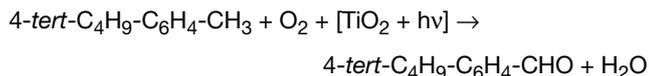
Ce système a été appliqué avec succès à des bassins d'industries alimentaires (lagunes d'huileries d'olives, laiteries, fromageries, moutarderie (figure 5), ainsi qu'au stockage des boues de papeterie. Ce procédé permet de réduire les plaintes récurrentes du voisinage.

Photocatalyse et chimie fine (chimie verte) [5]

Ce domaine particulier de la photocatalyse est fort peu étudié actuellement. Il concerne des réactions d'oxydation ménagée en phase organique pure anhydre pour éviter la formation des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ craquants non sélectifs au profit de l'espèce atomique sélective O^* [5]. Par exemple, dans l'industrie des parfums, l'intermédiaire de synthèse 4-tert-butylbenzaldéhyde est préparé selon la réaction redox :



Par contraste, la même oxydation sélective est obtenue par photocatalyse anhydre selon la réaction :



Cette réaction est typique de la chimie verte avec une sélectivité de 100 %, l'emploi d'un réactif gratuit (l'oxygène de l'air) et d'un catalyseur bon marché et recyclable, l'absence de solvant et de sous-produits inorganiques finals, l'usage de conditions douces (température ambiante, absence du milieu acide fort concentré qu'il faudrait ensuite neutraliser), et enfin une grande sécurité de procédé avec arrêt immédiat de la réaction dès l'arrêt de l'irradiation UV.

Cet ensemble de propriétés est en parfait accord avec les principes de la chimie verte.

Ainsi, en cette Année internationale de la lumière, la photocatalyse hétérogène se révèle comme une science au carrefour de la physique et de la chimie [9], puisant son mode d'activation dans l'usage de photons efficaces avec de multiples applications environnementales.

Références

- [1] Romero-Rossi F., Stone F.S., The reactions of oxygen at dark and irradiated zinc oxide surface, *Actes 2 Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960, Tome II*, p. 1481.
- [2] Doerfler W., Hauffe K., Heterogeneous photocatalysis II: the mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces, *J. Catal.*, **1964**, 3, p. 156.
- [3] Formenti M., Juillet F., Teichner S.J., Photo-oxydation ménagée des paraffines et oléfines sur anatase à température ambiante, *C.R. Acad. Sci.*, **1970**, 270, p. 138.
- [4] Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, **2005**, 34, p. 49.
- [5] Herrmann J.M., Génie photocatalytique, in *Génie des Procédés durables : du Concept à la Concrétisation industrielle*, Poux M., Gourdon C., Cagnet P. (eds), Dunod, **2010**, Chap. 12, p. 335.
- [6] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**, p. 30.
- [7] Guillard C., Herrmann J.M., Chevrier J.P., Bertrand C., Philibert E., Dispositif de traitement des odeurs notamment dans les réfrigérateurs, Brevet français n° 0403448, 1^{er} avril **2004**, suivi du lancement d'une première série de 40 000 unités.
- [8] Guillard C., Herrmann J.M., Chevrier J.P., Bertrand C., Philibert E., Air flow treatment device, in particular for a refrigerator, Brevet international n° WO2005/097302 A1, 20 oct. **2005**, suivi du lancement d'une deuxième série de 70 000 unités.
- [9] Herrmann J.M., True heterogeneous photocatalysis (invited paper), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Springer, **2012**, 19, p. 3655.



Jean-Marie Herrmann

est directeur de recherche émérite au CNRS, IRCELYON, UMR 5256 CNRS/Université Lyon 1*.

* IRCELYON, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex.
Courriel : jean-marie.herrmann@ircelyon.univ-lyon1.fr