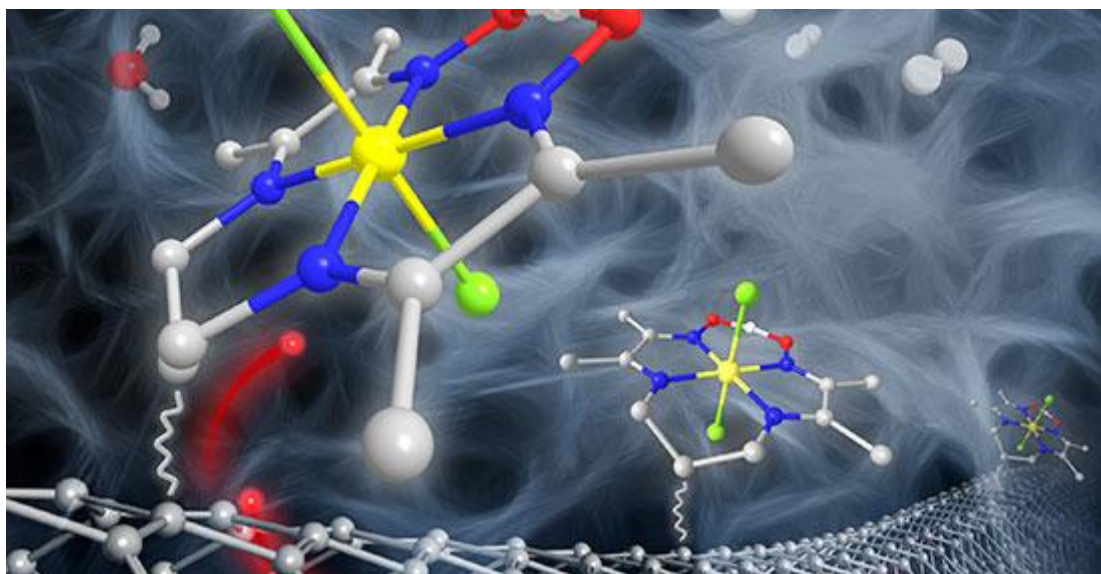




Faculté : Des Sciences Exactes et Informatique

Département : de Chimie



## **Cours de catalyse et applications**

**Responsable : LAHMAR Hicham, Docteur de l'université des  
Sciences et de la Technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B.**

H\_Lahmar@univ-jijel.dz

**Date de création du document 2016-2017**

Ce polycopié est une synthèse tirée de différents ouvrages en relation avec le thème.

Il présente conformément au programme officiel, des définitions et des rappels sur la **catalyse et ses applications en chimie des matériaux**. Il s'intéresse par la suite aux techniques de caractérisations des catalyseurs, commençant par leurs classements, en traitant leurs types, leurs usages pour la protection de l'environnement sans insister trop sur le détail des calculs en se limitant à l'essentiel. Et terminant par des références appropriées.

En trois chapitres j'ai essayé l'élaboration de ce document, de développer les aspects en relation avec le profil des étudiants de master chimie des matériaux.

**Chapitre 1 : Généralités Sur La Catalyse**

**Chapitre 2 : Propriétés Et caractérisation Des Catalyseurs**

**Chapitre 3 : Applications : Electro-catalyse, Réactions Photo-catalytiques**

**Contenu de l'enseignement /semaine:**

**Cours: 1.5h**

**TD : 1.5 h**

**TP : 2 h**

Ce cours est le fruit d'une grande partie de mes travaux de recherche qui sera amélioré chaque année et poursuivi prochainement par la version Travaux pratiques et dirigés, dans laquelle des exercices, des TP, des méthodes explicatives et complémentaires à ce cours seront proposés.

Enfin, mes hommages à tous ceux qui ont contribué indirectement à la réalisation de ce cours (auteurs des différents ouvrages) sans oublier ceux qui me feront le plaisir de consulter ce document et de l'enrichir.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION	05
--------------	----

## Chapitre I : Généralités Sur La Catalyse

I-1 GENERALITES	07
I-2 NOTION DE CATALYSEURS	07
I-3 CLASSIFICATION DES REACTIONS CATALYSEES	08
I-3-1 CATALYSE HOMOGENE	08
a) <i>Catalyse acido-basique</i>	08
b) <i>Catalyse redox</i>	10
c) <i>Catalyse de coordination</i>	11
d) <i>Réactions élémentaires de la chimie de coordination</i>	12
I-4 CATALYSE HETEROGENE	13
I-5 CINETIQUE DE LA CATALYSE HETEROGENE	14
I-6 IMPORTANCES DES CATALYSEURS	17
I-7 EXEMPLE D'APPLICATION	20
a) <i>Réactions catalytiques fluide-solide</i>	21
b) <i>Transport externe et interne</i>	21
I-8 EXERCICE	22

## **Chapitre II : Propriétés Et caractérisation Des Catalyseurs**

<b>II-1 PROPRIETES DES CATALYSEURS</b>	<b>24</b>
<b>II-2 CLASSIFICATION DES MATERIAUX</b>	<b>25</b>
<b>II-2-1 Semi-conducteur</b>	<b>25</b>
<b>II-2-2 Conducteurs</b>	<b>25</b>
<b>II-2-3 Isolants</b>	<b>26</b>
<b>II-3 NOTION SUR LE GAP</b>	<b>26</b>
<b>II-3-1 Gap direct</b>	<b>27</b>
<b>II-3-2 Gap indirect</b>	<b>27</b>
<b>II-4 PROPRIETES DES SEMI-CONDUCTEURS</b>	<b>27</b>
<b>II-4-1 PROPRIETES ELECTRIQUES</b>	<b>27</b>
a) phénomène de contact	<b>27</b>
<b>II-4-2 Description de la double couche électrique</b>	<b>28</b>
<b>II-4-2-1 Côté électrolyte</b>	<b>28</b>
a) Région de Helmholtz ou couche de Helmholtz	<b>29</b>
b) Région de Gouy-Chapman	<b>30</b>
<b>II 4-2-2 Côté du semi-conducteur</b>	<b>30</b>
<b>II-5 PROPRIETES PHOTO ELECTROCHIMIQUES</b>	<b>31</b>
<b>II-6 PROPRIETES PHYSIQUES</b>	<b>33</b>

<b>II-7 TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b>	<b>35</b>
<b>II-8 CATALYSEURS INDUSTRIELLES</b>	<b>35</b>
<b>II-9 REACTEURS INDUSTRIELS</b>	<b>36</b>
<b>II-10 GRANDES REACTIONS INDUSTRIELS</b>	<b>36</b>
<b>II-11 EXEMPLE D'APPLICATION</b>	<b>36</b>
<b>II-12 EXERCICE</b>	<b>37</b>

### **Chapitre III : Applications : Electro-catalyse, Réactions Photo-catalytiques**

<b>III-1 DEFINITION</b>	<b>41</b>
<b>III -1-1 L'électro-catalyse</b>	<b>41</b>
a) Electro-catalyse sur oxydes métalliques	41
b) Réactions étudiées	42
<b>III -1-2 La photo-catalyse</b>	<b>43</b>
<b>III-2 PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE</b>	<b>43</b>
<b>III-3 APPLICATION DE LA PHOTO-CATALYSE</b>	<b>44</b>
<b>III-4 FACTEURS INFLUENÇANT LA CINETIQUE DE DEGRADATION PHOTOCATALYSTIQUE</b>	<b>45</b>
<b>III -5 MODELE DE LANGMUIR HINSCHERWOOD</b>	<b>46</b>
<b>III -6 EXEMPLE D'APPLICATION</b>	<b>47</b>
<b>III -7 EXERCICE</b>	<b>47</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>53</b>

## ***Canevas à suivre***

Unité d'Enseignement : Fondamentale 3 .....Code : UEFCA

Enseignant responsable de l'UE : ...R. Kamel.....

Enseignants responsables de l'UE : F. Z. Akika, A. Khaled, H. Boucheloukh, F. Bouremad,

Nombre d'heures d'enseignement : 75 h

Cours : 1h30.....

TD : 1h30.....

TP : 2h.....

Nombre d'heures de travail personnel pour l'étudiant : .....

Nombre de crédits : 7

Coefficient de la Matière : 4

Objectifs de l'enseignement :

Vise à comprendre le type de procédé et le relier directement à la surface du catalyseur.

**Connaissances préalables recommandées**

Chimie des solides, cristallographie géométrique..

**Contenu de la matière :**

- Généralités sur la Catalyse.
  - Notion de catalyseurs.
  - Classification des réactions catalysées.
  - Catalyse homogène : Catalyse acido-basique, Catalyse en oxydo-réduction, Catalyse de coordination.
  - Catalyse hétérogène : Introduction à la cinétique hétérogène, Base de cinétique chimique en catalyse hétérogène, Model de Langmuir-Hinshelwood.
  - Catalyseurs industriels : Préparation des catalyseurs, Réacteurs industriels, Propriétés des catalyseurs, Caractérisation des catalyseurs, Grandes réactions industriels, Méthodes physiques d'étude des solides
- Application : à l'Electrocatalyse et à la Photocatalyse.

### **Référence:**

- a) Cinétique chimique, thermodynamique. 1re année PCSI, Auteur : Alain Jaubert.
- b) Éléments de Cinétique et de Catalyse. 2eme Edition, Auteur : Bernard Frémaux.
- c) Cinétique Hétérogène T.1,2,3 et 4; Mécanismes et Réactivité. Auteur: Michel Soustelle.

### **Travaux Pratiques :**

- Hydrolyse acido-catalysée de benzoate d'éthyle.
- Hydrolyse baso-catalysée de benzoate d'éthyle.
- Oxydation par le réactif homogène de Fenton ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).
- La décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{Pt}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).
- La conversion de l'éthanol en éthanal ( $\text{Cu}/\text{EtOH}$ ).

La majorité des réactions chimiques nécessitent un apport d'énergie pour sa réalisation, l'énergie d'activation. Néanmoins, certaines substances sont capables d'abaisser cette énergie d'activation en favorisent la réaction. Elles interviennent avec une ou plusieurs des fonctions suivantes : disposition des partenaires réactionnels dans un arrangement énergétiquement et stérique-ment favorable, introduction d'un nouveau chemin réactionnel plus favorable grâce aux interactions spécifiques entre les réactifs.

À la fin de la réaction, ces substances sont récupérées, on les appelle catalyseurs « substrats, réactif ». Ce phénomène correspondant, la catalyse, a été reconnue au XIX<sup>e</sup> siècle. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, l'étude des réactions catalytiques a trouvé un nouvel essor. Les études furent d'abord centrées sur la catalyse de contact ou hétérogène.

La possibilité d'avoir une action catalytique en solution avec l'intermédiaire de solutés acides, basiques ou certains ions métalliques, est apparue à partir de 1925[1].

La catalyse joue un rôle dans de très nombreux domaines. Depuis plus de cent ans, elle a des applications dans le domaine du **chauffage** (exemple : **la lampe Berger**) : des **combustions** complètes, à température plus basse (moins dangereuses), quasiment sans flamme, et avec beaucoup moins de résidus de combustion dangereux (**monoxyde de carbone, oxyde d'azote**). Plus de 80 % des réactions chimiques industrielles sont réalisées à l'aide de procédés catalytiques en réduisant considérablement leur coût. Par exemple en 2007, les ventes mondiales de catalyseurs du domaine de dépollution des gaz de moteurs se montaient à environ seize milliards de dollars [2]. En **biologie**, dans les **cellules**, les **enzymes**, très nombreux, jouent ces rôles d'accélérateur, de catalyseurs, dans les processus biochimiques : **métabolisme digestif**, de la **reproduction**, de la transcription de **l'information génétique**, les sciences du **génom**e, le yaourt, la **pâte à pain**...

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance. De nos jours, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau

peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photocatalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental, pour cela il est important d'étudier les propriétés des catalyseurs appropriés pour une réaction photocatalytique donnée.

## **OBJECTIFS DE CE COURS**

- Développer et formuler des relations cinétiques d'une réaction photocatalytique avec son isotherme d'adsorption suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- Compréhension des phénomènes mis en jeu en catalyse hétérogène.
- Développer des compétences en chimie des matériaux semi-conducteurs en relation avec la catalyse hétérogène.
- Décrire l'application des matériaux semi-conducteurs dans la dépollution photocatalytique de l'eau.
- Interpréter les informations déduites des diverses caractérisations physiques des solides divisés à propriétés catalytiques.
- Caractéristiques structurales des matériaux catalytiques.



## CHAPITRE I GENERALITES SUR LA CATALYSE

### I-1 GENERALITES

La catalyse est l'action par laquelle une petite quantité d'une substance (catalyseur) accélère et oriente la transformation chimique de la matière sans être elle-même transformée. Pour être catalysée, la transformation chimique considérée doit être thermodynamiquement possible. Le catalyseur peut être une substance liquide (complexe moléculaire), solide (alumine) ou gazeuse (monoxyde d'azote).

Étymologiquement, « catalyse » vient du mot grec katalysis qui veut dire l'action de dissolution, destruction et de décomposition. Le mot a été inventé par le chimiste suédois Berzelius en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIX<sup>ème</sup> siècle [3].

### I-2 NOTION DE CATALYSEURS

Un catalyseur est une substance, solide liquide ou gazeuse, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique et que l'on retrouve non transformée enfin de réaction chimique. Un catalyseur n'apparaît pas dans les produits finaux. Première conséquence de cette définition : les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation stœchiométrique [4].

La faisabilité de la réaction chimique reste la même. Autre information: le catalyseur de l'étape directe d'une réaction réversible reste le même que celui de l'étape inverse. Grâce au catalyseur, il apparaît un nouveau chemin réactionnel plus facile qui est en général un cycle ininterrompu d'étapes élémentaires de combinaisons, transformations et régénérations. Un catalyseur ne modifie pas la thermodynamique de la réaction mais plutôt le mécanisme réactionnel de cette réaction, c.à.d. la nature et le nombre des étapes permettant de passer de l'état des réactifs à l'état des produits. Un catalyseur donc ne modifie pas le sens d'évolution d'un système réactionnel ni son état d'équilibre.

Un catalyseur n'influe donc que sur la cinétique de la réaction chimique étudiée. Il n'est pas consommé et se retrouve donc à la fin de la réaction. Il peut être donc recyclé et réutilisé une autre fois. Pour transformer une grande quantité de réactifs on a besoin que d'une très faible quantité de catalyseur

Un même catalyseur ne peut pas être efficace pour toutes les réactions. En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs [5,6]. On dit qu'un catalyseur est spécifique d'un type de réaction. Un catalyseur peut également être sélectif si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions, il accélère préférentiellement l'une d'elles [7].

### I-3 CLASSIFICATION DES REACTIONS CATALYSEES

#### I-3-1 CATALYSE HOMOGENE

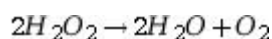
Cette définition est donnée à une réaction catalysée par un catalyseur qui appartient à la même phase que les réactifs. On peut citer :

##### a) Catalyse acido-basique

Les acides et les bases sont les plus simples des catalyseurs de la phase liquide et les plus anciennement connus. Plusieurs définitions leur sont associées. Selon Bronsted, un acide est une substance qui a tendance à perdre un proton ; une base est une substance capable de capter un proton. La définition de Lewis englobe les acides de Bronsted ainsi que tous les composés pouvant donner ou accepter des paires d'électrons [8].

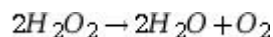
Dans les réactions de catalyse acido-basique, l'une au moins des étapes est un transfert de proton du catalyseur au substrat S (catalyse acide) ou du substrat au catalyseur (catalyse basique). Le substrat intervient, de ce fait, soit comme base, soit comme acide, et la réaction implique donc un équilibre protéolytique. Plusieurs possibilités peuvent apparaître. En catalyse acide :

L'équilibre protéolytique est l'étape lente du processus :



**Catalyse générale du premier type** : où tous les acides présents peuvent intervenir ;

L'équilibre-protéolytique n'est pas l'étape lente du processus :



**Catalyse générale du deuxième type** : qui est donc une catalyse générale de la deuxième étape par les bases conjuguées.

Les mêmes types de réactions sont observés en catalyse basique.

Les catalyseurs acides sont employés dans les réactions mettant en jeu des substrats insaturés (isomérisation, alcoylation, hydratation), des acides carboxyliques et des alcools (estérification), des esters (hydrolyse), voire des substrats saturés (isomérisation d'alcanes en milieu super acide). Dans l'estérification, la première étape est la formation de l'acide conjugué de l'alcool ROH. Cet acide conjugué réagit avec l'acide carboxylique R COOH pour fournir l'ester. La réaction correspond donc à une catalyse spécifique et sa vitesse variera avec la valeur  $H_0$  du catalyseur acide.

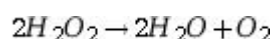
Alors en catalyse acide, le proton est généralement l'espèce active, le rôle des acides de Lewis se limitant à exalter la force des acides protoniques en s'associant avec ceux-ci, par contre en catalyse basique l'agent  $OH^-$  forme des radicaux pendant la réaction.

**Tableau 1 – Classification de quelques acides et bases selon le principe HSAB de Pearson [9]**

Acides durs	$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Ti^{4+}$ , $BF_3$ , $AlCl_3$ , $Al(CH_3)_3$ , $RCO^+$
Acides mous	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Hg^+$ , $Pd^{2+}$ , $Ti^{3+}$ , $CH_3Hg^+$ , $GaC^{I3}$ , $I^2$ , métaux, carbènes
Bases dures	$F^-$ , $OH^-$ , $CH_3COO^-$ , $H_2O$ , $ROH$ , $R_2O$ , $NH_3$ , $RNH_2$
Bases molles	$I^-$ , $H^-$ , $R^-$ , $CN^-$ , $RSH$ , $R_2S$ , $CO$ , $C_6H_6$

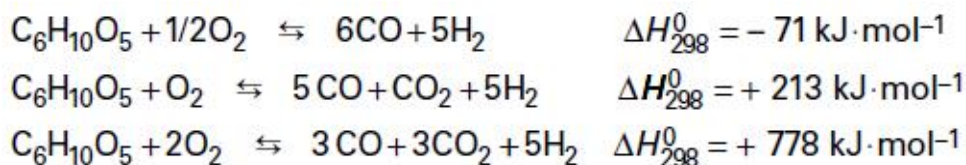
## b) Catalyse redox

Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons, le réducteur, à un composé pauvre en électrons, l'oxydant, est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant. Ainsi, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  catalyse l'oxydation du palladium métallique par l'oxygène moléculaire :



Le transfert de plusieurs électrons peut être réalisé. Il est évident que la facilité de ces transferts sera liée aux potentiels redox des ions qui interviennent [10].

L'oxydation catalytique joue un rôle central dans l'industrie chimique, car au cours de la synthèse de bon nombre de commodités de tous les jours, au moins une étape dans leur cycle de production est une étape d'oxydation. Plus de la moitié des produits obtenus par des procédés catalytiques, en incluant les synthèses de  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_3$  et du soufre (par oxydation de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ , respectivement), et pratiquement tous les monomères utilisés pour la production de fibres et plastiques le sont de cette façon. Les réactions hétérogènes et homogènes d'oxydation catalytique sont utilisées dans l'industrie pétrochimique, la chimie de base, la chimie fine et la production pharmaceutique, et le secteur de l'énergie



L'accent est mis ici sur la production des **intermédiaires de chimie de base**, y compris ceux dont le traitement ultérieur fournit des monomères de résines, plastiques et fibres diverses. Ils sont actuellement obtenus par **oxydation ménagée de produits de base issus du pétrole**, souvent des hydrocarbures, en utilisant des catalyseurs de type oxyde métallique réductible.

<b>Tableau 2 – Comparaison des procédés d’oxydation en catalyse homogène et en catalyse hétérogène</b>		
<b>Paramètres caractéristiques</b>	<b>Catalyse hétérogène</b>	<b>Catalyse homogène</b>
Molécules de réactif et produit	«simples », hydrocarbures et oxygénés C1 à C10	« complexes » et variées
Catalyseurs	Métaux et oxydes de métaux de transition (solides)	Métaux ; complexes de métaux de transition (en solution)
Température (°C)	250 à 800	0 à 200
Solvant	sans	Divers
Agents oxydants	air, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O par ordre décroissant d’emploi	hydroperoxydes, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Profondeur d’oxydation	forte (2-14 électrons)	moins forte (2-8 électrons)
Procédé	continu	discontinu
Challenges	oxydation sélective des alcanes, des produits issus de la biomasse...	« hétérogénéisation » des catalyseurs, solvants et oxydants bénins...

### c) Catalyse de coordination

La catalyse de coordination concerne les processus qui mettent en œuvre des complexes des métaux de transition solubles, susceptibles d'activer, par coordination, les substrats et réactifs intervenant dans des réactions de synthèse organique. L'activation de ces partenaires en tant que ligands au sein de complexes favorise dans certaines conditions leur interaction et leur transformation en produits. La catalyse de coordination fait donc intervenir la *chimie de coordination* et, plus précisément, les *réactions élémentaires* de la chimie de coordination [11].

### d) Réactions élémentaires de la chimie de coordination

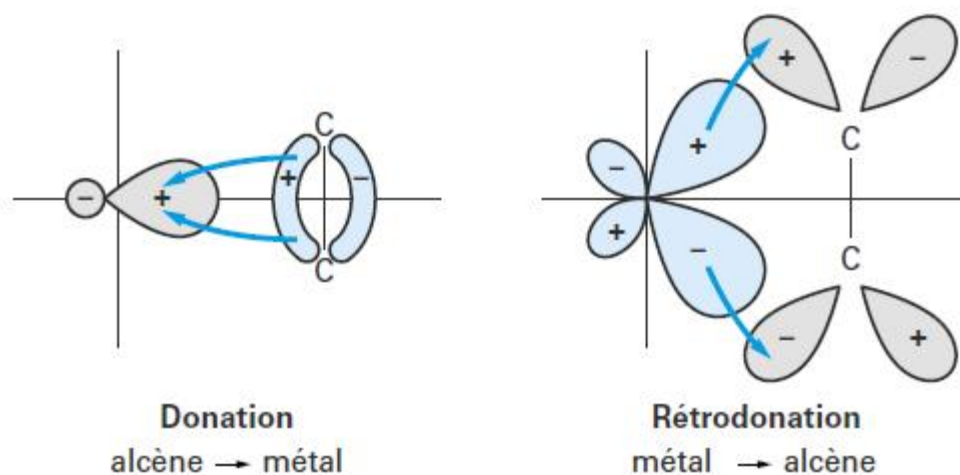
L'activation d'un substrat, d'un réactif s'effectue par son addition sur le centre métallique. Des sites de coordination *vacants* doivent donc être disponibles sur ce centre qui, rappelons-le, possède un caractère acide ou base de Lewis, ou les deux (cf. chimie de coordination). Les réactions de catalyse de coordination font intervenir de ce fait des complexes précurseurs comportant au plus seize électrons dans leur couche de valence.

Lorsque pratiquement un de ces caractères est présent, il y aura *association* d'une base (alcène, alcyne, alcadiène, monoxyde de carbone, phosphine, etc.) ou d'un acide (proton). Dans le cas des bases, le nombre d'électrons présents sur le centre métallique croît de deux unités. La réaction inverse, la *dissociation*, libère un site de coordination. La combinaison d'une dissociation et d'une association d'un couple ligand-substrat conduira à la substitution du ligand par ce substrat [12].

Les **ligands L** sont constitués par les bases de Lewis en général. Une classe particulière est celle des alcènes, dont la description du mode de coordination est due à Chatt, Duncanson et Dewar (figure 2). On trouve une liaison *de donation* de type  $\sigma$  entre l'orbitale remplie de l'alcène et une orbitale vacante de même symétrie du métal, et simultanément une liaison *de rétrodonation* \_ entre une orbitale remplie *d* du métal et l'orbitale \* *antiliante* de l'alcène. Ces deux liaisons se renforcent mutuellement par un effet de synergie.

À partir des **ligands donneurs de trois électrons** ou plus, il existe deux possibilités :

- la coordination à deux centres métalliques : le ligand a un caractère *pontant* ;
- la coordination au même métal : le ligand est dit *polydenté*. S'il forme avec le métal un cycle de taille favorable (5 ou 6 chaînons), il présente un caractère *chélatant* qui confère à la liaison métal-ligand une stabilité particulière.



**Figure I-1** Représentation de la liaison métal-oléfine

Alors la catalyse de coordination comprend les réactions catalytiques mettant en œuvre les complexes des métaux de transition solubles, susceptibles d'activer par coordination réactifs et substrats.

Le terme **catalyse de coordination** est préféré au terme catalyse homogène, qui est également utilisé à propos de la catalyse par les acides et par les bases.

Dans la première partie de cet article, avant d'aborder les réactions catalytiques, nous ferons quelques rappels concernant les **complexes de coordination des métaux de transition** et les réactions spécifiques auxquelles ils donnent lieu.

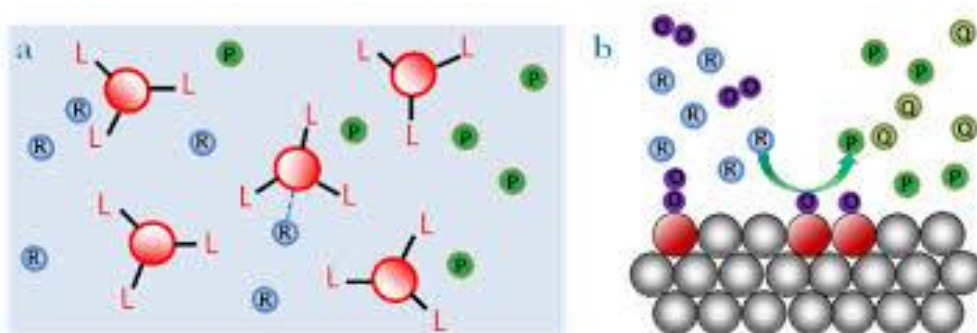
#### I-4 CATALYSE HETEROGENE

Si le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits, on parle de la catalyse hétérogène. Dans le cas où le catalyseur se trouve à l'état solide, il catalyse donc une réaction en phase gazeuse ou en phase liquide.

La catalyse hétérogène a été pendant longtemps traitée indépendamment de la catalyse homogène. L'ignorance de la nature physicochimique exacte d'un solide et de sa structure ajoutait à la difficulté ; le catalyseur solide ressemblait assez à la « pierre philosophale », qu'on pensait capable de transmuter en or plusieurs millions de fois son poids de vil métal. Les applications industrielles de la catalyse par les solides ont été

développées, bien avant que leurs études scientifiques aient abouti à des résultats positifs, et ce fait n'a pas peu contribué à prolonger jusqu'à nos jours cette attitude d'esprit peu rationnelle [13].

Cependant, dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, les chimistes et les physiciens s'accordaient à reconnaître la nature chimique de la catalyse de contact.



**Figure I-2** Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif  $R$  et catalyseur pour donner un produit  $P$  ou des produits  $P + Q$ .

- a) catalyse homogène en phase solvant
- b) catalyse hétérogène d'oxydation sur la surface d'un métal

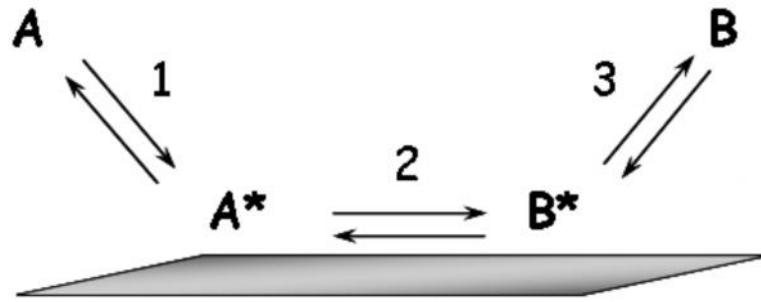
## I-5 CINETIQUE DE LA CATALYSE HETEROGENE

On montre ici comment, sur la base d'un mécanisme réactionnel, c'est-à-dire de la succession des étapes élémentaires du cycle catalytique, l'étape cinétiquement limitante étant connue, on établit l'équation cinétique de la réaction  $r = f(P_i)$ .

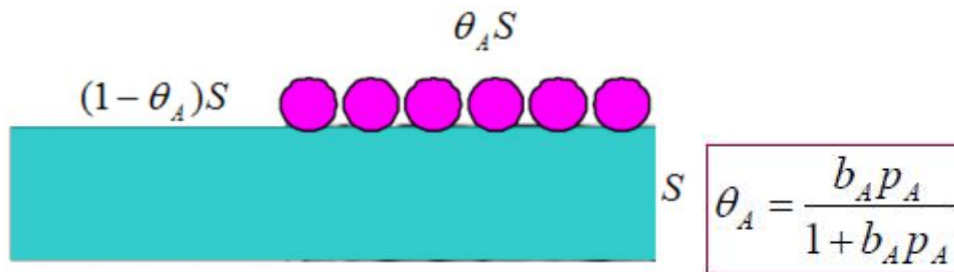
La comparaison aux résultats expérimentaux obtenus en absence de limitations diffusionnelles (régime chimique) permet de valider le mécanisme si celui-ci est connu ou de déterminer le(s) mécanisme(s) le(s) plus probable(s).

La première approche est la plus fréquemment suivie, la référence aux mécanismes de catalyse homogène, la caractérisation directe ou indirecte des espèces intermédiaires chimisorbées permettant souvent de proposer un (ou quelques) mécanisme(s) de réaction [14].





A l'équilibre,  $V_{\text{adsorption}} = V_{\text{désorption}} \Rightarrow \bar{k}_A p_A (1 - \theta_A) S = \bar{k}_A \theta_A S$

**Adsorption**

$$v_1 = v_{+1} - v_{-1} = k_1 p_A S \theta_* - k_{-1} S \theta_A$$

**Désorption**

$$v_2 = v_{+2} - v_{-2} = k_2 S \theta_A - k_{-2} S \theta_B$$

L'expression de la constante de vitesse est la suivante:

$$k = A e^{-E_a/R}$$

Avec :

Ea : énergie d'activation de la réaction en kJ.mol<sup>-1</sup>

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

T : température absolue (en K)

A : facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou le facteur de fréquence

L'énergie d'activation (Ea), représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue. C'est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. L'énergie d'activation mesure dans ce cas la hauteur de la barrière de potentiel à franchir (*figure I-1*).

Cette constante de vitesse est valable pour un système donné. À partir d'un mélange de réactifs et à travers un chemin réactionnel approprié, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre avec la formation des produits.

Contrairement à la thermodynamique qui tient compte que de l'état initial et de l'état final, la cinétique chimique est largement dépendante du chemin suivi. En modifiant ce chemin, on modifiera la barrière de potentiel. Si  $E_a$  augmente, la barrière s'élève et la constante de vitesse décroît et inversement.

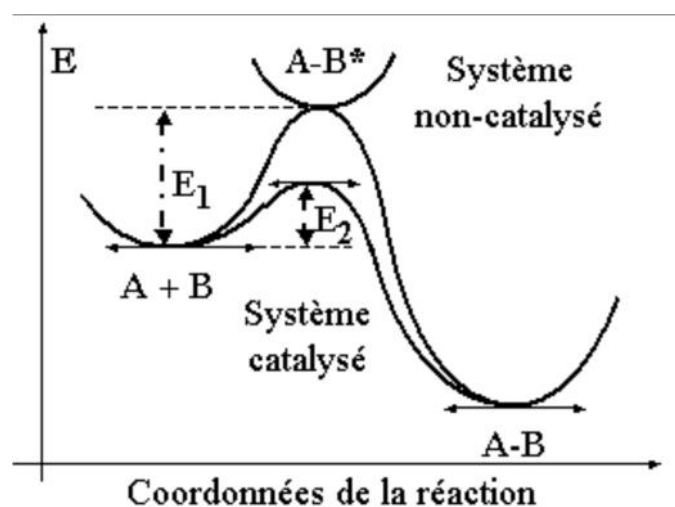
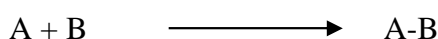


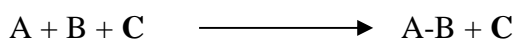
Figure I-3 Mesure de l'énergie d'activation d'un catalyseur.

Pour la réaction suivante :



Ce système est associé à une énergie d'activation  $E_1$

Pour la même réaction mais en présence cette fois-ci d'une espèce catalytique C, elle devient :



Et cette réaction est effectuée avec une énergie d'activation  $E_2 < E_1$ .

La vitesse de cette réaction est :

$$v = k[A]^r [B]^s$$

Les exposants  $r$  et  $s$  sont appelés les « **ordres partiels** » de cette réaction.

On observe une augmentation de la vitesse de formation du produit **A-B**. En admettant que le facteur pré-exponentiel est beaucoup moins perturbé que l'énergie d'activation de telle sorte que l'on peut ignorer cet effet au moins en première

approximation, on peut expliquer l'augmentation de la vitesse si on considère que  $E_2$  est inférieure à  $E_1$ .

## 1.6 IMPORTANCES DES CATALYSEURS

Très employée industriellement, notamment en pétrochimie (reformage, isomérisation des alcanes,...), elle concerne les réactions dans lesquelles les réactifs ne sont pas dans la même phase que le catalyseur, en général solide. La séparation est donc concrètement facilitée. On peut distinguer trois réactions chimiques du cycle catalytique :

1. Chimisorption : il s'agit en fait d'une véritable réaction avec formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur.
2. Réaction : c'est à dire transformation des espèces chimisorbées.
3. Désorption du ou des produits et régénération du catalyseur.

Le fait que la réaction se produise à la surface du catalyseur (interface solide – fluide) complique le cycle puisque des étapes de transport de matière interviennent : diffusion des molécules de réactifs vers la surface du solide et des produits de la surface vers la phase fluide. Les transferts de chaleur sont aussi à considérer puisque la réaction chimique (exothermique ou endothermique) se produit très ponctuellement : les différences de température au sein du milieu ont des conséquences sur l'activité et surtout la sélectivité des catalyseurs.

L'activité du catalyseur (qui est une expression de la vitesse de réaction) s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps. Elle dépend donc étroitement de la surface du catalyseur et plus précisément de la densité des sites actifs. Cela explique les surfaces spécifiques très élevées des catalyseurs employés, qui s'étendent de 50 à 1000 m<sup>2</sup>/g. De telles surfaces ne peuvent être obtenues que par la création de pores au cours des 100 préparations ; on distingue suivant la taille des pores des solides macros, méso ou microporeux [15].

Si l'on considère l'ensemble du processus entre une molécule en phase gazeuse et un solide poreux, il est possible de distinguer 7 étapes élémentaires :

- Diffusion externe dans la phase fluide entourant le grain : en régime permanent un gradient de concentration existe au voisinage du grain.
- Diffusion dans les pores du catalyseur : le transport des molécules doit tenir compte des chocs entre molécules et avec les parois solides.
- Adsorption, c'est-à-dire rétention des molécules à la surface : dans le cas de l'acte catalytique, nous avons vu qu'il s'agit de l'établissement de liaisons chimiques : si on considère la réaction d'hydrogénation sur platine, la molécule gazeuse de dihydrogène est dissociée et des liaisons H-Pt se forment.
- La transformation représente l'acte chimique désiré : la compréhension de cet acte élémentaire nécessite l'identification des intermédiaires. Dans l'exemple simple de l'hydrogénation catalytique des alcènes sur platine, seule la molécule de dihydrogène est chimisorbée, l'autre réactif restant dans la phase fluide. Le cas se complique quand les deux molécules sont adsorbées sur le catalyseur ; il faut alors considérer les différents sites actifs possibles et l'intervention des méthodes de modélisation est indispensable.
- Désorption du (ou des) produit(s) des sites actifs.
- Diffusion dans les pores jusqu'à la frontière du grain.
- Diffusion externe à travers la couche gazeuse qui entoure le grain.

Les caractéristiques physiques essentielles des solides employés en catalyse hétérogène sont le volume poreux, la répartition des pores et la surface spécifique. Ces grandeurs sont mesurées expérimentalement à partir des isothermes d'adsorption de l'azote.

Définition de la surface spécifique  $S_g = N V_{\text{mam}} / m V_M$

$N$  : nombre d'Avogadro ;  $a_m$  : surface occupée par une molécule adsorbée ;  $V_M$  : volume d'une mole d'adsorbat ;  $m$  : masse de solide utilisé pour l'adsorption ;  $V_m$  : volume adsorbé nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorbat sur toute la surface.

Pour l'azote :  $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$  la température d'adsorption est 77 K.

La qualité d'un catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité ; les fabricants et utilisateurs évaluent ces grandeurs par des tests représentatifs du procédé

industriel. L'activité est estimée à partir des courbes d'évolution du *taux de conversion* en fonction du temps de travail. La sélectivité est en fait le caractère primordial du choix du catalyseur. En effet, il est rare qu'une transformation ne mène qu'à un seul produit ; les réactions secondaires imposent la mise en œuvre de procédés de séparation très coûteux économiquement et écologiquement. La sélectivité est chiffrée simplement par le rendement en produit désiré par rapport au réactif.

La connaissance des mécanismes est ici importante pour connaître l'origine des produits indésirables (transformation directe du réactif, réaction secondaire du produit sur le réactif, sur le catalyseur, ...) et agir sur les conditions opératoires pour trouver le meilleur compromis. Enfin la stabilité, c'est-à-dire la durée de vie du catalyseur détermine le temps d'utilisation avant régénération ou changement du matériau [16-17].

La désactivation d'un catalyseur provient principalement :

- de la dégradation thermique,
- de l'empoisonnement dû à la présence dans le fluide réactionnel de composés réagissant et occupant les sites actifs,
- de l'encrassement par des impuretés organiques piégées dans le catalyseur.

La catalyse hétérogène est très employée dans les raffineries ; on considère que 80% des molécules constituant le pétrole rencontrent un catalyseur avant commercialisation. Par exemple le craquage catalytique qui a pour but de réduire la taille des molécules d'hydrocarbures pour permettre de les utiliser comme carburant, s'effectue à pression atmosphérique, vers 500°C, en présence de *zéolithe* à caractère acide. Le procédé dit de « lit fluidisé » optimise les contacts en mettant les particules (20 à 50 µm) de catalyseur en suspension dans le fluide.

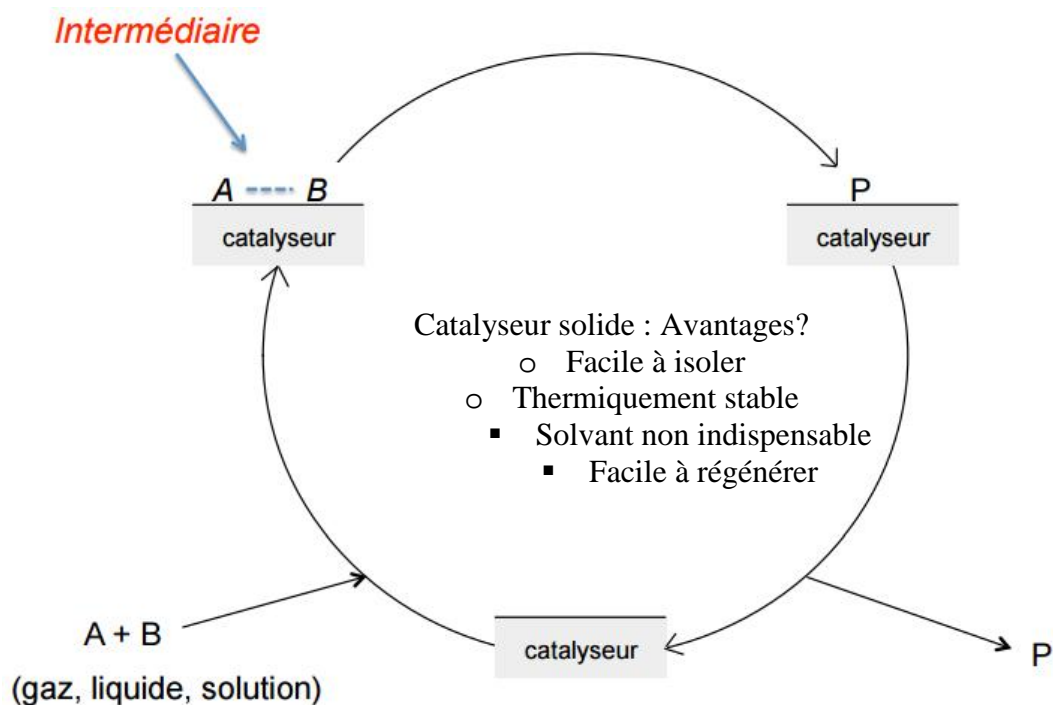


Figure 1-4 Cycle catalytique et catalyse hétérogène

## I-7 EXEMPLE D'APPLICATION

On assiste alors à une profusion de publications et de brevets concernant notamment la compréhension de l'acte catalytique : influence de la nature du support (oxyde d'aluminium, oxyde de silicium, oxyde de titane), de sa pureté et de son acidité, importance de la présence d'oxydes basiques additionnels ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), importance de la dispersion du cobalt sur le support (de nouvelles méthodes de mesures sont élaborées). Actuellement, on en est à la quatrième génération de catalyseur ; les prochains développements viendront de nouveaux modèles de micro cinétique pour la compréhension des mécanismes au sein des sites actifs, de calculs théoriques éclairant le rôle des additifs, de l'application de nouvelles méthodes de dépôt du métal (à partir de colloïdes notamment).

On retrouve ces progrès de conception dans l'évolution du pot d'échappement catalytique. Obligatoires sur les véhicules neufs (depuis 1993 (essence) et 1997 (diesel)), ils sont destinés à transformer les rejets des moteurs à explosion en composés moins toxiques pour l'environnement. Les gaz d'échappement traversent une structure en nid 190

d'abeille constituée de tubes capillaires de *céramique* recouvert par les espèces catalytiques : platine, palladium, rhodium ; la catalyse n'est efficace qu'au-dessus de 400°C.

### a) Réactions catalytiques fluide-solide

Dans la mise en œuvre des réactions de catalyse hétérogène, les réactifs présents dans un fluide vont réagir à la surface active d'un catalyseur solide poreux. Les produits de la réaction repartent de la surface catalytique vers le sein du fluide.

L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes placées en série : diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide (transfert externe), diffusion au sein du solide poreux (transfert interne), adsorption/désorption à la surface, et réaction chimique proprement dite, en phase adsorbée. La chaleur de réaction diffuse simultanément à l'extérieur et à l'intérieur du solide. C'est la plus difficile de ces étapes en série qui impose sa vitesse (cf. article dans le présent traité). Nous en rappelons ci-après les résultats essentiels. Les notations sont voisines de celles de ces auteurs, quoique les indices soient un peu différents, compte tenu des nécessités de cohérence interne [18].

### b) Transport externe et interne

Considérons un grain de catalyseur dans un lit fixe parcouru par un courant convectif de fluide. Les **densités de flux de matière**  $N_D$  et **de chaleur**  $N_w$  entre le fluide et la surface, à travers la couche limite entourant le grain peuvent se mettre sous la forme :

$$N_D = k_D (c_e - c_s)$$

$$N_w = h (T_e - T_s)$$

L'indice e caractérise le **fluide extérieur** baignant le grain et l'indice s caractérise les **valeurs à la surface**. Les ouvrages de cinétique physique proposent des corrélations adaptées à chaque cas pour prévoir les **conductances de transfert de matière**  $k_D$  et **de chaleur**  $h$ , par exemple, des formules de type Ranz et Levenspiel:

$$\frac{k_D d_p}{D} = Sh = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{Nombre de Sherwood})$$

$$\frac{h d_p}{\lambda} = Nu = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (\text{Nombre de Nusselt})$$

Où

$Re = \frac{\rho u d_p}{\eta}$ ,  $Sc = \frac{\eta}{\rho D}$  et  $Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda}$  Sont respectivement les nombres de Reynolds, Schmidt et Prandtl,  $u$  la vitesse en fût vide,  $d_p$  le diamètre équivalent du grain,  $\rho$ ,  $h$ ,  $D$ ,  $\eta$ ,  $c_p$  respectivement la masse volumique, viscosité dynamique, diffusivité moléculaire, conductivité thermique, capacité thermique massique du fluide. D'après l'équation, le flux maximal capable de traverser la couche limite externe est  $N_D \max = k_D$  ce, en présence d'une consommation élevée au sein de la particule.

### I-8 EXERCICE

Un lit de catalyseur de  $0,5 \text{ m}^3$  et de porosité externe  $e = 0,4$  est traversé par un fluide à la vitesse en fût vide de  $0,8 \text{ m/s}$ . Les particules sont sphériques de  $6 \text{ mm}$  de diamètre. Le liquide a une masse volumique de  $1000 \text{ kg/m}^3$  et une viscosité dynamique de  $5 \times 10^{-3} \text{ Pas}$ . Il contient un constituant réactif de concentration  $200 \text{ mol/m}^3$  et de diffusivité  $7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , qui subit à la surface des grains une réaction de décomposition très rapide. Quel est le débit maximal de transformation du réactif en présence de limitation par le transfert externe ?



La surface extérieure des grains est :

$$\frac{6}{d_p} V (1 - \epsilon) = \frac{6 \times 0,5 \times 0,6}{6 \times 10^{-3}} = 300 \text{ m}^2$$

Pour estimer  $k_D$ , on calcule :

$$Sc = \frac{5 \times 10^{-3}}{10^3 \times 7 \times 10^{-10}} = 7\,140$$

Puis

$$Re = \frac{10^3 \times 0,006 \times 0,8}{5 \times 10^{-3}} = 960$$

$$\text{d'où } Sh = 1\,076 \text{ et } k_D = \frac{1\,076 \times 7 \times 10^{-10}}{0,006} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ m/s}$$

Le débit maximal de transformation dans le lit est donc :  $1,25 \times 10^{-4} \times 0,2 \times 10^3 \times 300 = 7,5 \text{ mol/s}$

Examinons maintenant le transfert interne. Le solide poreux est assimilé à un milieu pseudo-homogène dans lequel le transfert se fait par diffusion selon la loi de Fick, caractérisée par une diffusivité effective  $D_e$  :

$$\vec{N}_D = - D_e \vec{\text{grad}} c$$

$N_D$  est la **densité de flux** rapportée à l'unité de surface de solide poreux et c'est la **concentration** qui règne localement dans le fluide des pores.

## CHAPITRE II PROPRIETES ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Puisque la *photo-catalyse* repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un *catalyseur*. Son principe est proche de la *catalyse hétérogène* où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. Pour cela dans ce chapitre on s'intéresse beaucoup sur l'étude de matériaux semi-conducteurs et leurs propriétés pour être actifs lors de l'excitation par des photons d'énergies.

### II-1 PROPRIETES DES CATALYSEURS

En chimie des matériaux un bon catalyseur doit être :

- Active : capable d'accélérer les réactions désirées, influence donc la vitesse de réaction. Le rôle purement cinétique du catalyseur se traduit par son absence dans l'équation de la réaction, dans l'expression du quotient de réaction et dans celle de la constante d'équilibre
- Sélective : un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires. Par exemple, quand on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . C'est pour cette raison qu'il est important de trouver un catalyseur favorisant le produit désiré.
- Stable : résiste à la désactivation, cas de plusieurs photocatalyseurs (semi-conducteurs), ils sont thermodynamiquement stables et n'ont donc pas consommé par la réaction.

Exemple :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$  et d'autres qui sont prouvés selon plusieurs recherches [21, 25].

**II-2 CLASSIFICATION DES MATERIAUX****II-2-1 Semi-conducteur**

Un catalyseur semi-conducteur est un matériau solide dont la conductivité électrique varie exponentiellement avec la température (T), elle est comprise entre celles des isolants et celles des conducteurs. La loi de variation est généralement donnée par:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{\frac{-\Delta H_c}{RT}\right\}$$

$\sigma_0$  : Facteur pré exponentiel (S m-1).

$-\Delta H_c$ : Enthalpie de conduction (kJ/mol).

R : le constant des gaz parfait (J K<sup>-1</sup> /mol).

T : la température (K).

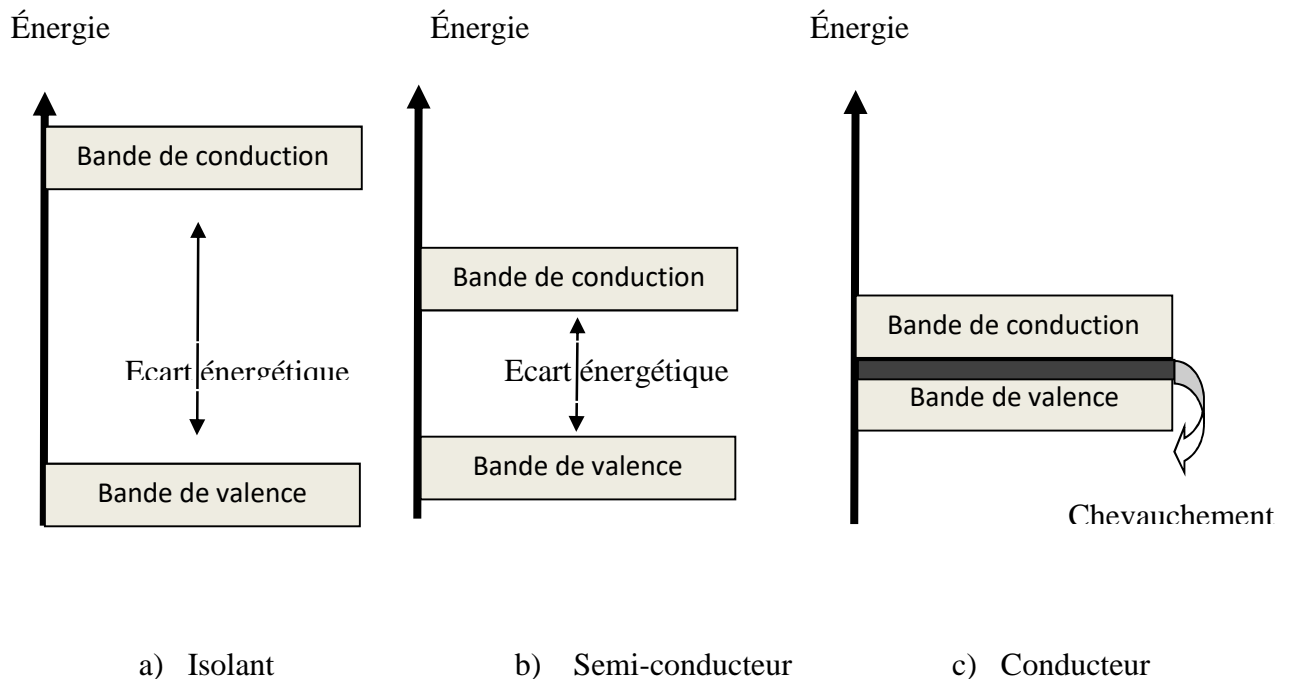
Les semi-conducteurs sont des conducteurs d'électrons dont la résistivité électrique (  $\rho$  ) est de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^9 \Omega \text{ cm}$  à température ambiante. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ( $10^{-6}$  à  $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ ) et les isolants ( $10^{14}$  à  $10^{22} \Omega \text{ cm}$ ) [26]. En revanche, dans les métaux,  $\rho$  diminue avec l'augmentation de la température et tend vers une valeur finie quand T tend vers 0 K. Ils sont caractérisés par une bande de valence (BV) saturée et une bande de conduction (BC) vacante séparées par une bande interdite ( $E_g$ ) qui varie dans un large domaine [0,1-3,5 eV].

**II-2-2 Conducteurs**

Les conducteurs conduisent aussi bien le courant électrique que la chaleur. Les meilleurs conducteurs sont le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, qui ont par exemples des résistivités de l'ordre de  $10^{-8} \Omega \text{ m}$ . Ils sont caractérisés par des atomes ayant des électrons de valence faiblement liés à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher du réseau cristallin et devenir des électrons libres. Par conséquent, leur bande interdite ( $E_g = 0$ ) où les bandes de valence et de conduction chevauchent [27].

**II-2-3 Isolants**

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. Les électrons de valence sont fortement rattachés aux atomes avec des liaisons de covalence très fortes comme le carbone diamant et la bande interdite ( $E_g > 4$  eV) augmente avec la force de la liaison et peut atteindre  $10^{12}$  m, le schéma ci-dessous illustre les bandes énergétiques des différents types de matériaux [28]:



**Figure II-1** Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

### II-3 NOTION SUR LE GAP

Bien que les électrons d'un atome isolé aient des niveaux d'énergie permis bien définis, le comportement de ces électrons dans un réseau cristallin périodique est différent. Si la distance entre les atomes est suffisamment petite, la présence des atomes voisins génère une sorte d'interférence entre les niveaux permis de chaque atome.

Pour des très basses températures, la bande de conduction se trouve vide d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, par ce que l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A

des températures normales un bon nombre des atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative [29].

La bande de valence, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement.

### II-3-1 Gap direct:

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde  $k$ .

### II-3-2 Gap indirect:

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde  $k$ . La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [30].

## II-4 PROPRIETES DES SEMI-CONDUCTEURS

### II-4-1 PROPRIETES ELECTRIQUES

#### b) phénomène de contact.

Lorsque la phase du SC est mise en contact avec une solution contenant un couple redox, Il se produit des échanges électroniques de telle sorte que le système atteint un état d'équilibre thermodynamique. Ce qui conduit à l'apparition d'une région nommée « Région de Charge Spatiale : RCS ». Les potentiels électrochimiques de l'électron dans les

deux phases peuvent être définis par les niveaux de Fermi [31]. Par suite de l'échange électronique et de l'égalisation des niveaux de Fermi entre les phases en contact, Une couche similaire, constituée d'ions de charge opposée apparait du côté de l'électrolyte où règne un champ électrique sur une longueur  $W$  donnée par :

$$W = \left( \frac{2W_0 B}{eN_D} \right)^{1/2}$$

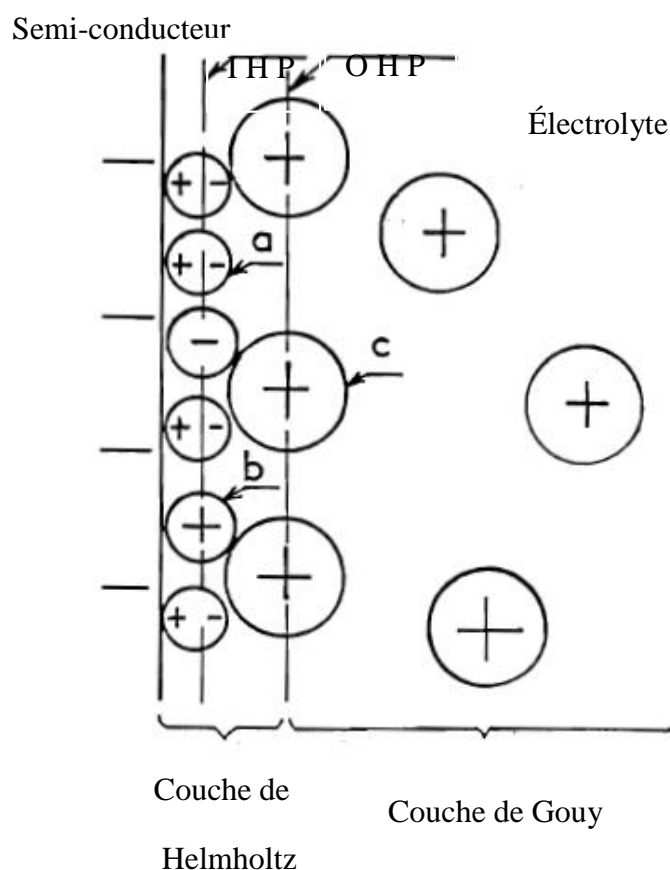
Le champ électrique de jonction ( $E \sim 10^{10}$  V/m) est défini par le rapport du potentiel de jonction  $B$  ( $\sim 1$  V) sur la longueur  $W$  ( $\sim 0,1$  nm) :

$$E = \frac{B}{W}$$

### II-4-2 Description de la double couche électrique

#### II-4-2-1 Côté électrolyte

La charge électrique se répartit entre deux régions du côté de l'électrolyte. La région de Helmholtz et la région de Gouy-Chapman (*Figure II-4*).



**Figure II-4:** Description de la double couche.

*I.H.P.* : couche interne d'Helmholtz. *O.H.P.* : couche externe d'Helmholtz  
*a)* Dipôles de solvant. *b)* Ions spécifiquement adsorbés ; *c)* Ions solvatés

### **a) Région de Helmholtz ou couche de Helmholtz**

Elle est immédiatement adjacente au semi-conducteur. Elle contient essentiellement des molécules de solvant plus ou moins orientées. La couche de Helmholtz est formée de deux plans :

- le plan interne de la couche de Helmholtz situé au voisinage de la surface du semi-conducteur. En l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique constituée d'une couche dipolaire de molécules de solvant.
- le plan externe de la couche de Helmholtz correspond à la distance de moindre approche des ions et est situé du côté de l'électrolyte. Il est constitué par l'accumulation d'ions dans la solution [32].

La couche de Helmholtz peut être considérée comme un condensateur plan dont l'épaisseur  $L_H$  est comprise entre 5 à 10 Å. Si  $\epsilon$  est la constante diélectrique de la couche de Helmholtz et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. La capacité intégrale peut être calculée par :

$$C_H = \frac{\epsilon \epsilon_0}{L_H} \quad (\text{Environ } 5 \text{ à } 10 \mu\text{F/cm}^2)$$

### **b) Région de Gouy-Chapman**

Il existe une couche due à l'adsorption de cations ou d'anions pour un semi-conducteur de type  $n$  ou  $p$  respectivement. Lorsque la charge accumulée dans le plan externe de Helmholtz n'est pas suffisante pour compenser la contre-charge accumulée dans le semi-conducteur. C'est le cas d'un électrolyte dilué, il apparaît dans la solution une couche diffuse analogue à une charge d'espace appelée couche de Gouy-Chapman. Elle est constituée d'un excès d'ions d'un signe donné. Dans la pratique. On admet que lorsque la concentration est de l'ordre de 0,1 mole/L, la couche de Gouy-Chapman devient suffisamment compacte pour se confondre avec le plan externe de la couche de Helmholtz.

Le model de Stern représente la différence de potentiel entre le semi-conducteur et la solution et comprend deux termes :  $\psi_{sc} - \psi_{GC}$ . Il préconise l'existence d'une couche compacte à l'interface adjacente à une couche diffuse [33].

La capacité différentielle globale  $C_s$  résulte de la mise en série de deux capacités : l'une correspond à la couche compacte du semi-conducteur ( $C_{sc}$ ) et l'autre à la couche diffuse ( $C_{GC}$ ):

$$\frac{1}{C_{sc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

### **II 4-2-2 Côté du semi-conducteur**

A l'équilibre. Les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte sont égaux ce qui fait apparaître dans le solide une contre-charge. Cette contre-charge résulte de l'ionisation des dopants qui sont soit des donneurs dans le cas d'un semi-conducteur de type  $n$  soit des accepteurs dans le cas d'un semi-conducteur de type  $p$ . Cette contre-charge



défini dans le semi-conducteur une zone appauvrie de porteurs majoritaires appelée région de charge spatiale.

L'une des conséquences de l'appauvrissement en charges à la surface est la création d'un champ électrique dirigé vers la surface dans le cas d'un semi-conducteur de type n ou dirigé vers le volume dans le cas d'un semi-conducteur de type p.

### II-5 PROPRIETES PHOTO ELECTROCHIMIQUES

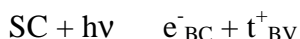
L'étude photo électrochimique nous permet:

1. D'étudier les courbes intensités potentielles (I-V)
2. Reconnaître le type de matériau semi-conducteur (p ou n) et de positionner leur bandes BV et BC à partir du potentiel de la bande plate  $E_{bp}$ . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I -V) sous la lumière et dans le noir [34].  $E_{bp}$  est caractéristique du matériau et correspond au début de manifestation du photo courant  $I_{ph}$  proportionnel au flux lumineux et peut être exprimé par :

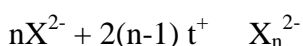
$$I_p = C_s (V_b - V)$$

Après la mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique s'établit, le niveau de Fermi  $E_F$  au sein du SC et son équivalent dans la solution (potentiel électrochimique) s'égalisent. Un champ électrique de jonction  $U$  résulte d'un transfert de charges entre le SC et le couple redox sous forme d'un pliage des bandes. Sous illumination, les réactions photo-électrochimiques entre les paires photo-générées sont séparées par le champ  $U$  dans la région RCS du SC conduisant aux réactions redox suivantes:

Électrode (E) :



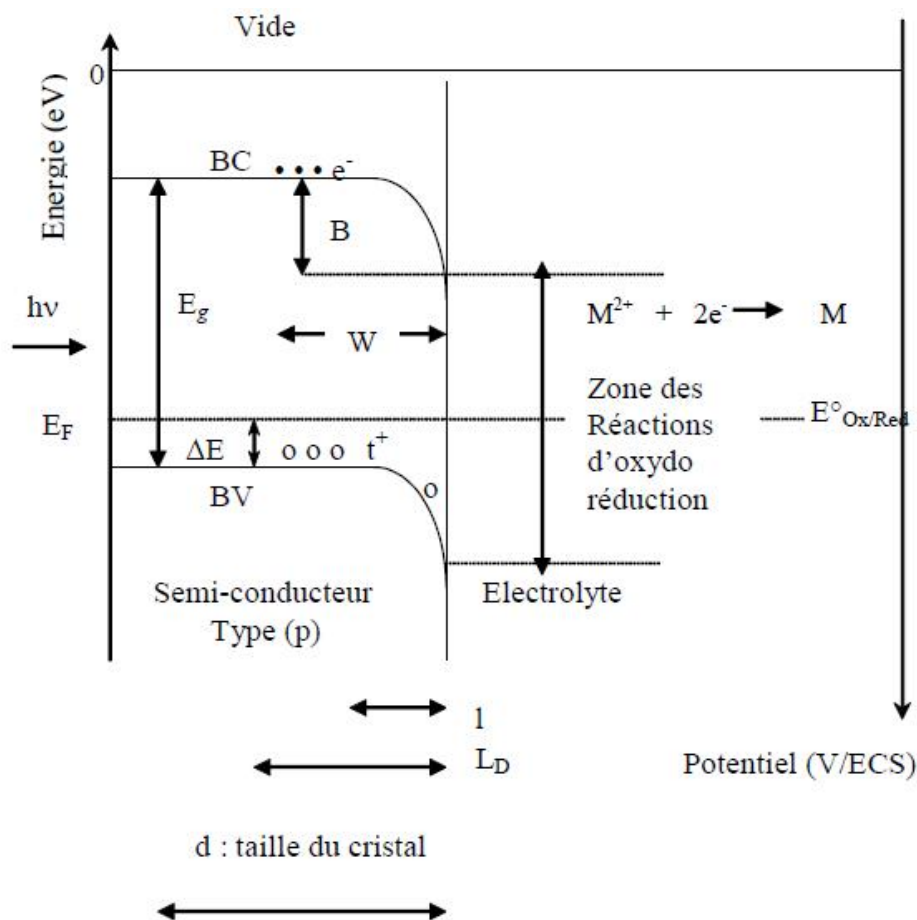
Contre électrode (CE) :



La séparation de charges s'effectue dans la zone du pliage où règne le champ électrique sur une longueur  $W$ :

$$W = \left( \frac{2W_0 S}{n \times e} \right)^{1/2}$$

Les électrons sont excités par des photons d'énergie adéquate ( $h\nu > E_g$ ). L'irradiation d'un SC de type  $n$  (resp. type  $p$ ) entraîne l'apparition d'un photo-courant anodique (resp. cathodique) avec un pliage de bandes dirigé vers le haut (resp. vers le bas). Au niveau de la contre électrode, les électrons excités dans la bande BC suivent le circuit extérieur pour réduire l'eau en hydrogène. Les trous se déplacent en sens opposé vers l'interface (semi-conducteur/électrolyte) pour oxyder les espèces réductrices (capteur de trous), ceci pour éviter le phénomène de photo-corrosion et d'augmenter aussi la durée de vie du matériau. Le capteur de trous permet de favoriser la séparation des charges. Le schéma ci-dessous illustre le processus du transfert de charges pour un matériau SC de type  $p$ :



**Figure II-5** Diagramme énergétique d'une jonction semi-conductrice (type  $p$ ) électrolyte.

B : band bending ou pliage de bandes

E : Energie d'activation

l : longueur de pénétration de la lumière  $l = 1/\alpha$ , fonction de la longueur d'onde

$\alpha$  : Coefficient d'absorption.

W : domaine d'existence du champ électrique

LD : distance parcourue par les porteurs de charge avant leur recombinaison, longueur de diffusion.

Les photons monochromatiques traversent une longueur égale à  $1/\alpha$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , étant le coefficient d'absorption optique et dépend de  $\lambda$ .

Les électrons générés dans la longueur de diffusion  $L_D$  ont une grande probabilité de diffuser vers RCS où ils pourront être séparés par le champ électrique de jonction [35]. Les paires ( $e^-/t^+$ ) se recombinent au-delà de la longueur de diffusion ( $L_D$ ) ; la recombinaison s'accompagne d'un effet radiatif (émission de rayonnements lumineux de photon) ou par un effet thermique (dégagement de la chaleur transmise au réseau cristallin).

Pour éviter la recombinaison des paires ( $e^-/t^+$ ), il faut que la longueur W de RCS soit plus grande que la longueur de pénétration (l) de la lumière.

$$L_D = \left( \frac{W_0 K T}{2 e^2 N_D} \right)$$

### II-6 PROPRIETES PHYSIQUES

Chacun sait que les semi-conducteurs sont transparents pour les photons d'énergie inférieure au gap. Les semi-conducteurs sont donc d'abord des isolants, avec un gap entre les derniers états remplis et les premiers états vides (si l'on néglige les états d'impuretés). Mais, de même que pour leurs propriétés électriques, les propriétés optiques des semi-conducteurs usuels, reposent sur l'existence d'états électroniques. C'est ce qui fait cet

ensemble de matériaux si riche et qui a donné lieu à tant d'études originales. Ainsi, les excitations élémentaires du cristal seront au premier ordre, des paires électron-trou [36].

A la longueur d'onde de la lumière excitatrice ( $\lambda_{exc}$ ) du semi-conducteur, est associée une énergie correspondant à la bande interdite du semi-conducteur qui suit la relation suivante:

$$\lambda_{exp}(nm) = \frac{1240}{E_g(eV)}$$

Les matériaux semi-conducteurs sont classés en deux catégories, ceux à faible bande interdite ( $< 3$  eV) absorbent des photons dans le domaine du visible, et ceux à large bande interdite ( $> 3$  eV) absorbent dans l'ultraviolet. L'absorption du rayonnement s'effectue dans une zone superficielle d'épaisseur définie à partir de la loi d'absorption, exprimée par la relation de Beer Lambert:

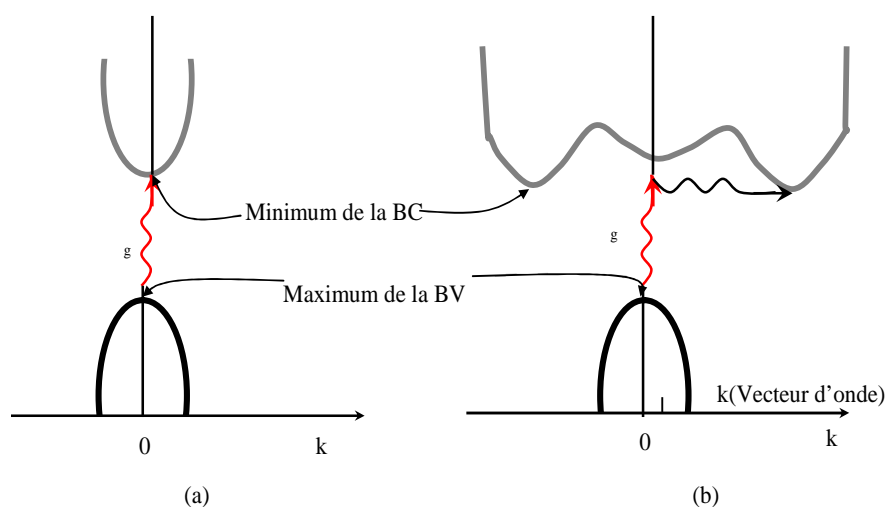
$$I(x) = I_0 \exp\{-\alpha_\lambda x\}$$

$I_0$  représente l'intensité lumineuse incidente à la surface du semi-conducteur,  $I(x)$  sa valeur à la profondeur ( $x$ ) de la surface et  $\alpha_\lambda$  le coefficient d'absorption optique en fonction de  $\lambda$ . Le coefficient  $\alpha_\lambda$  suit une variation en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) selon la relation de Pankov :

$$(\alpha_\lambda h\nu)^n = c(h\nu - E_g)$$

C'est une constante et  $n$  caractérise la nature de l'absorption optique,  $n=1/2$  et  $n=2$ , respectivement pour une transition indirecte et directe.

Une transition optique est dite directe, si le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction ; ils possèdent la même valeur du vecteur d'onde ( $k$ ) sur le diagramme  $E(k)$  (Figure. II-6) [30].



**Figure II-6** Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe, (b) indirecte [35].

### II-7 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

. Il existe de nombreuses techniques de **caractérisation des matériaux** solide qui reposent sur différents principes physiques de base, on cite parmi ces méthodes :

- Analyse par Thermogravimétrie (ATG) [37]
- Diffraction des rayons X (DRX) [38]
- Analyse Infra rouge (FTIR) [39]
- Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [40]
- Analyse par Microscopie Electronique à Balayage équipé d'un système d'analyse chimique (EDS) [41]
- Reflectance diffuse [42]
- Conductivité électrique [43]
- Pouvoir thermoélectrique [44, 45]

### II-8 CATALYSEURS INDUSTRIELLES

La catalyse industrielle est la pierre angulaire de l'industrie chimique. Plus de 80 % des procédés que l'industrie chimique a mis en œuvre font appel à la catalyse .a titre d'exemple, L'industrie du raffinage, la transformation du charbon ou du gaz naturel en

produits nécessite l'utilisation de catalyseurs. Une meilleure formulation et une meilleure composition des essences (meilleur indice d'octane) ont été rendues possibles à la suite du développement de catalyseurs d'isomérisation et d'aromatisation des paraffines. Les procédés catalytiques ainsi développés dans l'industrie du raffinage ont un impact considérable tant sur l'économie que sur la meilleure utilisation des matières premières [46].

### **II-9 REACTEURS INDUSTRIELS**

Dans de telles unités industrielles, le réacteur est généralement entouré d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction. Par ailleurs, on trouve également des réacteurs dans les installations de lutte contre la pollution pour épurer, par voie chimique, un certain nombre d'effluents (gaz de combustion, eaux résiduelles). Si, visitant diverses usines réalisant des fabrications chimiques variées, on s'attache à repérer les appareillages dans les quels s'opèrent précisément les transformations chimiques, on peut être surpris par la variété des formes et des dimensions de ces derniers [47].

### **II-10 GRANDES REACTIONS INDUSTRIELS**

Pour passer d'un concept de procédé de transformation, comme par exemple une réaction chimique démontrée en laboratoire, à une unité industrielle commerciale de grande échelle, plusieurs phases sont suivies. Ces phases constituent le processus d'industrialisation [48].

### **II-11 EXEMPLE D'APPLICATION**

Le schéma bloc, ou schéma fonctionnel, est un document fondamental de la voie d'accès décrivant l'ensemble des enchaînements ou étapes (réaction, séparation, mise en forme...) qui conduisent des matières premières au produit fini [49].

## II-12 EXERCICE

Trois matériaux catalyseurs semi-conducteurs ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ) sont caractérisés par diverse méthodes.

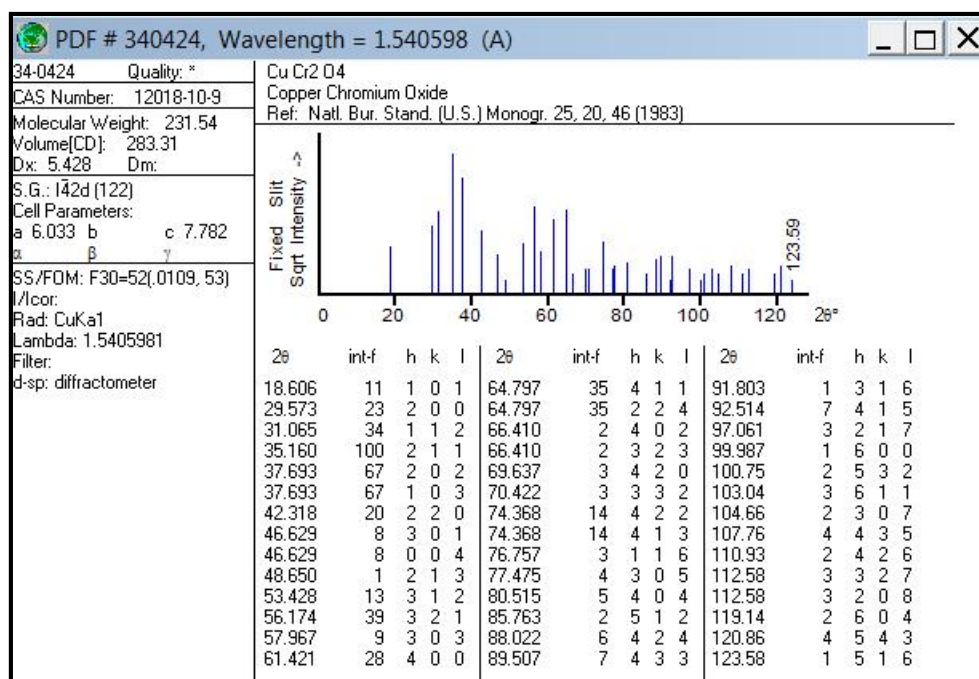
- Calculer leurs paramètres de maille ainsi que la position des bandes de valence et de conduction dans chaque matériau ?

### L'indexation Des Diagrammes De Poudre

L'indexation consiste à retrouver le réseau réciproque à partir de la position des pics, donc à partir de la liste de  $d^*hkl$ . Les paramètres de maille sont calculés à partir du spectre de diffraction X (DRX) du spinelle  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  qui cristallise dans une symétrie quadratique par la résolution de l'équation distance inter-réticulaire:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{Où } h, k, \text{ et } l \text{ sont les indices de Miller. Les}$$

paramètres de maille calculés sont:  $a = 6,0247 \text{ \AA}$  et  $c = 7,4619 \text{ \AA}$  qui sont confort avec la fiche ASTM suivante :



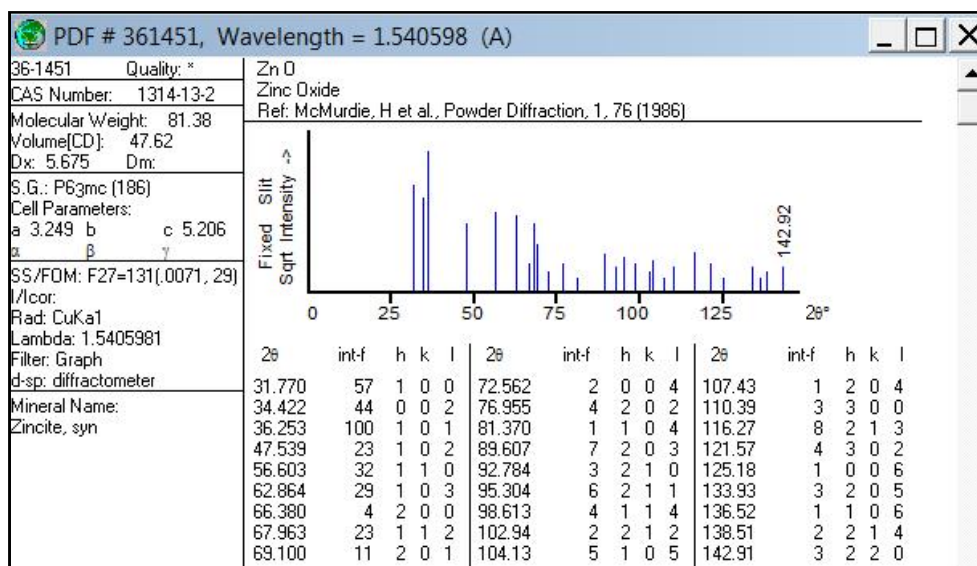
Fiche ASTM du spinelle  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

Dans le cas d'une structure hexagonale de ZnO la distance inter-réticulaire est reliée aux paramètres de maille et aux indices de Miller par l'expression suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{1}{c^2}}}$$

De cette formule, on peut déterminer le paramètre **C** en prenant les plans pour lesquels  $h=k=0, l=2$ , et le paramètre **a** en prenant les plans pour lesquels  $h=1, k=l=0$ .

L'oxyde ZnO présente une bonne cristallinité où tous les pics sont indexés dans structure hexagonale wurtzite dans la fiche ASTM Suivante.



*Fiche ASTM du spinelle ZnO.*

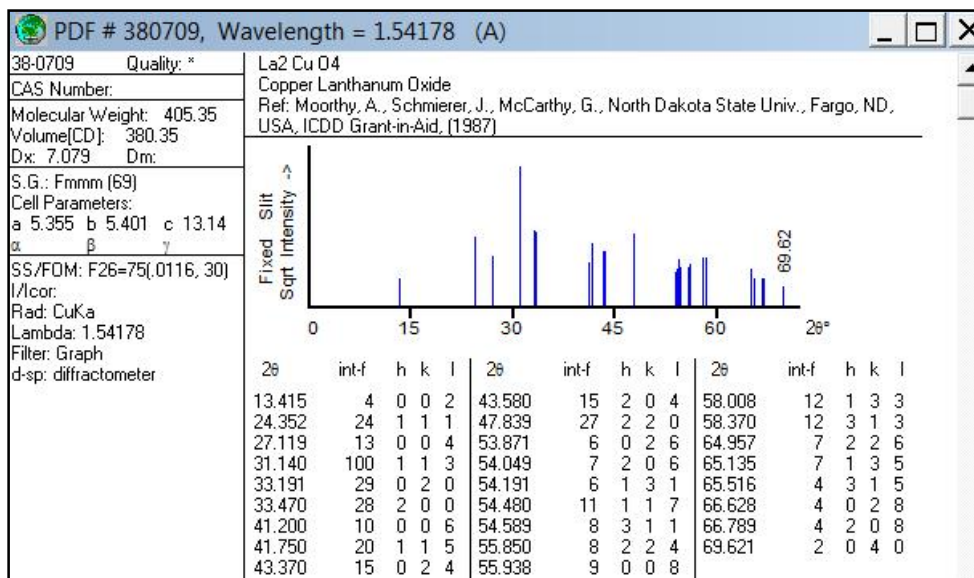
Les pics du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sont indexés dans une symétrie orthorhombique (Groupe spatiale : Fmmm), la résolution de l'équation distance interarticulaire:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Donne Les paramètres de maille  $a = 5,3339 \text{ Å}$  et  $b = 5,4049 \text{ Å}$  et  $c = 1,31109 \text{ Å}$ . L'oxyde cristallise dans la structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . La comparaison avec les données des fichiers



ASTM ci-dessous montre que la poudre obtenue n'est autre que  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  pur avec une structure hexagonale.



*Fiche ASTM du spinelle  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .*

### Prediction Du Potentiel De La Bande Plat A Partir De L'électronégativité ( )

Le potentiel de la bande plate ( $E_{bp}$ ) est essentiel pour la photo catalyse. Il est donné par rapport à l'électrode au calomel saturé à partir de la relation suivante:

$$E_A = 4,75 + E_b + E_a + 0,059 \times \text{pH}$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation c.à.d. la différence entre le niveau de Fermi et la BC (pour un Sc de type  $n$ ) ou la bande BV (pour un Sc de type  $p$ ),  $E_A$  est l'électroaffinité,  $\text{pH}$  = est la chute de potentiel a travers la double couche électrochimique due à l'adsorption spécifique des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ , avec :

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{solution}} - \text{pzzp}$$

Et pzzp est le pH correspondant à une charge adsorbée nulle sur la surface de la poudre.

### Calcul de la position des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur par la méthode de Mulliken

Les potentiels de la bande de conduction ( $E_{BC}$ ) et de valence ( $E_{BV}$ ) des photocatalyseurs au point de charge nulle peuvent être calculés à partir de la largeur de bande interdite et de l'électronégativité de Mulliken des semi-conducteurs selon les formules suivantes:

$$E_{BV} = \chi - E_e + \frac{E_g}{2}$$

$$E_{BC} = \chi - E_e - \frac{E_g}{2}$$

Où  $\chi$  représente la moyenne géométrique des électronégativités de Mulliken des différents atomes composant le phot-catalyseur,  $E_e$  l'énergie des électrons libres ( $E_e = 4,5$  eV sur l'échelle d'hydrogène) et  $E_g$  la largeur de bande interdite du photo-catalyseur. L'électroaffinité des semi-conducteurs peut être déterminée à partir de la relation:

$$E_A = \chi_s - \frac{1}{2} E_g$$

D'après Mulliken l'électronégativité d'un atome neutre est défini comme la moyenne arithmétique de : ( $A_e$ ) et de l'énergie d'ionisation ( $E_i$ ) de l'atome :

$$\chi = \frac{A_e + E_i}{2}$$

Le détail des calculs des différents photo-catalyseurs est exposé ci-dessous.

$\chi$  Pour chaque semi-conducteur est donné par la relation:

$$\chi_Z = \left( \frac{1}{Z} \quad \frac{1}{O} \right)^{\frac{1}{2}} \quad C = \left( \frac{1}{C} \quad \frac{2}{C} \quad \frac{4}{O} \right)^{\frac{1}{7}}$$

$$\chi_{CuLa_2O_4} = \left( \chi_{Cu}^1 \chi_{La}^2 \chi_O^4 \right)^{\frac{1}{7}} \quad S = \left( \frac{1}{S} \quad \frac{2}{O} \right)^{\frac{1}{3}}$$

### III-1 DEFINITION

#### III-1-1 L'électro-catalyse

L'électro-catalyse est caractérisée par l'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques par les propriétés du matériau d'électrode ou de sa surface. On attend donc d'un électro-catalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension donnée et une sélectivité pour la réaction considérée.

Les métaux et en particulier les métaux nobles (mais aussi le Ni et d'autres métaux de transition) sont depuis longtemps connus pour leurs propriétés électro-catalytiques. C'est dans les années 60 qu'il est apparu clairement qu'une partie des propriétés prêtées aux métaux était en réalité due à la couche d'oxyde qui les recouvre. Ceci a donné un grand essor aux recherches sur l'électrocatalyse sur les oxydes métalliques, d'autant plus que la mise au point en 1964 d'électrodes pour la préparation électrolytique du chlore constituées de couches d'oxydes donnait une confirmation industrielle à cet intérêt.

Comme la catalyse avec laquelle elle a beaucoup de points communs, l'électro-catalyse fait appel à la chimie-physique du solide pour expliquer les résultats qu'elle obtient et pour prévoir les propriétés des électro catalyseurs.

En ce sens elle constitue un domaine particulier de l'électrochimie. Des livres comportant des chapitres de mise au point sont parus il y a quelques années [50], Nous insisterons plus particulièrement sur les méthodes de préparation, la caractérisation des produits obtenus et l'étude des propriétés électro-catalytiques.

#### a) Electro-catalyse sur oxydes métalliques

De nombreux produits ont fait l'objet d'études, parmi les oxydes simples le  $\text{RuO}_2$  et le  $\text{IrO}_2$  ont été l'objet de nombreux travaux [51] et ont montré une activité électro catalytique intéressante. Les oxydes mixtes contenant un ou plusieurs cations de métaux de transition représentent une classe de composés particulièrement attractifs car en changeant la composition (ce que l'on peut souvent faire sur un intervalle assez large) on peut faire varier les propriétés comme la conductivité, la surface spécifique et bien sûr l'activité catalytique de

manière continue. Parmi les oxydes mixtes deux classes ont fait l'objet d'études intensives : les spinelles et les pérovskites.

- A. Les spinelles, de formule  $M M'_2O_4$  (M et M') étant généralement des métaux de transition) sont particulièrement représentés par  $Co_3O_4$  et  $NiCo_2O_4$  mais aussi par les manganites moins conductrices mais souvent d'activité électrocatalytique supérieure.
- B. Les pérovskites, de formule  $ABO_3$  (A gros cation, B métal de transition) par exemple  $LaNiO_3$  ou  $LaCoO_3$ . Dans cette classe d'oxyde les "bronzes" ( $Na_xWO_3$  par exemple) ont éveillé il y a une quinzaine d'année un intérêt qui est vite retombé quand on s'est aperçu que leurs propriétés électrocatalytiques provenaient seulement d'un dopage au platine provenant d'une préparation par électrolyse sur des électrodes de platine.
- C. Les oxydes de type pyrochlore  $A_2B_2O_7$ . n'ont, encore fait l'objet que de quelques études mais semblent prometteurs bien que l'on ait des doutes sur leur stabilité à long terme.

#### b) Réactions étudiées

Parmi les réactions les plus étudiées sur oxydes métalliques on peut citer

- la production électrolytique du chlore qui a mis en évidence il y a près de 30 ans l'intérêt de l'électrocatalyse sur oxydes métalliques. Les électrodes appelées DSA (Dimensionally Stable Anodes) ont constitué un progrès décisif pour cette industrie.
- les réactions de l'oxygène *la réduction*  $O_2 + OH^-$  a des applications potentielles extrêmement importantes dans les piles à combustible et les piles métal/air (Zn/air en particulier) *l'oxydation*  $OH^- + O_2$  constitue la réaction limitante pour l'électrolyse de l'eau et par conséquent pour la production électrolytique de l'hydrogène.
- beaucoup d'autres réactions peuvent être envisagées également en constatant par exemple que le  $Co_3O_4$  ou le  $LaNiO_3$  sont intéressants en phase gazeuse pour l'oxydation du CO.

Compte tenu de l'instabilité générale des oxydes en milieu acide (mais elle reste à préciser et à vérifier), peu de réactions ont été étudiées dans ces milieux. L'oxydation des alcools n'a fait l'objet que de peu d'études [52].

### III-1-2 La Photo-Catalyse

La photo-catalyse compte parmi les procédés les plus étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. L'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photo-catalyseurs ont été testés :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  [53,54]. L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le plus étudié, car il présente une stabilité photo-chimique et une activité photo-catalytique dans un large domaine de pH.

Le principal verrou technologique réside dans la nature de  $\text{TiO}_2$  à cause de son gap électronique relativement élevé ( $\approx 3 \text{ eV}$ ). En effet, son activation se fait à très haute énergie et seule une très faible fraction à la lumière solaire dans la région UV peut être exploitée (2 à 3%). Ceci provient du fait que la bande de valence dérive de  $\text{O}^{2-}$  : orbitale  $2p$  tandis que la bande de conduction est constituée de l'orbitale du métal. Cet inconvénient peut être surmonté en augmentant l'énergie de la bande de valence par l'introduction d'une impureté cationique ou anionique qui permet par conséquent de réduire la largeur de la bande interdite [55].

A cet égard, les oxydes  $\text{CuMO}_2$  où M est couramment un métal comportant une orbitale  $3d$ -métal, sont des oxydes thermodynamiquement stables et cristallisent dans la structure delafossite. Ces oxydes sont actifs dans le visible avec un gap inférieur à 3 eV.

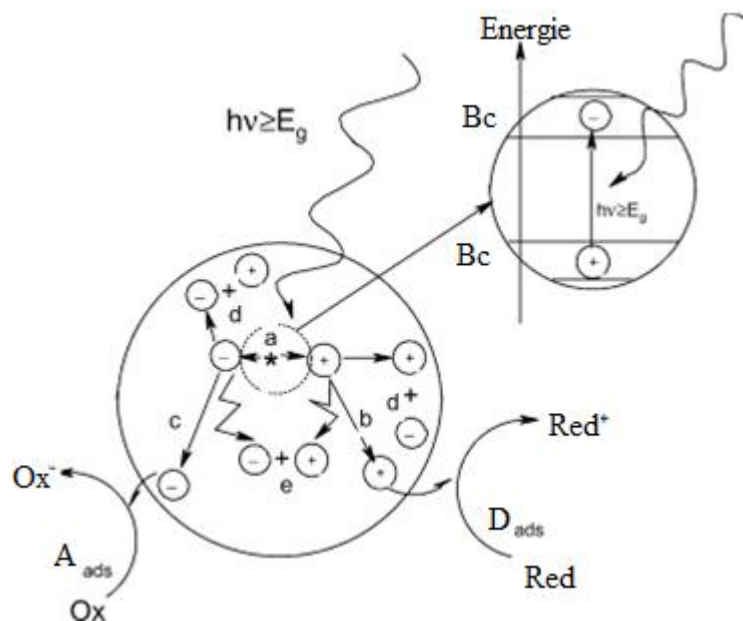
### III-2 PRINCIPE DE LA PHOTO-CATALYSE HETEROGENE

Une réaction de photo-catalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydo-réduction qui se produit à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

Le principe de la photo-catalyse hétérogène repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur. Cette dernière se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, donnant ainsi

naissance à une paire ( $e^-/h^+$ ) [56]. Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur.

Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur).



**Figure III-1:** Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de pair électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron ( $D$ ) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron ( $A$ ) (oxydant) et (b) recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de  $TiO_2$  respectivement [33].

### III-3 APPLICATION DE LA PHOTO-CATALYSE

Elle s'applique désormais au verre, à la céramique, à la peinture, aux métaux, aux lampes d'éclairage, aux revêtements routiers et aux liants cimentaires.

Plusieurs étapes technologiques ont été franchies avec les applications ménagères pour traiter les composés organiques volatils (COV) et moisissures, puis avec les revêtements intérieurs et extérieurs des bâtiments [57].

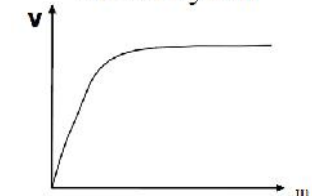
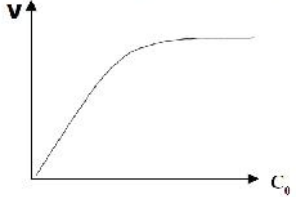
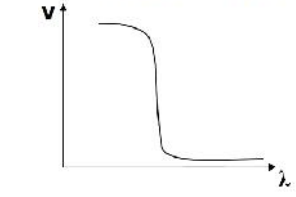
Elle est aussi appliquée à la dépollution de l'air ; les dispositifs de décontamination de l'air peuvent se présenter sous un large spectre de traiteur d'air-épurateur, assainisseurs sous forme de lampes, brumisateurs qui dépolluent durablement l'atmosphère ambiante

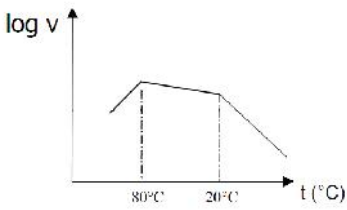
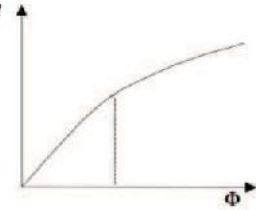
## III-4 FACTEURS INFLUENÇANT LA CINETIQUE DE DE REACTION PHOTOCATALYSTIQUE

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend de plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse. L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale pour la photo-catalyse. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader sur la surface du catalyseur. En principe ces molécules à l'état adsorbé favorisent la photocatalyse. Le flux photonique, la masse du catalyseur, la température du milieu ainsi que le pH sont généralement les paramètres les plus abordables en études photocatalytiques.

Aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle, les cinétiques des réactions photocatalytiques dépendent de cinq principaux facteurs présentés dans le tableau III-1:

**Tableau III-1 Paramètres physiques influençant la cinétique des réactions photo catalytiques.**

<p><b>Influence de la masse du catalyseur</b></p> 	<p>La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au dessus d'une certaine masse de catalyseur <math>m</math>, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur.</p> <p>Ce palier est dû à un effet d'écrantage du photocatalyseur, ce qui entraîne l'existence d'une masse optimale qui dépend des conditions opératoires et des propriétés du photocatalyseur.</p>
<p><b>Influence de la concentration du réactif</b></p> 	<p>Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration en réactifs et suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.</p> <p>En négligeant en première approximation l'adsorption des produits et des intermédiaires, la vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de recouvrement des sites actifs. Ainsi, à faible concentration, la vitesse est directement proportionnelle à la concentration en réactif, alors qu'à forte concentration (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration.</p>
<p><b>Influence de la longueur d'onde</b></p> 	<p>La vitesse de réaction est fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite. Le gap du <math>\text{TiO}_2</math> est d'environ 3,2 eV pour l'anatase ( 388 nm) et de 3,02 eV pour le rutile ( 413 nm)</p>

<p><b>Influence de la température</b></p> 	<p>De par l'activation photonique du photocatalyseur, le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique sous forme de chaleur. Toutefois, la température agit sur les propriétés d'adsorption et de désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charge. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20 °C et 80°C: à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température.</p>
<p><b>Influence du flux lumineux</b></p> 	<p>Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photocatalytique et influent donc directement sur la vitesse de réaction. A faible irradiance, les paires <math>e^-/h^+</math> sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire (le trou est l'espèce limitante dans le cas du <math>TiO_2</math>). A irradiance plus forte, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires <math>e^-/h^+</math> devient trop importante. A très forte irradiance, la vitesse est alors indépendante de l'irradiance et on atteint un plateau.</p>

### III-5 MODELE DE LANGMUIR HINSHELWOOD

Dans la littérature, les cinétiques de dégradation photocatalytique de nombreux polluants suivent un premier ordre apparent. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood s'est imposé pour décrire la cinétique de la réaction.

Le modèle de L\_H est donc très largement utilisé pour décrire les résultats expérimentaux en photocatalyse hétérogène. Les hypothèses du modèle précisent que lorsque la cinétique de dégradation photocatalytique est en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'adsorption du substrat sur le matériau est considérée comme l'étape la déterminante du processus [58,59]. La vitesse de la réaction dépend de la concentration  $C_0$  et le processus est décrit par la réaction pseudo ordre un:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} C$$

$K_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$  est la constante de vitesse apparente. L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t$$



### III-6 EXEMPLE D'APPLICATION

La photocatalyse est souvent employée pour minéraliser totalement de nombreux composés organiques en phase liquide ou gazeuse, ce qui laisse entrevoir un large champ d'applications.

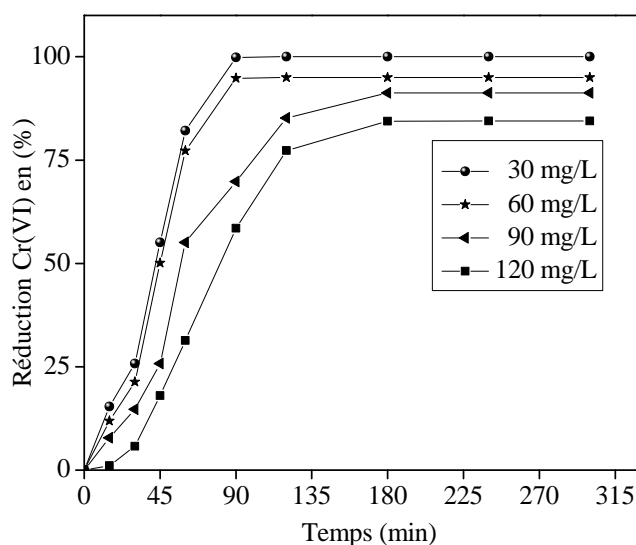
Elle peut être utilisée dans le traitement de l'eau, de l'air, pour la désodorisation et aussi comme agent antibactérien. La photocatalyse est déjà employée dans le traitement de l'air, son assainissement, sa désodorisation et peut trouver une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Dans l'industrie, elle est déjà employée pour l'utilisation de verre autonettoyant mais cette application est associée à une seconde propriété : la superhydrophilie.

Certains industriels du traitement de l'air utilisent la photocatalyse pour décontaminer l'air, notamment en éliminant certains CMR comme le formaldéhyde et le benzène (deux cancérigènes avérés). La technologie n'étant pas sélective, elle élimine quasiment tous les COV.

### III-7 EXERCICE

- Calculer le rendement quantique de la réaction de photo-réduction du chrome hexavalent sous lumière solaire en présence de semi-conducteurs tel que ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ). En prenant en considération un point où  $E_g = 1,40 \text{ eV}$  et  $1,27$  (gap de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) qui correspond à  $\lambda_{\text{seuil}} (= 1240/E_g)$  [60,64].
- Déduire la cinétique de réduction photocatalytique de l'hétéro-système  $\text{CuLa}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$  suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood ?
- Calculer les constantes de vitesse apparente ainsi que  $K_r$  et  $K_s$  ?

### Données



**Figure III-2** Réduction de  $\text{HCrO}_4^-$  sur le système  $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$  /solution en milieu acide ( $\text{pH} \sim 4$ )[65]

## SOLUTION

La différence entre la concentration initiale ( $C_0$ ) et la concentration à l'instant  $t$  ( $C_t$ ) correspond à la concentration de  $[\text{HCrO}_4^-]$  photo-réduite [63].

Luxmètre commercial mesure le flux moyen, qui donne une puissance moyenne de  $1000 \text{ W m}^{-2}$ , cette dernière fluctue à  $\pm 30 \text{ W m}^{-2}$ . Le spectre solaire contient  $\sim 5\%$  de radiation UV, soit une valeur moyenne de  $\sim 50 \text{ W}$  qui correspond à l'énergie de  $n$  photons ( $80 \times 10^{19} \text{ eV}$ ).

La surface du spectre solaire (Figure IV-9 par rapport à ce point fait une droite, de tel manière d'obtenir deux surfaces égales, l'estimation de ces surfaces nous permet d'aboutir à un flux moyen correspondant à la longueur d'onde d'un photon au niveau de la mer  $\lambda = 380 \text{ nm}$ , ce qui nous permet de calculer l'énergie d'un photon:

$$E_h = \frac{1240(\text{ev})}{\lambda}$$

### CHAPITRE III ELECTRO-CATALYSE, REACTIONS PHOTO-CATALYTIQUES

---

En divisant l'énergie de  $n$  photons par la valeur moyenne du photon ( $hc/\lambda_{\text{moy}}$ ), on obtient le nombre de photons effectifs:

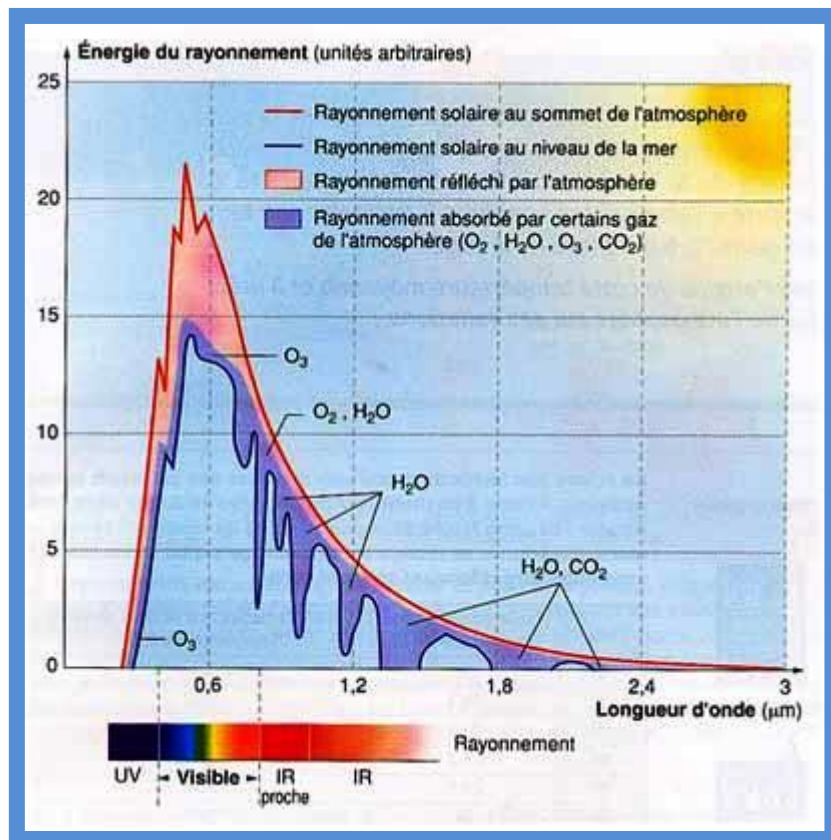
$$\frac{\text{energie de } n \text{ photons}}{\text{energie de 1 photon}} = 9,58 \times 10^1 \text{ photons/s}$$

Le rendement quantique peut alors se calculer aisément:

$$= \frac{3 \times \text{nbre de HCrO}_4^- \text{ réduit}}{\text{nbre de photons}}$$

Le nombre 3 intervient car la réaction ( $\text{HCrO}_4^- + 7 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 11 \text{H}_2\text{O}$ ) nécessite 3 électrons.

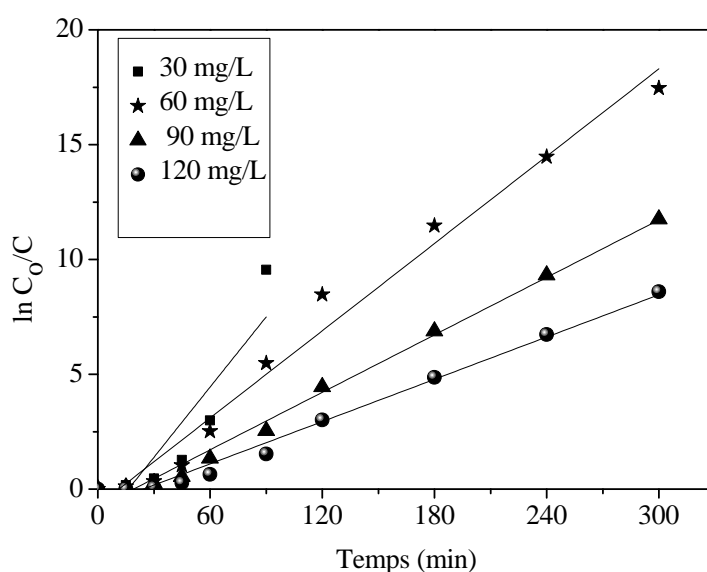
Le rendement quantique de la photo réduction du Cr(VI) pour les deux systèmes  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  de 0,15% et 0,17%.



**Figure III-3** Spectre solaire à différentes altitudes [66].

## DÉTERMINATION DE L'ORDRE ET DE LA CONSTANTE DE VITESSE

Afin de calculer les constantes de vitesse apparente, nous avons d'après les données la transformée  $\ln (C_0/C)$  de la courbe de variation de la concentration ( $C/C_0$ ) de la réduction du Cr(VI) en fonction du temps d'irradiation obtenue à différentes concentrations initiales de ce dernier [66]. Au départ en représentant ces courbes, et on fait montre qu'elle corrèle parfaitement avec l'allure d'une droite d'équation  $\ln (C_0/C) = 1/K_{app}$  avec des coefficients de corrélation relativement élevés.



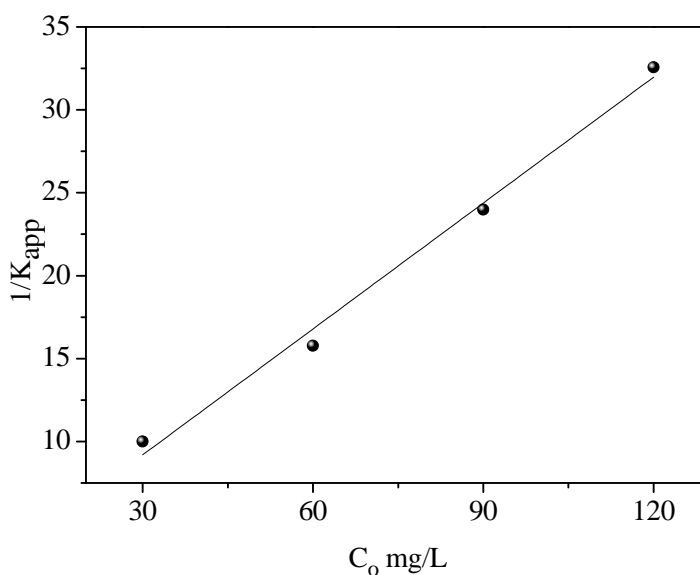
**Figure III-4** Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse de la photo-réduction de chromates [61]

Alors la cinétique suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère de catalyse hétérogène du système, avec la vitesse  $V$  proportionnelle à la quantité  $q$  adsorbée par le gramme de catalyseur utilisé dans ce cas.

Les valeurs des constantes apparentes et des coefficients de régressions sont représentés dans le tableau VI-1.

**Tableau III-2 :** Les constantes de la vitesse de la photo réduction sur le système  $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$  en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

$C_0$ mg/ L	$R^2$	$k_{app}$
30	0.8724	0.1000
60	0.9819	0.06337
90	0.9911	0.0417
120	0.98560	0.0307



**Figure III-5** La variation de  $1/K_{app}$  en fonction de la concentration initiale de  $\text{HCrO}_4^-$  en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood [61].

La pente et l'intersection de la droite linéaire de  $1 / K_{app}$  en fonction de  $C_0$  donne les constantes  $k_r$  ( $3,9525 \text{ mg / L min}^{-1}$ ) et  $K_S$  ( $0,15767 \text{ mg / L}$ ).

Alors la photo-catalyse est une voie émergente pour résoudre les problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant réduire les produits minéraux et oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. C'est un processus de purification combinant à la fois la catalyse hétérogène et les technologies solaires.

L'emploi des catalyseurs se fait en deux façons différentes pour des applications photo-catalytiques :

- En suspension.
- Supporté.

Dans ce dernier cas il faudra fixer ou faire un dépôt du photo-catalyseur sur un support approprié.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. « Catalyse homogène », Encyclopædia Universalis [en ligne], <http://www.universalis.fr/encyclopedie/catalyse-catalyse-homogene>.
- [2]. B Delmon *Introduction à la cinétique hétérogène* Editions, 1969.
- [3]. Lynch, John. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Editions Technip, 2001.
- [4]. Perrin, Stéphane. *Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octaoxyde de triuranium par l'hydrogène*. Diss. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002.
- [5]. Delmon, Bernard. *Introduction à la cinétique hétérogène*. No. 15. Editions Technip, 1969.
- [6]. Le Page, J. F. *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Editions Technip, 1978.
- [7]. Scacchi, Gérard. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011.
- [8]. Marcilly, Christian. "Catalyse acido-basique (application au raffinage et à la pétrochimie)." *Publications de l'institut français du pétrole* (2003).
- [9]. Ralph G. Pearson, « Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principes », *J. Chem. Educ.*, n° 45, 1968, p. 581–586
- [10]. LETURCQ, Philippe. "Composants semi-conducteurs." *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique* 4.D3100 (1999):1-15.
- [11]. Mitchell, Peter. "A new redox loopformalityinvolvingmetal-catalysedhydroxide-ion translocation A Hypothetical Cu loop mechanism for cytochrome oxidase." *FEBS letters* 222.2 (1987): 235-245.
- [12]. Meunier, Bernard, ed. *Biomimeticoxidations catalyzed by transition metal complexes*. World Scientific, 2000.
- [13]. Kettle, Sidney FA. *Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination*. De Boeck Supérieur, 1999.

- [14]. Benzonana, G., and P. Desnuelle. "Etude cinétique de l'action de la lipase pancréatique sur des triglycérides en émulsion. Essai d'une enzymologie en milieu hétérogène." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Enzymology and Biological Oxidation* 105.1 (1965): 121-136.
- [15]. Shriver, Duward F., and Mr Peter William Atkins. *Chimie inorganique*. De Boeck Supérieur, 2001.
- [16]. Boyer, J., et al. "Réduction sélective de composés carbonyles par catalyse hétérogène à la surface des sels." *Tetrahedron* 37.11 (1981): 2165-2171.
- [17]. Koller, Emilien. *Génie chimique*. Dunod, 2010.
- [18]. Coq, Bernard, et al. "Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène." *L'Actualité chimique* 338 (2010): 64.
- [19]. Hezabra, Adel. *Calcul de la résistivité des semi-conducteurs irradiés*. Diss. Faculté des sciences et de la technologie université Mohamed Khider-Biskra, 2005.
- [20]. Oudet, X. "Conductivité et supraconductivité." *Annales de la Fondation Louis de Broglie*. Vol. 14. No. 1. 1989.
- [21]. S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 81 (1994) 199-203.
- [22]. S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis, *Materials Science and Engineering: B* 150 (2008) 116-120.
- [23]. M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, Synthesis of highly active nanocrystalline WO<sub>3</sub> and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1980-1984.
- [24]. Suja P. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO, 31 (2010) 247-249
- [25]. B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.
- [26]. Mercier, Jean P., Gérald Zambelli, and Wilfried Kurz. *Introduction à la science des matériaux*. Vol. 1. PPUR presses polytechniques, 1999.



- [27]. El Halouani, F., and A. Deschanvres. "Interfaces semi-conducteur-electrolyte: Correlations entre le potentiel de bande plate et les echelles d'electronegativite." *MaterialsResearch Bulletin* 17.8 (1982): 1045-1052.
- [28]. Gerl, Maurice, and Jean-Paul Issi. *Physique des matériaux*. Vol. 8. PPUR presses polytechniques, 1997.
- [29]. Chovet, A., and P. Masson. "PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS." *Cours de l'école polytechnique universitaire de Marseille* (2004).
- [30]. K Uosaki, K., & Kita, H. (1983). Effects of the Helmholtz layer capacitance on the potential distribution at semiconductor/electrolyte interface and the linearity of the Mott-Schottky plot. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(4), 895-897.
- [31]. Valleau, J. P., & Torrie, G. M. (1982). The electrical double layer. III. Modified Gouy– Chapman theory with unequal ion sizes. *The Journal of Chemical Physics*, 76(9), 4623-4630.
- [32]. Lemasson, P., Baticle, A. M., & Vennereau, P. (1976). Mesures d'impédances en électrochimie des semi-conducteurs: Influence des états de surface. *Surface Science*, 59(1), 177-194.
- [33]. Amouyal, E. (2003, June). Photochimie supramoléculaire et complexes de coordination. In *Journal de Physique IV (Proceedings)* (Vol. 108, pp. 239-242). EDP sciences.
- [34]. Planel, R. "Propriétés optiques des semi-conducteurs et de leurs hétérostructures." *Collection de la Société Française d'Optique*. Vol. 6. EDP Sciences, 1998.
- [35]. Pankov, Z. Optical processes in semiconductors, Mir, Moscow (1973).
- [36]. Daunois, A., and J. L. Deiss. "SPECTROSCOPIE DE MODULATION LES EFFETS D'EXCITONS DANS LES SPECTRES ÉLECTRO-OPTIQUES." *Le Journal de Physique Colloques* 35.C3 (1974): C3-53.
- [37]. Grosjean, François, et al. "Couplage analyse thermogravimétrique et émission acoustique pour l'étude de la corrosion haute température." *Spectra analyse* 279 (2011): 35-44.
- [38]. Tihay, F., et al. "Intérêt de l'étude par diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission d'un catalyseur composite à base de fer et de cobalt." *Le Journal de Physique IV* 10.PR10 (2000): Pr10-541.

- [39]. Dubernet, Marc, and Matthieu Dubernet. "Utilisation de l'analyse infrarouge à transformée de Fourier pour l'analyse oenologique de routine." *Revue Française d'œnologie* 181 (2000): 10-13.
- [40]. LE GRESSUS, Claude. "Microscopie électronique à balayage." *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 1.P865 (1995): P865-1
- [41]. Jouffrey, B., and J. Sevely. "Utilisation en microscopie électronique des pertes d'énergie des électrons pour l'analyse chimique locale." *Revue de Physique Appliquée* 11.1 (1976): 101-111.
- [42]. Ueda, Yukio, et al. "Reflectance diffuse optical tomography: its application to human brain mapping." *Japanese journal of applied physics* 44.9L (2005): L1203.
- [43]. Vermeil, Catherine, et al. "Photo-conductivité électrique et photo-ionisation dans les diélectriques liquides." *Journal de Chimie Physique* 61 (1964): 596-606.
- [44]. Dordor, Patrice, Emile Marquestaut, and Gérard Villeneuve. "Dispositif de mesures du pouvoir thermoélectrique sur des échantillons très résistants entre 4 et 300 K." *Revue de Physique Appliquée* 15.11 (1980): 1607-1612.
- [45]. De Casteljaud, P. De Faget, and J. Friedel. "Étude de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique des impuretés dissoutes dans les métaux nobles." *J. phys. radium* 17.1 (1956): 27-32.
- [46]. Le Page, J. F. *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Editions Technip, 1978.
- [47]. Borekov, G. K., and M. G. Slinko. "H4. Calcul des processus catalytiques dans les reacteurs industriels." *Chemical Engineering Science* 14.1 (1961): 259-272.
- [48]. Selle, Laurent. *Simulation aux grandes échelles des interactions flamme/acoustique dans un écoulement vrillé*. Diss. Toulouse, INPT, 2004.
- [49]. Brouard, Hélène. *Etude et développement de systèmes de conduite de procédés chimiques à l'échelle du laboratoire. Mise au point de l'interface utilisateur*.
- [50]. Poillerat, G. "Electrocatalyse sur oxydes métalliques." *Le Journal de Physique IV* 4.C1 (1994): C1-107.
- [51]. Furlong, D. N., et al. "Electrodes of Conductive Metallic Oxides." *Part B, Elsevier, Amsterdam* 367 (1981).
- [52]. Horowitz, H. S., J. M. Longo, and H. H. Horowitz. "Oxygen electrocatalysis on some oxide pyrochlores." *Journal of the Electrochemical Society* 130.9 (1983): 1851-1859.

- [53]. Lacombe, Sylvie, et al. "La photocatalyse pour l'élimination des polluants." *Actualite Chimique* 308 (2007): 79.
- [54]. Karunakaran C., Anilkumar P., 2007. Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion. *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 265: 153.
- [55]. Brahimi R., Bessekhoud Y., Trari M., 2012. Physical properties of  $N_xTiO_2$  prepared by sol-gel route. *Physica B: Condensed Matter*, 407: 3897.
- [56]. Mills A., Le Hunte S., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108: 1.
- [57]. Vu, Brigitte, Patrice Hernu, and Nelly Olin. *Construire ou rénover en respectant la Haute Qualité Environnementale: Edition revue et mise à jour de la RT 2005 et de la certification Cequami*. Editions Eyrolles, 2011.
- [58]. Fujishima, Akira. "Electrochemicalphotolysis of water at a semiconductorelectrode." *nature* 238 (1972): 37-38.
- [59]. Herrmann, Jean Marie. "Environmentalphotocatalysis: perspectives for China." *Science China Chemistry* 53.9 (2010): 1831-1843.
- [60]. Sohn, H. Y., &Szekely, J. (1973). A structural model for gas-solidreactions with a movingboundary-IV. Langmuir-Hinshelwoodkinetics. *Chemical Engineering Science*, 28(5), 1169-1177.
- [61]. Gates, B. C., &Johanson, L. N. (1971). Langmuir-hinshelwoodkinetics of the dehydration of methanolcatalyzed by cation exchange resin. *AIChE Journal*, 17(4), 981-983.
- [62]. Lahmar, H., et al. "Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system  $CuCr_2O_4/ZnO$ ." *Journal of MolecularCatalysis A: Chemical* 353 (2012): 74-79.
- [63]. Lahmar, H., and M. Trari. "Photocatalytic generation of hydrogen under visible light on  $La_2CuO_4$ ." *Bulletin of Materials Science* 38.4 (2015): 1043-1048.
- [64]. Lahmar, H., et al. " $HCrO_4^-$  reduction on the novel heterosystem  $La_2CuO_4/SnO_2$  under solar light." *Environmental Progress & Sustainable Energy* 34.3 (2015): 744-750.
- [65]. Mekatel, H., et al. "Photocatalytic reduction of Cr (VI) on nanosized  $Fe_2O_3$  supported on natural Algerian clay: characteristics, kinetic and thermodynamic study." *Chemical engineering journal* 200 (2012): 611-618.
- [66]. Thèse de doctorat H. lahmar USTHB N° 04-2016 « Elaboration de nouveaux matériaux semi-conducteurs en vue de leurs applications pour la protection environnementale ».