Institutional Repository - Research Portal
Dépôt Institutionnel - Portail de la Recherche
researchportal.unamur.be
University of Namur

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Conception de matériaux macroporeux de type opale inverse à des fins photocatalytiques dans le domaine du visible

Van Der Schueren, Benoit

Award date:
2016

Awarding institution:
Universite de Namur

Link to publication

General rights
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Download date: 02. May. 2026

UNIVERSITÉ DE NAMUR

FACULTE DES SCIENCES

Conception de matériaux macroporeux de type opale inverse à des fins photocatalytiques dans le domaine du visible

- Version finale-

Dissertation présentée par
Benoit Van der Schueren
en vue de l'obtention du grade
De Docteur en Sciences

Composition du Jury :

Prof. Benoit Heinrichs (Ulg, Liège)
Dr. Alexandru Vlad (UCL, Louvain-la-Neuve)
Prof. Carmela Aprile (UNamur, Namur)
Prof. Olivier Deparis (UNamur, Namur)
Prof. Steve Lanners (UNamur, Namur)
Prof. Bao-Lian Su (UNamur, Namur, Promoteur)

2016

Université de Namur
FACULTE DES SCIENCES

Enseignement du Département de Chimie
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR
Téléphone : + 32 (0) 81.72.54.44 - Téléfax : + 32 (0) 81.72.54.40
E-mail : enseignement.chimie@unamur.be - https://www.unamur.be/sciences/chimie

Conception de matériaux macroporeux de type opale inverse à des fins photocatalytiques dans le domaine du visible

Van der Schueren Benoit

Résumé

Dans le cadre de la lutte contre la pollution due aux composés organiques volatils, de nombreuses techniques ont été développées. L'une des plus prometteuses est la photocatalyse. Cependant, elle présente deux inconvénients majeurs dans sa mise en œuvre. Le premier concerne la gamme d'activité du photocatalyseur qui est, dans la majorité des cas, limité à l'énergie provenant des rayons UV du soleil (< 5 % de l'énergie totale). La deuxième est l'absorption relativement faible de ces photons (< 20 %).

Afin de remédier à ces problèmes, la solution envisagée a été le développement de matériaux *capables d'absorber dans le domaine visible du spectre* (réduction du band gap électronique par dopage, utilisation de semi-conducteurs atypiques) *sous forme d'opale* inverse (accroissement du temps de présence des photons). Dans cette thèse, trois matériaux ont été étudiés : le dioxyde de titane (dopé pour réduire le band gap électronique), l'oxyde de zinc et le vanadate de bismuth (déjà actif dans le visible).

La première étape de ce travail a porté sur l'étude et la conception des moules opalins afin de mieux comprendre le lien entre les billes composant la structure opaline et les défauts induit par ces billes dans l'assemblage du cristal photonique. La mise en évidence des défauts intrinsèques liés à l'assemblage du moule permet d'expliquer la majorité des défauts structuraux observés dans les opales inverses.

Le dopage des opales inverses à base de dioxyde de titane avait pour but de déplacer l'absorption lumineuse des matériaux vers le domaine visible du spectre solaire. L'usage de dopants cationiques s'est révélé peu efficace pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques en opposition avec les études théoriques publiées dans la littérature. En particulier, le dopage au vanadium a modifié profondément les propriétés d'adsorption des matériaux, réduisant drastiquement la capacité du matériau à photooxyder les molécules testées. Le dopage au hafnium, jamais réalisé avant ces recherches, a permis de déplacer la gamme d'activité photocatalytique dans le domaine du visible au prix d'une réduction du nombre de site actifs au sein du matériau.

En parallèle, l'étude du dopage anionique à l'azote a montré une grande capacité à exacerber l'activité photocatalytique des matériaux. Cette activité est fortement liée au type de dopage effectué et est donc fort dépendant de la méthode d'insertion des ions azotes au sein de la maille cristalline. La mise en lumière de ces résultats prouve la grande variation qu'il est possible d'obtenir avec le même ion dopant mais en jouant sur son incorporation au sein de la structure. Ces recherches ont ainsi mis en évidence la difficulté de prédiction des réponses photocatalytiques des matériaux étudiés sur la simple connaissance des ions en présence.

Dissertation présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences
Promoteur : Pr. Bao-Lian Su
Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques

Université de Namur
FACULTE DES SCIENCES

Enseignement du Département de Chimie
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR
Téléphone : + 32 (0) 81.72.54.44 - Téléfax : + 32 (0) 81.72.54.40
E-mail : enseignement.chimie@unamur.be - https://www.unamur.be/sciences/chimie

Design of inverse opal macroporous materials for photocatalytic applications in the visible range

Van der Schueren Benoit

Abstract

To reduce the pollution due to volatile organic compounds, numerous techniques were developed. One of the most promising is the photocatalysis. However, it presents two major inconveniences in its implementation. The first one concerns the range of activity of the photocatalyst which is, in the majority of the cases, limited to the energy coming from UV radiation of the sun (5 % of the total energy). The second is the absorption of these photons is relatively weak (20 %).

To solve these problems, the proposed solution was the development of materials capable of absorbing in the visible domain of the light (reduction of the electronic band gap by doping, use of atypical semiconductor) in the form of inverse opal (increase of the time of presence of photons). To do it, three materials were studied: titanium dioxide (doped afterward to reduce the electronic band gap), zinc oxide and vanadate of bismuth (already active in the visible).

The first step of this work concerned the study and the design of the opaline template to understand better the link between beads composing the opaline structure and the defects leads(infers) by these balls in the assembly of the photonic crystal. The highlighting of the intrinsic defects connected to the assembly of the template allows explaining the majority of the structural defects observed in the inverse opals.

The doping of titania inverse opals aimed at moving the light absorption of materials towards the visible domain of the solar spectrum. The use of cationic doping agent showed a low effectiveness for the improvement of the photocatalytic properties in opposition with the theoretical studies published in the literature. In particular, the doping with vanadium modified profoundly the properties of adsorption of materials, reducing drastically the capacity of the material to photooxidize the tested molecules. The doping in the hafnium, never realized before these researches, allowed to move the range of photocatalytic activity in the field of the visible combine with a reduction of the number of active site within the material. In parallel, the study of the anionic doping with nitrogen showed a big capacity to increase the photocatalytic activity of materials. This activity is strongly connected to the incorporation way of doping and is thus very dependent on the method of insertion of nitrogen within the crystal. The highlight of these results proves the variation which it is possible to obtain by playing on the incorporation of an ion within the structure. These researches so highlighted the difficulty of prediction of the photocatalytic answers of materials studied on the mere knowledge of the ions in presence.

Dissertation présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences
Promoteur : Pr. Bao-Lian Su
Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques

Remerciements

Au bout de quatre années de thèse et de six ans au laboratoire CMI, ces remerciements permettent d'avoir une petite pensée pour toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de cette période.

Avant de commencer, je tiens à avoir une pensée pour le Pr. Jean-Pol Vigneron qui nous a quitté au cours de l'année 2013 et qui présentait les couleurs de manière naturelle et pratique.

Au terme de cette période, remplie de hauts et de bas, il est important de remercier la personne qui a bien voulu superviser mon travail depuis 2010 et qui m'a permis de réaliser cette thèse, le professeur Su. Je le remercie en particulier de m'avoir préparé pour le concours FRIA, cette période fut probablement la plus difficile de ma vie.

Mes remerciements vont aussi aux membres (actuels et anciens) du laboratoire CMI avec qui il y a eu de grandes discussions sur de nombreux sujets. Je pense à Mémé, Cass, Jerem', John, Greg, Jo, Christophe et Cyrille mais aussi aux nombreux mémorants qui ont passés une année avec moi en particulier Bench', Madeleine, Réginald, Dedeck et Maxime avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau. Un peu en dehors de ces « jeunes », je remercie chaleureusement Isa et Val pour leur boulot qui, même s'il ne se voit pas forcément, nous aide énormément dans notre vie de chercheur.

Je tiens à remercier aussi les différentes personnes qui m'ont permis d'accroître mes connaissances lors de l'utilisation des techniques de caractérisation, en particulier Corry à qui je rendais visite régulièrement afin d'utiliser les microscopes électroniques.

Je remercie tous mes compagnons de route avec qui j'ai débuté mes études, ceux qui sont restés aux facs, Céline et Tass, Flo, les Olis, Coco ; comme ceux qui sont partis vers d'autres horizons, Tomtom, Ben, Maxime, Amaury. Merci à vous pour tous ces moments partagés en cours et en dehors.

Par la même occasion, merci à Martin, Ruben et Laura, les potes du train et du village pour ces supers journées et soirées, pour ces discussions sur le monde, les sciences et le corps humain.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes parents, mes sœurs et mon frère pour leur présence et pour avoir été à mes côtés quand il le fallait. Pendant des années, ils ont dû supporter des discussions qu'ils ne comprenaient pas toujours et me soutenir dans les moments difficiles. Je remercie aussi mamy qui m'a accueilli pour le souper tous les mercredis depuis des années. Merci à vous pour votre présence et votre support.

Et « last but not least », merci à toi Madeleine, merci pour tes encouragements, pour tes relectures et pour ton soutien pendant ces derniers mois de thèse, merci d'être toi.

En un mot, pour vous tous, MERCI.

Abréviations

COV : Composé Organique Volatil
UV : UltraViolet
IR : InfraRouge
e^- : électron
h^+ : trou
BGE : Band Gap Electronique
HOMO : la plus haute orbitale moléculaire occupée par des électrons
LUMO : la plus basse orbitale moléculaire vide d'électrons
n_{eff} : indice de réfraction effectif du matériau
1D : unidimensionnel
2D : bidimensionnel
3D : tridimensionnel
Cfc : cubique à faces centrées
BIP : Bande Interdite Photonique
CVD : Déposition chimique en phase vapeur
MOCVD : Déposition chimique en phase vapeur aux organométalliques
PACVD : Déposition chimique en phase vapeur par assistance plasma
LED : Diode électroluminescente
ATG : Analyse ThermoGravimétrique
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MET : Microscopie Electronique en Transmission
EDX : Analyse dispersive en énergie
XPS : Spectométrie photoélectronique X
CNRS : Centre National pour la Recherche Scientifique
PS : Polystyrène
OI : Opale Inverse
A : Anatase
R : Rutile
k : Constante de vitesse
rpm : tour par minute
At. % : pourcentage atomique
T_g : Transition vitreuse
nd : non déterminé
E^{Ox} : étage d'oxydation
C : Concentration
C_0 : Concentration initiale
BET : Brunauer, Emmett et Teller

Préface

La recherche présentée dans ce manuscrit porte sur le développement de nouveaux matériaux macroporeux sous forme d'opale inverse pour la dégradation photocatalytique de polluants. L'objectif final est de pouvoir synthétiser des matériaux capables de dégrader de manière efficace des composés organiques volatils directement à côté des sources anthropogéniques de cette pollution.

Initialement, cette recherche devait aussi tenter de mettre en évidence l'impact du « photon lent » sur l'activité photocatalytique des opales inverses mais des difficultés techniques principalement liées aux réacteurs photocatalytiques (surface non adaptée aux dépôts et absence de contrôle de l'angle d'incidence) ont réorientés les recherches vers le développement d'opales inverses sous forme de poudre. Pour des raisons similaire, l'objectif final de ce travail, qui est la dégradation de composés organiques volatils en phase gazeuse n'a pas pu être réalisée.

Cette thèse s'articulera en deux grands axes : les photocatalyseurs à base d'opales inverses sous forme de poudre et ceux sous forme de film. Ce manuscrit est scindé en six grandes sections qui seront elles-mêmes divisées en chapitres.

La première section introduira la recherche. Elle portera sur les notions de base concernant les COV, la photocatalyse et les cristaux photoniques. Les COV seront décrits de manière succincte afin de mettre en évidence leurs sources d'émission et les risques qui en découlent. Les différentes techniques de traitements de ces effluents seront présentées. La photocatalyse, technique de dégradation des COV, sera explicitée. Les avantages et les inconvénients de cette méthode de dégradation seront mis en évidence et les solutions proposées pour améliorer l'activité photocatalytique des matériaux seront mises en avant. Le dopage des matériaux et leur structuration sous forme de cristaux photoniques peuvent ainsi être envisagés pour augmenter l'efficacité des photocatalyseurs. Le concept de cristaux photoniques sera abordé et leurs propriétés, en particulier le phénomène du « photon lent », seront explicitées. Finalement, les matériaux sélectionnés comme photocatalyseurs seront décrits.Elle reprendra aussi l'objectif et la stratégie scientifique ainsi que la description des méthodes de synthèse. Dans cette même section, la description des réacteurs photocatalytiques et le choix des molécules sondes utilisées seront repris.

La deuxième partie présentera l'étude des billes de polystyrène et des différentes méthodes d'assemblage de ces billes sous forme de moule opalin que ce soit sous forme de poudre ou de film.

Troisièmement, les parties qui composent le cœur de ce travail présenteront les résultats obtenus pour la synthèse des opales inverses. Elle est scindée en deux sections portant respectivement sur les opales inverses sous formes de poudre à base de dioxyde de titane pur, dopé aux ions métalliques et des opales inverses dopé à l'azote et sur les opales inverses sous forme de films à base de dioxyde de titane (pur et dopé aux ions métallique) et à base d'oxyde de zinc.

La cinquième section et le chapitre lié permettront de conclure ces recherches et de mettre en avant plusieurs perspectives pouvant amener à une application industrielle des opales inverses pour la dégradation des COV.

Finalement, la section Annexes présentera les travaux effectués sur les opales inverses en vanadate de bismuth, les techniques de caractérisation employées au cours de cette thèse, les spectres d'émission des sources lumineuses utilisées, la méthode de synthèse des billes silicatées, les méthodes de synthèse des moules opalins.

Table des matières

Partie 1 : Introduction, objectifs et stratégie, Méthodes de synthèse

1 Introduction 1

1.1 Les composés organiques volatils 3

1.1.1 Définition 3

1.1.2 Sources d'émission des COV 3

1.1.3 Impacts des COV sur la santé humaine et sur l'environnement 4

1.1.4 Réglementations et méthodes de traitements 7

1.1.5 Techniques de réduction d'émission des COV 7

1.2 La photocatalyse 11

1.2.1 Définition 11

1.2.2 Principe 11

1.2.3 Problématique liée à la performance des photocatalyseurs 14

1.2.4 Solutions envisagées pour améliorer la photocatalyse 14

1.3 Les cristaux photoniques 17

1.3.1 Définition 17

1.3.2 Dans la nature 18

1.3.3 Bande interdite photonique et « photon lent » 22

1.3.4 Biomimétisme et cristaux photoniques artificiels 24

1.4 Applications des cristaux photoniques 27

1.4.1 Guide optique 27

1.4.2 Contrôle de l'émission spontanée 28

1.4.3 Encre photonique 29

1.4.4 Cellule photovoltaïque 29

1.4.5 Photocatalyse 29

1.5 Les opales et les opales inverses 31
1.5.1 Définition 31
1.5.2 Propriétés des opales 33
1.5.3 Problématique et Solution 34
1.6 Les photocatalyseurs utilisés dans ce travail 35
1.6.1 Le dioxyde de titane 35
1.6.2 L'oxyde de zinc 39
1.7 Conclusion 41
2 Objectifs et Stratégie 43
2.1 Objectifs 45
2.2 Stratégie scientifique 46
2.2.1 Étape 1 : Synthèse des matériaux 46
2.2.2 Étape 2 : Étude des propriétés physico-chimiques des matériaux 49
2.1.1 Étape 3 : Tests photocatalytiques 49
3 Matériels et méthode 51
3.1 Synthèse des matériaux 53
3.1.1 Billes de polystyrène 53
3.1.2 Assemblage des billes en moule opalin 53
3.1.3 Synthèse des sols et infiltration 54
3.2 Techniques de caractérisation 59
3.2.1 Méthode de Kubelka-Munk 59
3.2.2 Équation de Scherrer 60
3.3 Tests photocatalytiques 60
3.3.1 Réacteurs photocatalytiques 60
3.3.2 Molécules modèles 65

Partie 2 : Opales à base de polystyrène

4 Opale à base de polystyrène, étude des paramètres influençant le moule opalin 67

4.1 Introduction 69

4.1.1 Polymérisation radicalaire en émulsion sans surfactant 69

4.2 Étude de l'impact des conditions de synthèse sur la taille des billes de polystyrène 72

4.3 Assemblage des colloïdes 74

4.3.1 Formation des poudres de polystyrène 74

4.3.2 Formation des moules opalins sous forme de film 76

4.3.3 Films opalins à base de polystyrène réticulé 80

4.4 Conclusion 84

Partie 3 : Opales inverses sous forme de poudre

5 Opale inverse à base de dioxyde de titane 85

5.1 Caractérisation des opales inverses en dioxyde de titane 87

5.1.1 Détermination de la température de calcination par analyse thermogravimétrique 87

5.1.2 Étude de la cristallinité par la technique de diffraction de rayons X et par spectroscopie Raman 88

5.1.3 Analyse des propriétés optiques des opales inverses par microscopie optique et spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse 89

5.1.4 Analyse de la microstructure des opales par microscopie électronique 91

5.1.5 Étude de la composition chimique des opales inverses par spectrométrie photoélectronique X et analyse dispersive en énergie X 93

5.1.6 Étude de la porosité des opales inverses en dioxyde de titane par adsorption et désorption d'azote et par porosimétrie au mercure 95

5.1.7 Détermination des propriétés photocatalytiques 97

5.1.8 Conclusion 105

6 Opale inverse à base de dioxyde de titane dopée aux ions métalliques 107

6.1 Choix des ions 109

6.2 Résultats 111

6.2.1 Observation des propriétés optiques par microscopie optique et spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse 111

6.2.2 Analyse de la structure microscopique, observation par microscopie électronique 115

6.2.3 Détermination de la phase cristalline et de la taille des cristallites 119

6.2.4 Détermination de la composition chimique par spectrométrie photoélectronique X et analyse dispersive en énergie X 123

6.2.5 Étude de la porosité des matériaux par adsorption et désorption d'azote et par porosimétrie au mercure 131

6.2.6 Étude des propriétés photocatalytiques des opales inverses et mise en évidence de l'effet des ions métalliques dopants 132

6.3 Conclusion 142

7 Opale inverse à base de dioxyde de titane dopée à l'azote 145

7.1 Dopage à l'azote, pourquoi ? 147

7.2 Résultats 150

7.2.1 Analyse des propriétés optiques par microscopie optique et spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse 150

7.2.2 Vérification microscopique de la qualité de la structure opaline par microscopie électronique 152

7.2.3 Étude de la cristallinité des opales inverses par la technique de diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman 155

7.2.4 Détermination de la composition chimique des opales inverses dopées par spectrométrie photoélectronique X et analyse dispersive en énergie X 156

7.2.5 Étude de l'impact du dopage sur la porosité des opales inverses par adsorption et désorption d'azote et par porosimétrie au mercure 160

7.2.6 Impact de l'incorporation de l'azote sur les propriétés photocatalytiques 161

7.3 Conclusion 164

7.4 Opale inverse à base de dioxyde de titane codopée à l'azote-ion métallique 165
7.4.1 Analyse des propriétés optiques 165
7.4.2 Vérification de la microstructuration des opales inverses 167
7.4.3 Détermination de la phase cristalline 170
7.4.4 Détermination de la composition chimique des matériaux 171
7.4.5 Étude de la porosité 175
7.4.6 Étude de l'activité photocatalytique des opales inverses codopées 176
7.4.7 Conclusion 180

Partie 4 : Opales inverses sous forme de film

8 Opale inverse à base de dioxyde de titane 181
8.1 Résultats des opales inverses à base de dioxyde de titane 183
8.1.1 Analyse des propriétés optiques par microscopie optique et refléctométrie 183
8.1.2 Vérification de la qualité de la microstructure par microscopie électronique 186
8.1.3 Étude de la cristallinité par la technique de diffraction de rayons X 187
8.1.4 Étude de l'activité photocatalytique des films de dioxyde de titane 188
8.1.5 Conclusion 190
8.2 Résultats des Opale inverse à base de dioxyde de titane dopé aux ions métalliques 191
8.2.1 Détermination des propriétés optiques par microscopie optique et refléctométrie à angle défini 191
8.2.2 Analyse de la microstructure photonique par microscopie électronique 194
8.2.3 Étude de la cristallinité par la technique de diffraction de rayons X 195
8.2.4 Conclusion 196
9 Opale inverse à base d'oxyde de zinc 197
9.1 Protocole de synthèse 199
9.2 Résultats 199
9.2.1 Optimisation de la méthode d'infiltration 199

9.2.2 Retrait du moule opalin 204
9.2.3 Propriétés optiques et iridescence par microscopie optique et refléctométrie à angle défini 209
9.2.4 Étude de la microstructure par microscopie électronique 211
9.2.5 Étude de l'activité photocatalytique 212
9.2.6 Test des films sous irradiation solaire et comparaison entre les films au dioxyde de titane et ceux à base de l'oxyde de zinc 214
9.3 Opale inverse à base de sphères de polystyrène réticulées 215
9.4 Conclusion 217

Partie 5 : Conclusions et perspectives

10 Conclusions et perspectives 219
10.1 Conclusions 221
10.2 Perspectives 225
10.2.1 Perspectives à court terme 225
10.2.2 Perspectives à long terme 226

Partie 6 : Annexes à la recherche

11 Annexes 227
11.1 Annexe 1 : Opale inverse à base de vanadate de bismuth 229
11.1.1 Le vanadate de bismuth 229
11.1.2 Protocole de synthèse des opales inverses à base de vanadate de bismuth 230
11.1.3 Résultats 234
11.1.4 Conclusion 243
11.2 Annexe 2 : Techniques de caractérisation 244
11.2.1 DRX 244
11.2.2 Microscopie électronique 245

11.2.3 Adsorption/désorption d'azote 251
11.2.4 Réflectométrie à angle défini 253
11.2.5 Spectroscopie UV/visible 255
11.2.6 Thermogravimétrie et Calorimétrie différentielle à balayage 258
11.2.7 Spectroscopie Raman 260
11.2.8 Porosimétrie au mercure 261
11.2.9 Microscopie optique 261
11.2.10 XPS 262
11.3 Annexe 3 : Spectres d'émission des lampes utilisées 265
11.4 Annexe 4 : Méthode Stöber 267
11.5 Annexe 5 : Méthodes de synthèse des opales artificielles 268
11.6 Annexe 6 : Description mathématique du phénomène des bandes photoniques 269
12 Bibliographie 273

Partie 1 :

Introduction, Objectifs et Stratégie, Méthodes de synthèse

Chapitre 1

Introduction

Ce chapitre présentera les notions théoriques essentielles à la compréhension des recherches effectuées. La phototocatalyse et les propriétés spécifiques des cristaux photoniques vont être explicitées.

La problématique liée à la pollution atmosphérique par les composés organiques volatils sera abordée. Les différentes techniques permettant la réduction des COV seront décrites, en particulier la photocatalyse. Les limites et les solutions proposées pour améliorer l'activité photocatalytique des photocatalyseurs seront détaillées. Le choix des cristaux photoniques pour la photocatalyse sera mis en évidence.

Les cristaux photoniques, générant le phénomène du « photon lent » sous certaines conditions, seront définis et décrits mathématiquement. Leurs applications principales seront ensuite explicitées. La particularité des opales et des opales inverses sera abordée.

Finalement, les matériaux sélectionnés pour effectuer la photocatalyse (dioxyde de titane et oxyde de zinc) seront détaillés.

1.1 Les composés organiques volatils

1.1.1 Définition

Les composés organiques volatils, en abrégé COV, se rencontrent partout dans l'atmosphère et forment l'une des principales sources de pollution de l'air. Leur impact est à la fois important sur l'état de santé des êtres humains et sur les équilibres gazeux de l'atmosphère. Défini par l'Union Européenne comme « tout composé organique (formé principalement de C et de H) ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. […] » [1], ces molécules peuvent provenir de sources anthropiques comme de sources naturelles. Les principales classes de COV sont les solvants, les composés chlorés, azotés et soufrés.

1.1.2 Sources d'émission des COV

Il existe de nombreuses sources des COV, aussi bien naturelles qu'humaines. Les principales sources sont le trafic routier et les autres transports (évaporation d'essence, gasoil non brulé, etc.), les industries (évaporation des solvants de synthèse dans les industries textiles et chimiques, fermentation des déchets, évaporation des stocks d'hydrocarbure, etc.), le secteur résidentiel (peinture, chauffage, cosmétique, etc.), les sources naturelles (forêts, prairies, décomposition, etc.) et l'agriculture (engrais, combustion, animaux, etc.). En plus de leur grande variété, la faible durée de vie des COV entraine des variations importantes en type et en concentration d'un endroit à l'autre sur le globe comme le montre les deux graphes ci-dessus. La Figure 1.1 reprend les évolutions des quantités de COV émises en fonction des sources d'émission obtenues pour l'année 2000 et en 2010 en Wallonie [2] [3] et en Ile-de-France [4] [5].

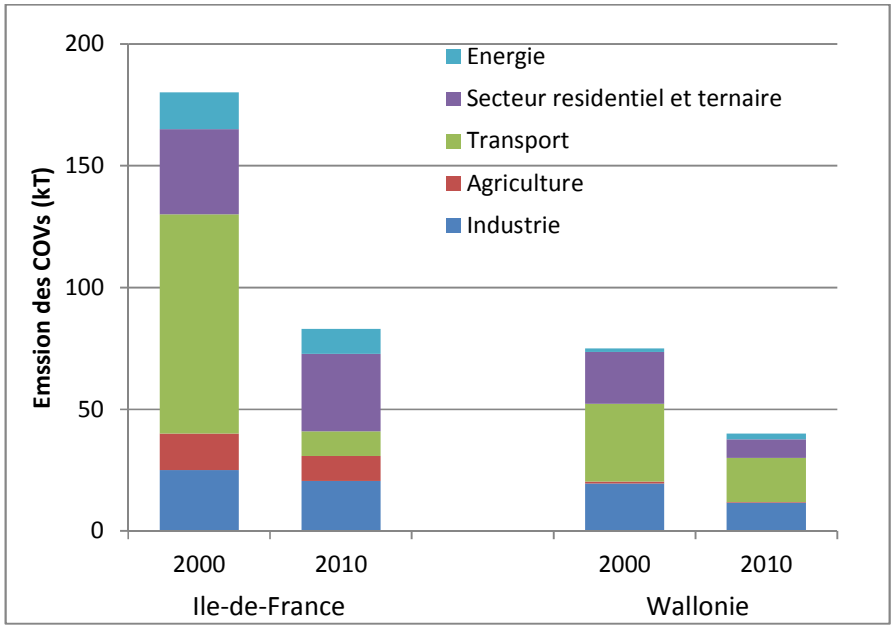


Figure 1.1 : Émission anthropique de composés organiques volatils en Ile-de-France [4] [5] et en Wallonie [2] [3] au cours des années 2000 et 2010 (Énergie, Secteur résidentiel et ternaire, Transport, Agriculture, Industrie).

Ces données permettent de plus d'observer une réduction globale des émissions des COV au cours de la première décennie du XXIe siècle principalement due à la mise en service des pots catalytiques plus performants pour réduire de manière significative l'impact de l'automobile sur les émissions de COV. En parallèle, les secteurs industriel et ternaire n'ont que peu participé à cette réduction. Dès lors, les réglementations se sont tournées vers ces secteurs au cours de la dernière décennie.

1.1.3 Impacts des COV sur la santé humaine et sur l'environnement

La libération de ces composés organiques volatils a un impact direct sur la santé humaine et indirect sur l'environnement.

1.1.3.1 Impact direct sur la santé

Les composés organiques volatils présentent des toxicités variables en fonction de la molécule impliquée, de sa concentration et du type d'exposition. Par exemple, les composés aromatiques sont des irritants oculaires tandis que les aldéhydes attaquent plutôt les muqueuses. De plus, de nombreux COV tels que le benzène, le styrène ou le 1,3-butadiène, sont soupçonnés de provoquer des cancers. Quelques exemples sont présentés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1: Liste de Composés organiques volatils reprenant leurs applications, leurs effets sur la santé et leur durée de vie dans l'atmosphère.

COV	Applications principales	Effets sur la santé	Durée de demi-vie dans l'atmosphère [6]
Hexane [7]	Essence, additifs	Irritant cutané, vertiges	2 jours
But-1-ène	Additifs pour polymère	Narcotique, étourdissement, maux de tête	Variable (< 6 mois)
Benzène [8]	Polymères, carburants	Cancérigène avéré	9,4 jours
Toluène [9]	Solvant, carburants	Tératogène	1,9 jour
Xylènes [10]	Colles, vernis, peinture	Nocifs	< 20 heures
Formaldéhyde [11]	Procédés industriels	Cancérigène avéré	Variable (< 10 ans)

1.1.3.2 Impacts indirects sur l'environnement

Les composés organiques volatils perturbent de trois manières l'environnement en rompant les équilibres atmosphériques.

Le premier impact est lié à la formation d'ozone troposphérique. Les composés organiques volatils perturbent le cycle de Chapman en formant des radicaux dans la basse atmosphère. Ce cycle est présenté sur la Figure 1.2. Les radicaux vont ainsi oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote à la place de l'ozone naturellement formé et vont ainsi augmenter la concentration en ozone dans la couche troposphérique. Ce phénomène, appelé Smog, est nocif pour la santé des personnes les plus fragiles et est souvent observé au cours de l'été autour des grands centres urbains où le trafic routier est important.

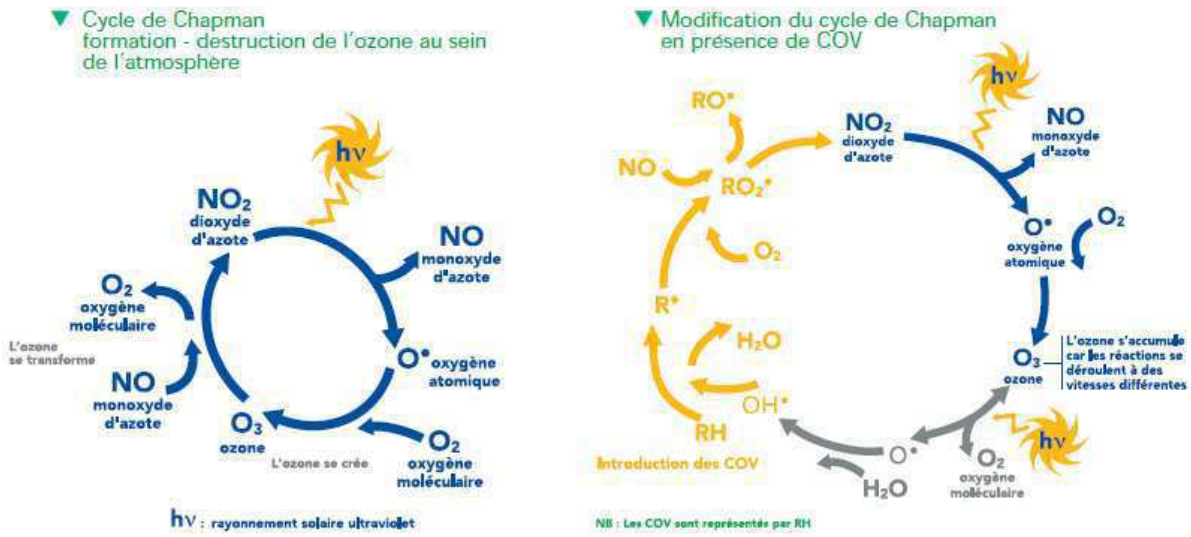


Figure 1.2 : Cycle de Chapman : formation et destruction de l'ozone en présence et absence de COV [12].

La deuxième perturbation environnementale est la réduction de l'ozone stratosphérique. Les composés chlorés, remontant à haute altitude peuvent libérer du chlore radicalaire qui va réagir avec l'ozone de la couche stratosphérique et entraîner la formation du célèbre trou dans la couche d'ozone et réduire ainsi la protection de la terre face aux rayonnements UV solaires [12].

Finalement, et partiellement relié au point précédent, certains COV interviennent dans le phénomène de l'effet de serre. Ce phénomène naturel permet de maintenir une température à peu près constante sur terre en bloquant une partie du rayonnement IR que la terre renvoie vers l'espace. Due aux activités humaines, la libération de gaz à effet de serre est accrue. Une plus grande quantité de rayonnements IR est retenue dans l'atmosphère provoquant un accroissement de la température globale de la terre [12].

1.1.4 Réglementations et méthodes de traitements

Suite à la mise en évidence de la nocivité de ces composés, plusieurs traités et législations ont été signés par de nombreux pays.

En 1997, un premier protocole portant sur « la limitation des émissions des COV et leurs flux transfrontaliers » a été signé à Genève par 21 pays. Ce traité contraint les pays signataires à réduire leurs émissions de COV de 30 % en 10 ans et d'émettre au maximum 20 kg/habitant et 5 t/km² [13].

En 1999, le protocole de Göteborg, se veut encore plus restrictif, avec un objectif sur les plafonds d'émission par pays pour les COV, mais aussi pour les NOx, les SOx et l'ammoniac à atteindre pour l'année 2010 [14].

Plus spécifiquement, l'Union Européenne a adopté quatre nouvelles directives depuis 1994 pour encadrer les émissions de polluants atmosphériques [14].

- Directive 94/63/CE : Gestion de stockage de l'essence et de la distribution au niveau des stations-service.
- Directive 96/61/CE : Prévention et réduction intégrées de la pollution ;
- Directive 98/70/CE : Qualité des carburants et modifications des directives précédentes
- Directive 1999/13/CE : « Directive Solvants », gestion des solvants dans le domaine industriel avec des quantités maximales pour l'utilisation des COV dans différentes applications (textiles, fils électriques, peinture, etc.).

1.1.5 Techniques de réduction d'émission des COV

En parallèle de la réduction des émissions de COV à la source (en réduisant par exemple la consommation de solvants dans les processus industriels ou en les substituant par des composés moins nocifs), de nombreuses techniques, dites secondaires, qui agissent après la formation des COV ont été mises au point [15] [16]. Ces techniques se classent en deux catégories : les techniques *récupératives* et les techniques *destructives* (Figure 1.3).

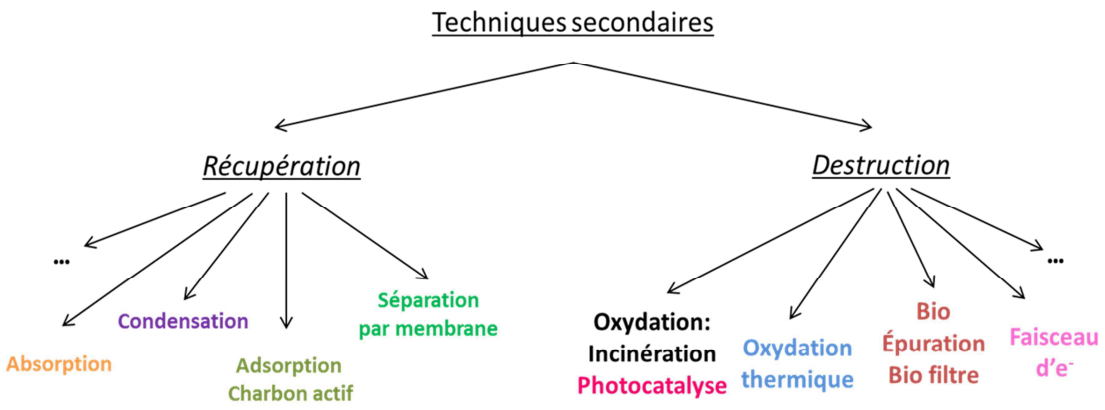


Figure 1.3 : Techniques dites secondaires permettant de dégrader, récupérer et recycler les COV.

1.1.5.1 Techniques récupératives

Les techniques récupératives se subdivisent en quatre catégories :

- L'absorption
- La condensation
- L'adsorption
- Les techniques membranaires

L'absorption consiste en un transfert des COV entre la phase gazeuse et une phase liquide. Ce transfert va dépendre de nombreux facteurs comme la surface de contact entre le liquide et le gaz, le potentiel de transfert dépendant de la pression partielle du polluant visé et de la pression d'équilibre avec le liquide, etc. À cause de ces conditions drastiques, cette technique présente un domaine d'application fort variable en fonction de la molécule à récupérer et du liquide utilisé.

La condensation est basée sur l'équilibre liquide-vapeur du mélange COV et air. En abaissant la température (< -20 °C), le gaz va se condenser et former des gouttes qui seront récupérables. Ce phénomène a lieu lorsque la pression partielle du COV dans l'air devient supérieure à la pression de saturation du composé. L'avantage de cette méthode est que le mélange de gaz ne doit pas être purifié, cependant la concentration dans la phase gazeuse doit être relativement élevée (> 10 g/Nm³). De plus le débit gazeux doit être inférieur à 2 000 Nm³/h pour observer la condensation des COV.

L'adsorption est liée à l'interaction entre les molécules de gaz et une surface. Cette méthode est très dépendante des propriétés chimiques et physiques de la surface et de la molécule adsorbée. Le matériau le plus utilisé et le plus efficace comme adsorbant est le charbon actif qui présente une grande surface spécifique (1 500 m^2/g) mais les zéolithes et le gel de silice sont aussi largement utilisés. Les conditions d'utilisation de cette technique sont assez larges avec des débits compris entre 100 et 100 000 m^3/h et des concentrations comprises entre 1 et 50 g/Nm^3. Cependant, il reste des inconvénients majeurs à la technique principalement liés à l'empoisonnement de la surface et à la sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat.

Finalement, la séparation par membrane permet de séparer une substance spécifique en utilisant une membrane semi-perméable et une force extérieure (en général, la pression). L'efficacité de la séparation dépend fortement des propriétés séparatrices de la membrane et du mélange gazeux.

Ces différentes techniques sont souvent couplées afin d'avoir une récupération optimale des molécules cibles. Elles sont complémentaires et doivent être choisies en fonction des débits et des concentrations des effluents à traiter.

1.1.5.2 Techniques destructives

Les techniques destructives se subdivisent en trois catégories et sont principalement utilisées pour traiter les mélanges de composés organiques :

- L'oxydation
- La bioépuration
- L'irradiation

L'oxydation peut être utilisée de deux manières différentes soit par voie thermique d'un mélange homogène à haute température (> 900 °C) et à des concentrations inférieures à 12 g/ Nm^3, soit par voie catalytique à plus basse température (> 200 °C) et à plus faibles concentrations (< 6 g/Nm^3). Cette dernière méthode est la plus employée car elle est facile de mise en œuvre mais peut présenter des problèmes si l'oxydation n'est pas totale car des sous-produits plus nocifs que les COV initiaux peuvent être formés.

La bioépuration utilise des micro-organismes (comme *bacillus cereus* [17]) pour dégrader les COV. Cette technique n'est applicable que pour des COV solubles dans l'eau, biodégradable et en concentration convenable afin de ne pas être nocif pour les cellules utilisées. Trois types de méthodologie ont été mis en œuvre : le biofiltre, le biolaveur et le lit bactérien.

Finalement, la troisième catégorie de techniques utilise l'irradiation. Ces techniques sont encore en voie de développement et utilisent soit des faisceaux d'électrons, soit des plasmas d'électrons, soit un rayonnement ultraviolet pour dégrader les molécules ciblées.

Parmi les techniques oxydatives, la photocatalyse est progressivement devenue une voie d'intérêt pour la dégradation des COV car elle présente l'avantage majeur de ne pas nécessiter d'énergie anthropique pour être activée.

La Figure 1.4 montre les gammes d'application de quelques techniques de traitement des COV.

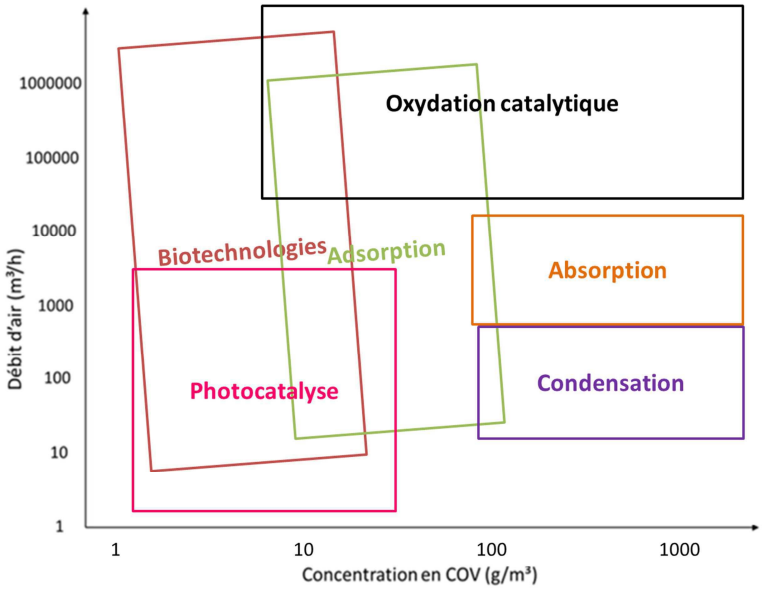


Figure 1.4 : Exemples de techniques dites secondaires permettant de dégrader, récupérer, recycler les COV, ainsi que leur domaine d'action en fonction de la concentration et du débit en COV [16].

1.2 La photocatalyse

1.2.1 Définition

Découverte en 1929 par Keidel [18] et étudiée dès les années trente par, entre autres, Doodeve et Kitchener [19], la photocatalyse n'a été réellement employée qu'à partir des années cinquante dans le cadre de l'utilisation de dioxyde de titane pour l'oxydation de solvants organiques [20]. La photocatalyse est l'accélération d'une photoréaction par l'addition d'un catalyseur au sein du système réactionnel. Le photon incident, d'énergie supérieure ou égale à celle du band gap électronique[1] du photocatalyseur, permet l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette excitation entraîne la formation d'un exciton (paire électron-trou) dans le matériau, espèce extrêmement réactive. Cette paire va ensuite permettre aux réactions visées d'avoir lieu en interagissant avec les espèces en présence.

La photocatalyse a connu un élan très important au niveau de la recherche suite à la mise en évidence, par Fujishima et Honda, de la capacité du dioxyde de titane à décomposer l'eau lors de l'irradiation UV [21]. Plusieurs phénomènes impactent l'activité photocatalytique d'un matériau : le band gap électronique qui limite les longueurs d'onde utilisables, l'efficacité de l'absorption lumineuse et le temps de vie de l'exciton en sont les principaux exemples.

1.2.2 Principe

La photocatalyse fonctionne suivant le principe de formation des paires électron-trou au sein du matériau. Cet exciton présente une durée de vie variable en fonction de l'espèce activée mais lorsque sa durée de vie est suffisante, il permet de former des radicaux. Ils vont ensuite réagir avec les molécules ciblées et permettre d'activer la réaction à catalyser. Classiquement, les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs à large band gap électronique ce qui comprend essentiellement des oxydes et des sulfures de métaux. Ces matériaux présentent l'avantage d'avoir un band gap d'énergie supérieur à l'énergie des couples à réduire et oxyder, une bonne séparation des charges formées et une bonne mobilité de ces charges au sein du matériau.

[1] Le terme « band gap électronique» sera utilisé au cours de cette thèse pour éviter la confusion entre les termes bande interdite électronique et bande interdite photonique.

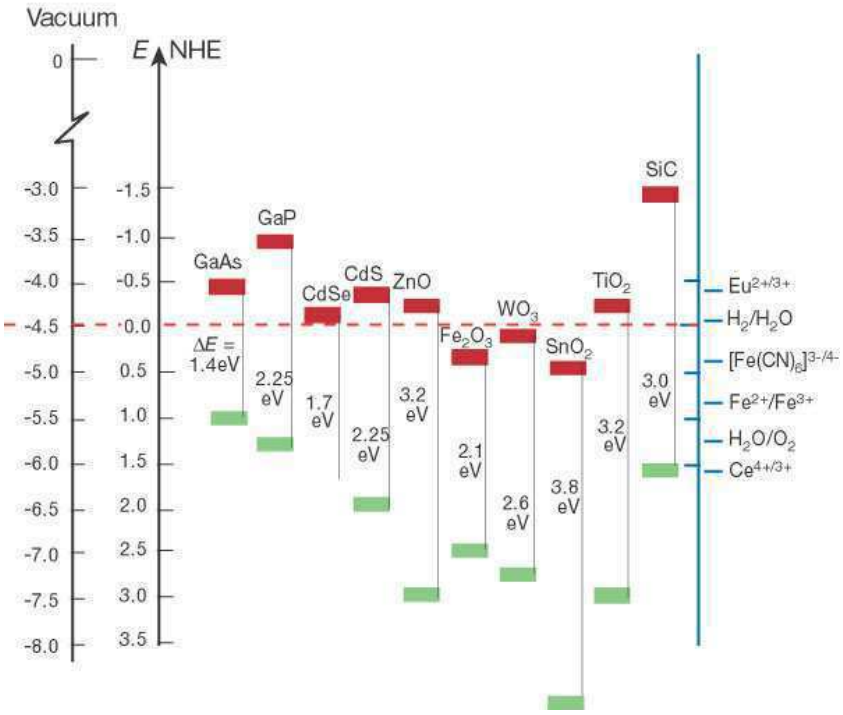


Figure 1.5 : Exemple de positionnement des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs [22].

Prenons comme exemple le cas du dioxyde de titane. En présence d'eau dans un milieu ouvert et sous irradiation UV, une paire électron-trou se forme. Les électrons dans la bande de conduction vont alors pouvoir se comporter de deux manières différentes. La première, et la plus probable, est la recombinaison entre l'électron et le trou formé en libérant de la chaleur et/ou de la lumière. La seconde et la plus intéressante dans le cas d'application photocatalytique, est une réaction avec du dioxygène pour former des radicaux superoxydes par réduction. Ces superoxydes peuvent alors capter les protons de l'eau, former du peroxyde d'hydrogène et ensuite des radicaux hydroxyles. En parallèle, les trous présents dans la bande de valence peuvent réagir par oxydation avec des hydroxydes présents dans l'eau (dû à la dissociation) formant alors des radicaux hydroxyles. Les radicaux hydroxyles obtenus via les trous et les électrons vont permettre la photodégradation de la molécule ciblée. Si le mécanisme de formation des radicaux est très connu, le mécanisme de photodégradation est toujours ignoré et source de questionnement auprès de la communauté scientifique. Un des mécanismes de l'oxydation des composés organiques volatils est proposé ci-dessous, sur la Figure 1.6. La Figure 1.7 présente schématiquement l'activation du dioxyde de titane lors d'une irradiation lumineuse permettant la formation des radicaux réactifs.

Photo-excitation : $TiO_2 + h\upsilon \leftrightharpoons e_{bc}^- + h_{bv}^+$

Action des électrons : $O_2 + e_{bc}^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$

Protonation des superoxydes : $O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HOO^\bullet$

Avec les électrons : $HOO^\bullet + e_{bc}^- \rightarrow HO_2^-$

Formation de peroxyde d'hydrogène : $HOO^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$

Formation d'hydroxyle : $H_2O_2 \rightarrow 2\ OH^\bullet$

Oxydation des hydroxydes : $OH^- + h^+ \rightarrow OH^\bullet$

Photo-dégradation : $COV\text{-}H + OH^\bullet \rightarrow COV^\bullet + H_2O$

Figure 1.6 : Mécanisme de dégradation de composés organiques volatils par le dioxyde de titane [22].

Différentes étapes de recaptures des électrons sont possibles : par recombinaison (l'électron avec le trou) ou par piégeage (l'électron emprisonné dans le matériau).

Recombinaison des paires électron-trou : $e_{bc}^- + h_{bv}^+ \leftrightharpoons n$

e^-	$(Ti^{IV})_s + e_{bc}^- \rightarrow (Ti^{III})_s$	$A_{ads} + e_{bc}^- \rightarrow A^{\bullet -}$
h^+	$(Ti^{IV}\text{-}O^{2-}\text{-}Ti^{IV}) + h_{bv}^+ \rightarrow (Ti^{IV}\text{-}O^{\bullet -}\text{-}Ti^{IV})$	$D_{ads} + h_{bv}^+ \rightarrow D^{\bullet +}$

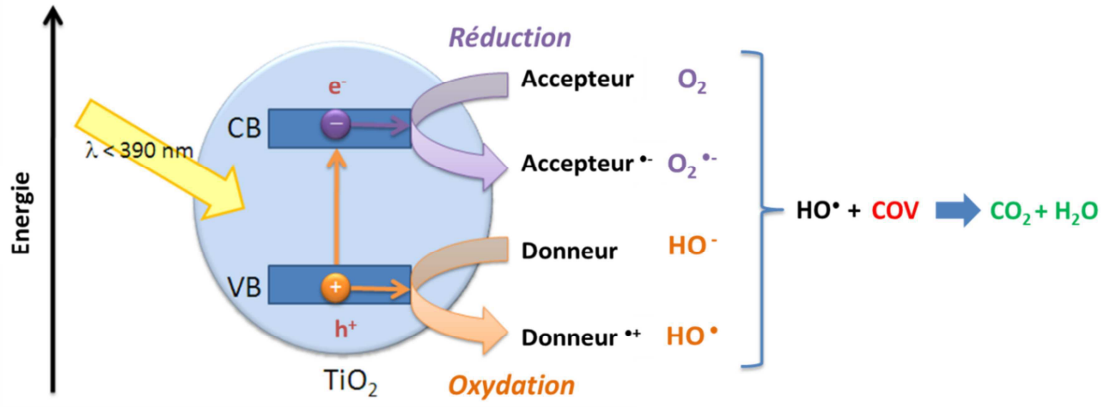


Figure 1.7 : Illustration d'un semi-conducteur en dioxyde de titane activé par la lumière UV, permettant la dégradation des COV en créant des paires électron-trou, des radicaux HO• réagissent avec les COV pour former du CO2 et de l'eau [23].

1.2.3 Problématique liée à la performance des photocatalyseurs

Malgré les avantages en termes d'énergie anthropique, de coût et de mise en œuvre, la photocatalyse présente des inconvénients qui limitent fortement son efficacité.

- La première limite est propre aux photocatalyseurs classiquement utilisé : le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. En effet, l'activation du photocatalyseur n'est possible qu'en utilisant des ondes lumineuses d'énergie égale ou supérieure au band gap électronique du matériau utilisé. Le dioxyde de titane, sous forme d'anatase, présente un band gap de 3,2 eV tandis que l'oxyde de zinc, sous sa forme wurtzite, possède un band gap de 3,4 eV. Ces deux matériaux ont donc besoin d'énergie UV ($\lambda < 400$ nm) pour être activé ce qui ne représente que 4 à 5 % de l'énergie solaire perçue sur terre comme l'indique la Figure 1.8.

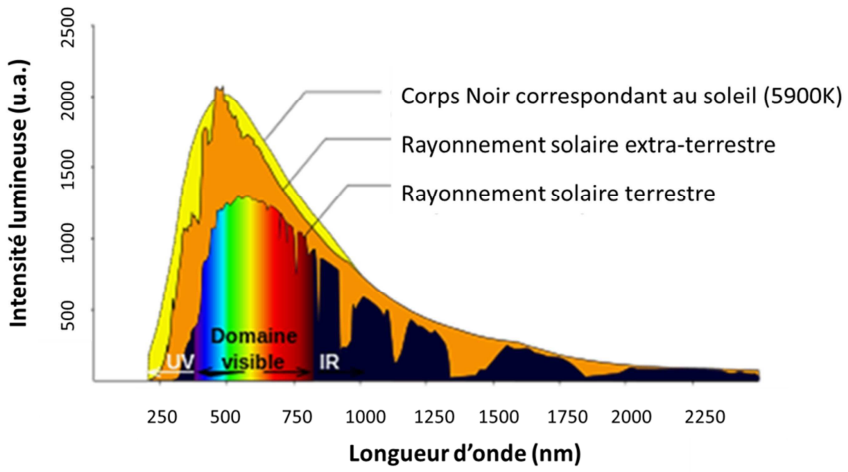


Figure 1.8 : Intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde : rayonnement d'un corps noir, ensuite celui extraterrestre avant de passer dans l'atmosphère puis celui arrivant sur l'écorce terrestre.

- La deuxième limite de la photocatalyse est le temps de vie des excitons (10^{-6} à 10^{-15} s) très variable d'un matériau à l'autre. Il y a une recombinaison rapide entre l'électron et le trou, formés lors de l'excitation lumineuse, dès lors ils ne servent pas tous à activer la photocatalyse.

1.2.4 Solutions envisagées pour améliorer la photocatalyse

Afin d'augmenter l'activité photocatalytique, plusieurs facteurs peuvent être modifiés : l'absorption de la lumière (band gap électronique), le temps de vie de l'exciton (recombinaison des paires électron-trou) et l'adsorption du réactif.

Pour ce faire, différentes solutions existent [24] :

1) L'optimisation de la taille des particules du photocatalyseur. La première réflexion sur la taille est liée à la relation entre la surface et le volume. La réaction et les sites actifs se trouvant en surface, la réduction de la taille des particules permet d'augmenter la surface par rapport au volume. Cela permet aussi d'augmenter les sites d'adsorption. Cependant, une taille trop petite peut induire des effets contre-productifs pour la photocatalyse : l'augmentation du nombre de défauts faisant office de sites de recombinaison, le phénomène d'agrégation qui réduit la surface accessible et enfin, le phénomène de confinement quantique qui peut augmenter l'énergie du band gap électronique. Il existe donc une taille optimale pour favoriser la photocatalyse. Par exemple, dans le cas du dioxyde de titane, la taille optimale des cristallites d'anatase pour la photoréduction du CO_2 est de 14 nm (± 1 nm) [25]. Le contrôle de la taille est principalement fait en utilisant le temps et la température de calcination.

2) La réduction du band gap électronique (BGE) en dopant la structure par des différents ions afin de profiter de l'énergie du domaine du visible et donc améliorer l'absorption lumineuse du photocatalyseur. Le band gap électronique détermine l'énergie minimale qu'un matériau peut absorber pour former la paire électron-trou à la base des réactions photocatalytiques. Les photocatalyseurs classiques, tels que le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc, présentent un large band gap électronique (supérieur à 3 eV) ce qui fait que seule l'énergie des rayonnements UV est capable d'exciter les électrons. Il est donc important de réduire ce band gap pour absorber une plus grande gamme d'énergie. L'incorporation d'ions au sein du matériau permet de réduire celui-ci. Les ions dopants forment des niveaux d'énergie intermédiaires et permettent ainsi de réduire le band gap électronique. Différents types de dopages sont possibles : le dopage p (excès de trous, chargés positivement) et le dopage n (excès d'électrons, chargés négativement) [26]. Un exemple de dopage de type p est l'incorporation de Fe^{3+} dans le dioxyde de titane [27]. Il se forme alors une lacune d'oxygène pour compenser la charge moindre du fer par rapport au titane. Cette diminution du nombre d'oxygène entraîne un excès de trou dans la structure. Dans le dopage au niobium [28], on se trouve dans le cas d'un dopage de type n, avec soit une réduction du titane, soit une augmentation du nombre d'oxygènes pour compenser la charge supplémentaire. Le nombre d'électrons augmente donc dans la structure.

3) La variation de la gamme d'absorption lumineuse en synthétisant des matériaux composites (empilement ou mélange de différents semi-conducteurs) pour avoir une activité à la fois dans le visible et l'UV. Cette méthode permet la formation d'hétérojonction avec le transfert et la séparation des charges photogénérées entre les bandes de valence et de conduction des deux composantes. Elle permet ainsi d'augmenter la durée de vie des excitons. Cette combinaison a déjà été réalisée pour des mélanges TiO_2-ZnO [29], TiO_2-$BiVO_4$ [30], etc. Elle a montré une bonne amélioration des activités photocatalytiques des composants. En particulier, les recherches effectuées dans notre laboratoire ont mis en évidence un fort accroissement d'activité suite à l'utilisation de l'hétérojonction entre le TiO_2 et le $BiVO_4$ [30]. La séparation des charges entre les deux matériaux et l'absorption lumineuse dans le domaine du visible du composite permettent d'obtenir une activité accrue pour la dégradation de la rhodamine B.

4) L'ajout de sensibilisateurs (colorants) au matériau pour servir d'« antenne optique» afin d'absorber la lumière et la transmettre au photocatalyseur. Le colorant utilisé est excité par de la lumière visible dont l'énergie est inférieure à celle du band gap électronique du matériau à photosensibiliser. Les électrons sont excités de la HOMO à la LUMO du colorant avant d'être transférés dans la bande de conduction du matériau. L'absorption lumineuse du matériau est améliorée. De nombreuses études ont porté sur la photosenbilisation à base de complexes de ruthénium [31] et de colorants comme la chlorophylle [32]. Pour favoriser l'interaction du colorant et du matériau, des liens chimiques (carboxylates, etc.) sont formés mais ils ne sont pas stables en conditions aqueuses. Il existe quand même des limites importantes au niveau de la stabilité des colorants qui se décrochent et/ou se dégradent au cours des cycles photocatalytiques [33].

5) Le phénomène du « photon lent » [34]. Phénomène physique observé dans les cristaux photoniques, le « photon lent » est lié aux interactions entre un groupe de photon et la structure du cristal. Détaillé de manière plus complète dans la suite de ce manuscrit, ce phénomène permet de multiplier par 2,5 l'activité photocatalytique d'un matériau à base de dioxyde de titane pour la dégradation de la rhodamine B en augmentant le nombre de paires électron-trou formées.

Lors de ce travail, la combinaison du dopage et du « photon lent » a été sélectionnée afin d'améliorer l'activité photocatalytique du dioxyde de titane dans le domaine du visible. Pour ce faire, le dioxyde de titane va être synthétisé sous la forme de cristaux photoniques.

1.3 Les cristaux photoniques

1.3.1 Définition

Les cristaux photoniques sont des matériaux qui présentent une variation périodique de leur indice de réfraction dans A) une, B) deux ou C) trois dimensions de l'espace, Figure 1.9.

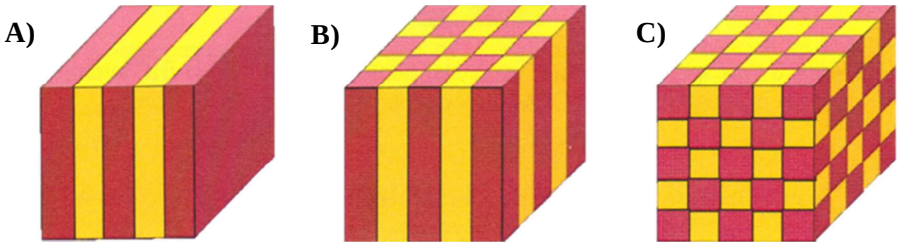


Figure 1.9 : cristaux photoniques A) 1D, B) 2D et C) 3D.

Décrits théoriquement pour la première fois et de manière complète par E. Yablonovitch [35] et S. John [36], ces matériaux présentent une bande interdite photonique (BIP), c'est-à-dire une gamme de fréquences des ondes électromagnétiques qui ne peut se propager au sein du milieu. Les ondes sont donc complètement réfléchies par le matériau, suite à une série de réflexions partielles) si la source lumineuse se situe à l'extérieur du matériau. Dans le cas où la source lumineuse se situe dans le matériau, les ondes seront confinées dans la structure photonique. Pour une meilleure compréhension du phénomène, voici un exemple simple sur la Figure 1.10. Si un matériau présentant une bande interdite photonique vers 580 nm est exposé à la lumière solaire, il paraîtra jaune car il réfléchira spécifiquement les ondes de 580 nm tandis que les autres seront transmises au travers du matériau. Ce phénomène peut être malgré tout réduit si le matériau absorbe une partie de la lumière.

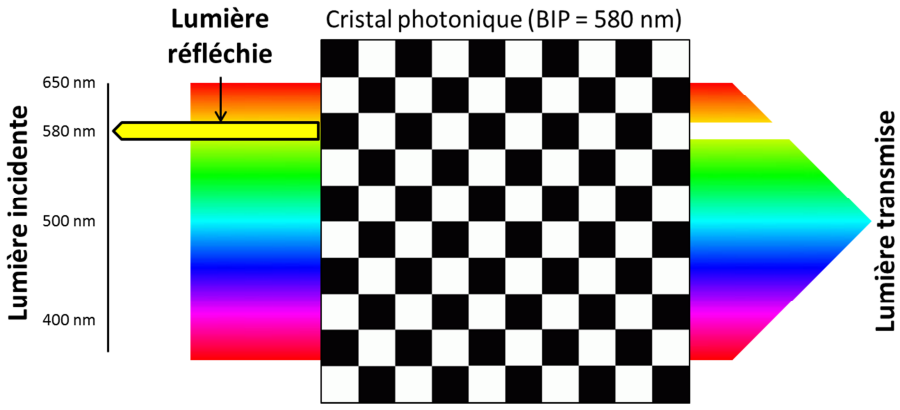


Figure 1.10 : Exemple de cristal photonique, réflexion des ondes jaunes par la strcuture

Sur base de ce phénomène, il est aisé d'établir un parallélisme entre les cristaux photoniques/photons et semi-conducteurs/électrons. En effet, la bande interdite photonique est similaire au band gap électronique et cette similarité permet d'imaginer une transposition des technologies électroniques en technologies photoniques pour de nombreuses applications.

1.3.2 Dans la nature

Moyens de communication, de camouflage ou encore de protection, de nombreux animaux et plantes présentent des structures photoniques. Ces structures naturelles produisent des couleurs structurales, obtenues par des interférences photons/structure, en opposition aux couleurs pigmentaires. Elles permettent d'observer des phénomènes optiques particuliers au sein de la nature. Quelques exemples intéressants sont présentés ci-dessous et sur la Figure 1.12 :

- Les papillons *Morpho* originaires des forêts sud-américaines sont les exemples les plus communs des structures photoniques. Papillons aux couleurs bleues métalliques, la structure combine des effets de communication intra-espèces au sein de la forêt et un effet de protection face à l'eau en présentant une surface hautement hydrophobe. Cette hydrophobicité évite au papillon de s'alourdir lors des pluies.
- La plante *Pollia condensata* dont le fruit présente une importante coloration bleue pour attirer les animaux afin de permettre une meilleure dispersion des graines à moindre coût pour le développement de la plante mère [38].

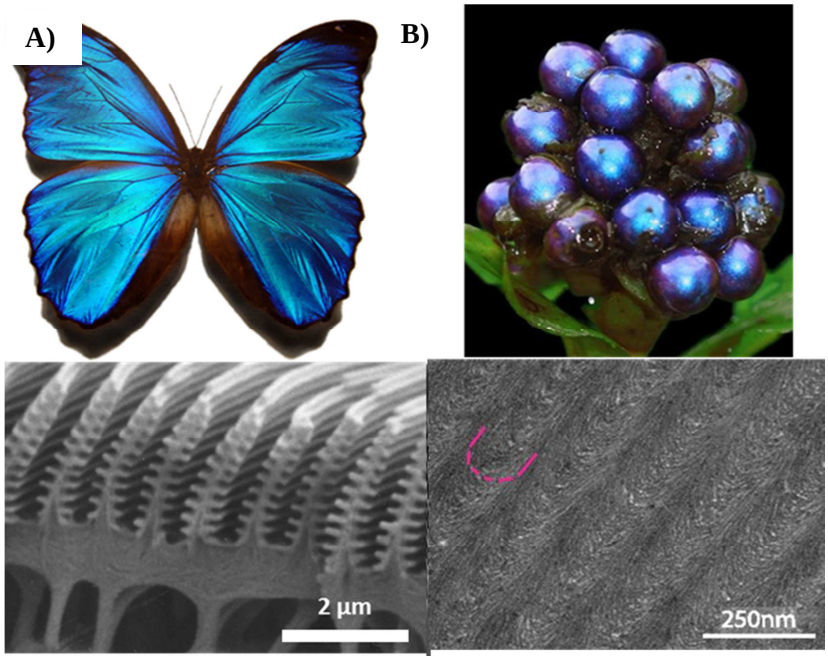


Figure 1.11 : Exemples de cristaux photoniques naturels, photographies et micrographies de : A) papillon *Morpho* et B) plante *Pollia Condensata*

Parmi les cristaux photoniques, les structures tridimensionnelles ont la possibilité de former une bande interdite photonique qui entraine la réflexion totale de certaines fréquences peu importe l'angle d'incidence. Dans la nature, des exemples de ce type de structure existent aussi tels que :

- Le scarabée *Entimus Imperialis* dont la couleur produite par la structure tridimensionnelle fait office de camouflage au sein de son environnement [37].
- Les opales, principalement issues du Mexique et de l'Australie, présentent une structure photonique tridimensionnelle [39]. Elles sont composées de sphères de silice dont la taille et la pureté vont impacter leurs couleurs. Elles seront détaillées de manière complète dans le chapitre 1.5.

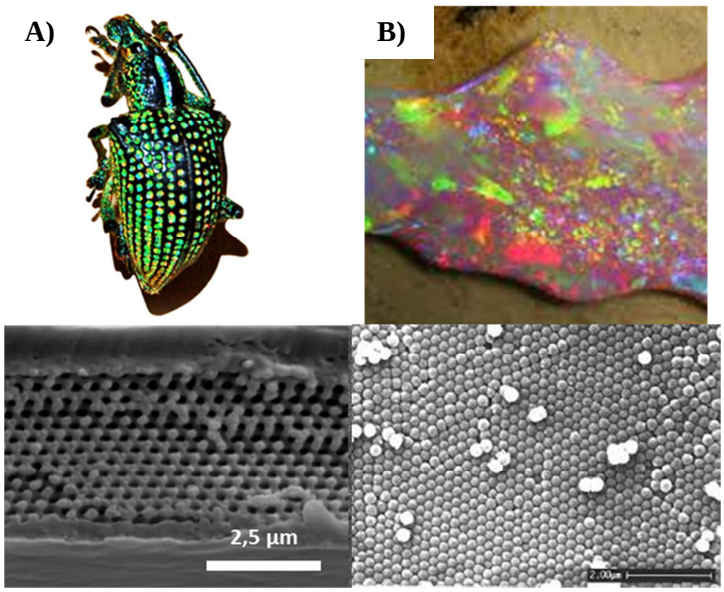


Figure 1.12 : Exemples de cristaux photoniques naturels tridimensionels, photographies et micrographies de : A) scarabée *Entimus Imperialis* et B) pierre opaline.

Les cristaux photoniques se classent en trois catégories suivant leurs caractéristiques dimensionnelles :

- Les cristaux photoniques unidimensionnels (1D) correspondent à des empilements de couches de diélectrique d'épaisseur constante avec deux indices de réfraction différents, n_1 et n_2, et donc deux constantes diélectriques différentes : ε_1 et ε_2. Les cristaux unidimensionnels sont les cristaux photoniques les plus simples et ils présentent une forte dépendance à l'angle d'incidence dela lumière sur le matériau. La variation périodique de l'indice de réfraction entraine des réflexions partielles selon la loi de Snell-Descartes, présentée à la Figure 1.13 : $n_1 sin\theta_1 = n_2 sin\theta_2$

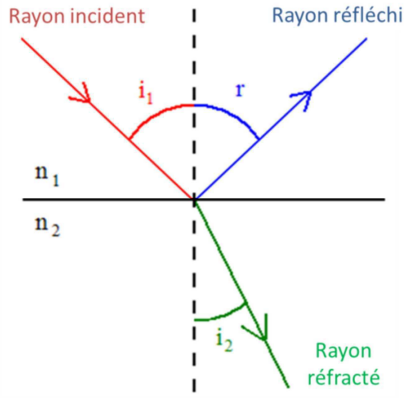


Figure 1.13 : Réfraction de la lumière selon la loi de Snell-Descartes.

Cette structure unidimensionnelle est aussi connue sous le nom de miroir de Bragg depuis la fin du XIXème siècle et agit comme un miroir en réfléchissant la lumière grâce à la présence d'une pseudo-bande interdite photonique dans la structure.

- Les cristaux bidimensionnels (2D) présentent une alternance de couches dans deux des trois dimensions de l'espace, ressemblant à des colonnes alternées de matériaux diélectriques. Ils présentent une plus grande réponse optique au niveau dimensionnel car peuvent répondre à une plus large gamme d'angle d'incidence mais leur réponse restent limités à deux directions.

- Enfin les cristaux tridimensionnels (3D) sont les seuls à pouvoir posséder une bande interdite photonique complète dans les trois directions de l'espace. Ils sont composés d'une alternance de couches dans les trois dimensions de l'espace (par exemple, des sphères ou des cubes). Il existe de nombreux exemples de ce type d'assemblage comme les opales ou encore les structures en tas de bois obtenues par lithographie holographique [40], voir ci-dessous la Figure 1.14.

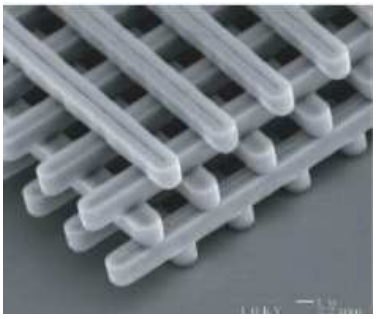


Figure 1.14 : Structure en tas de bois : cristaux photoniques 3D [41].

1.3.3 Bande interdite photonique et « photon lent »

La propriété des cristaux photoniques, comme décrit avant, est la présence d'une bande interdite photonique au sein du matériau. La BIP empêche la propagation de certaines longueurs d'onde dans le matériau et les réfléchit entièrement. Le phénomène physique du « photon lent » est observé des deux côtés de la BIP aux extrémités rouge et bleue, en fonction de la longueur d'onde des photons et leur positionnement à haute ou basse fréquence. Il existe deux possibilités : soit à courte longueur d'onde et on parlera de « blue edge » si l'énergie du paquet d'ondes se trouve principalement dans le matériau ayant un indice de réfraction bas, soit à grande longueur d'onde et on parlera de « red edge » si l'énergie du paquet d'ondes se trouve principalement dans le matériau ayant un haut indice de réfraction.

La structure des cristaux photoniques est capable de ralentir la vitesse de groupe de la lumière en augmentant l'interaction lumière-matière. La longueur du trajet optique au sein du matériau est accrue, augmentant le temps de présence du photon. Ce temps accru permet la génération d'un plus grand nombre d'excitons lorsque le matériau est capable d'absorber l'énergie des photons. La vitesse de phase des photons est proportionnelle à la vitesse de la lumière dans le vide divisée par l'indice de réfraction du matériau :

$$v = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n}$$

Où ω est la pulsation de l'onde, k est le nombre d'onde, c est la vitesse de la lumière dans le vide et n est l'indice de réfraction du matériau. Le phénomène du « photon lent » implique une diminution de la vitesse de groupe des photons aux deux extrémités de la BIP. Cette vitesse de groupe est la vitesse à laquelle l'enveloppe de l'amplitude de l'onde lumineuse se propage dans l'espace. Afin de déterminer la vitesse de groupe du « photon lent », on utilise la formule suivante :

$$v_g = \frac{\delta\omega}{\delta k} = c\left(n + \omega\frac{dn}{d\omega}\right)^{-1}$$

Aux extrémités du diagramme de dispersion, la lumière peut être décrite comme une onde stationnaire car $\frac{\delta\omega}{\delta k}$ tend vers 0 comme le présente la Figure 1.15.

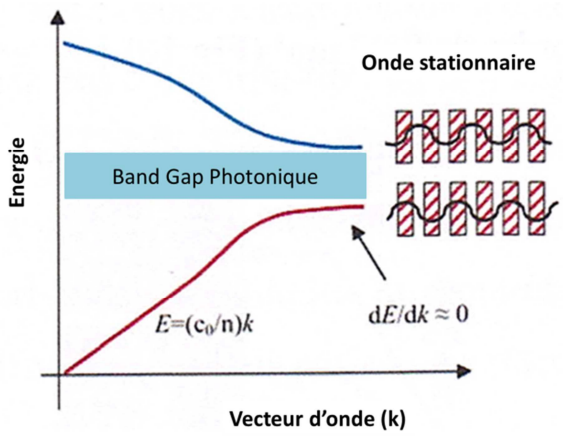


Figure 1.15 : Diagramme de dispersion (énergie en fonction du vecteur d'onde, k) [68].

Dans les cristaux photoniques, la vitesse de phase et la vitesse de groupe de lumière présentent une grande différence ($v_g \ll \frac{c}{n}$), v_g correspondant à la pente locale dans le diagramme de dispersion et $\frac{c}{n}$ correspond à la pente locale aux grandes longueurs d'onde. Cette différence peut tendre vers 0 aux extrémités la zone de Brillouin, lieu où les ondes incidentes et réfléchies sont en concordance de phase et dont l'interaction donne une onde résultante stationnaire.

À partir de la vitesse de groupe, l'indice de réfraction effectif du cristal peut être calculé par [68]:

$$\tilde{n}_{eff,Im} = \sigma \frac{c}{v_g(k)}$$

Où $\tilde{n}_{eff,Im}$ est la partie imaginaire de l'indice de réfraction, c est la vitesse de la lumière dans le vide, $v_g(k)$ est la vitesse de groupe et σ est l'absorption.

La formation du « photon lent » est due à l'interaction entre les ondes réfléchies par la bande interdite photonique et les ondes incidentes qui vont former un groupe d'onde stationnaire ayant une vitesse de groupe réduite. Dans un matériau non absorbant, l'onde résultante n'est pas atténuée.

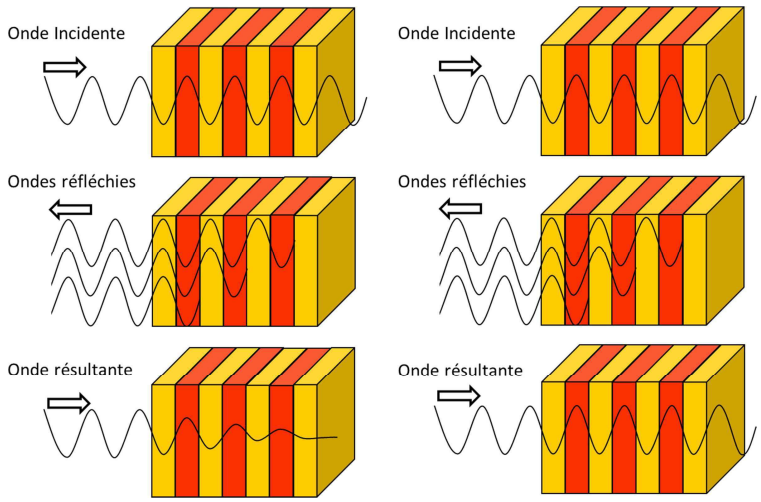


Figure 1.16 : Interactions entre les ondes réfléchies par la BIP et les ondes incidentes : a) formation d'une onde atténuée d'une onde planaire b) formation du photon ralenti [21].

Il faut bien comprendre que le photon en lui-même n'est pas ralenti mais que c'est l'amplitude du groupe de photons qui est ralenti.

1.3.4 Biomimétisme et cristaux photoniques artificiels

Au vu de la richesse des structures naturelles, les scientifiques se sont rapidement intéressés à la synthèse de cristaux photoniques basés sur ces structures. Les premières recherches ont été effectuées entre autres par Vukusic au début des années 2000 [42] [43] [44]. Très rapidement, des structures similaires aux ailes des papillons (multicouches 1D ou combinaison de cristaux 1D et 2D) comme le *morpho* [45] ou des structures 3D comme dans le cas de *Hypochrysops Polycletus Blue* ont été synthétisées. Depuis le début du XXème siècle les chercheurs se sont intéressés aux structures colorées : Mason a étudié les oiseaux [46], Levy-Lior, les poissons [47], et Lee a mis en évidence les structures iridescentes liées aux algues et à certaines plantes tropicales [48].

Afin de répliquer ces structures et d'en créer de nouvelles, des techniques de synthèse ont été développées. Les premières méthodes sont basées sur des voies de synthèses physiques, les méthodes dites « top down ». Elles sont essentiellement basées sur la lithographie et sur l'holographie.

- La lithographie consiste à protéger une surface avec une résine photosensible. Cette résine est fragilisée par exposition spécifique à la lumière correspondant à un motif spatial défini. Les zones ainsi fragilisées peuvent alors être dissoutes dans un solvant, tandis que celles non exposées protègent le substrat. Les surfaces non protégées du substrat sont exposées à un faisceau ionique et former la gravure. Pour former des cristaux photoniques 3D, différentes couches gravées sont superposées les unes sur les autres. La structure « tas de bois » a été obtenue initialement de cette manière [40]. L'avantage de cette méthode est la haute qualité des cristaux obtenus mais elle est limitée à quelques couches, est couteuse et demande un temps de synthèse assez long.

- L'holographie consiste à utiliser l'interférence entre plusieurs faisceaux lumineux pour créer un hologramme dans une résine photosensible [49]. Par exemple, quatre sources sont nécessaires pour former un cristal photonique 3D. Comme dans le cas précédent, la résine exposée est dissoute dans un solvant et libère la structure dont la taille et la périodicité sont contrôlées par les paramètres expérimentaux. Cette méthode a de nombreux avantages car elle est rapide, bon marché et adaptée à la fabrication à grande échelle, cependant elle reste limitée aux résines photosensibles [50].

La seconde approche est la méthode « bottom-up », approche chimique de la synthèse des cristaux photoniques. Elle consiste à utiliser des colloïdes et les assembler de façon régulière grâce à différentes techniques et former des cristaux colloïdaux. Les colloïdes sont des particules (de nature solide, liquide ou gazeuse) dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 µm dispersée dans une phase continue. Les propriétés des colloïdes vont dépendre de leur taille, de leur morphologie, de leur composition et de leur surface. Le système colloïdal le plus simple se présente sous la forme de sphères dispersées dans un liquide et est fortement étudié. De nombreuses méthodes ont été développées afin de synthétiser de tels colloïdes que ce soit des particules inorganiques [51] ou des polymères (polyméthacrylate de méthyle) [52]. Les principales méthodes de formation des cristaux photoniques par les méthodes « bottom-up » sont la sédimentation [53], l'électrophorèse [54], le confinement [55], le spin-coating [56], l'évaporation verticale contrôlée [57] et la technique de Langmuir-Blodgett [58]. Toutes ces méthodes induisent naturellement la présence de défauts comme des lacunes, des orientations cristallines différentes au sein du même échantillon, des fissures ou encore des défauts d'empilement. Ces différents défauts peuvent impacter les propriétés optiques des cristaux photoniques [59] [60]. Afin de limiter leur influence et

obtenir des matériaux de bonne qualité, il faut que la variation de taille entre les particules soit faible, typiquement inférieure ou égale à 5 %. Le choix d'une méthode par rapport à une autre se fera essentiellement en fonction du compromis entre la qualité et le temps de synthèse. Dans le cadre de ce travail, les méthodes de sédimentation et d'évaporation verticale contrôlée ont été sélectionnées et sont présentées ici car elles permettent d'obtenir facilement les structures désirées en un temps relativement court sans nécessiter des équipements couteux ou encombrant. Les autres méthodes seront décrites dans le chapitre annexe.

- La sédimentation se base sur l'agencement spontané des billes en utilisant la gravité. La vitesse de sédimentation dépend de la densité et la taille des particules. Elle suit la relation de Stokes.

$$v = \frac{2r^2 g \Delta(p)}{9\eta}$$

Où r est le rayon des sphères (en m), g correspond à l'accélération de la pesanteur (en m/s²), $\Delta(p)$ est la différence de masse volumique entre la particule et le liquide (en kg/m³) et η est la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s). Les sphères vont progressivement s'agencer en un empilement cubique à faces centrées qui est le plus stable thermodynamiquement [61] lors d'une agrégation lente et en un empilement hexagonal compact, cinétiquement favorisé, dans le cas d'une agrégation rapide. Le principal problème de cette méthode est qu'elle est très lente (plusieurs semaines). De plus, si les billes sont trop petites, il ne peut pas y avoir sédimentation et si elles sont trop grosses ou trop denses, elles sédimenteront trop rapidement et formeront un agrégat désorganisé. L'ajout d'un facteur extérieur permet d'améliorer l'efficacité de cette méthode en amenant un facteur supplémentaire dans l'équation. Ce contrôle peut se faire en utilisant par exemple l'évaporation du solvant, l'ajout d'un champ électrique (si les billes sont chargées) ou encore la centrifugation de la solution.

- L'évaporation verticale est basée sur l'analyse des résultats de Dimitrov et ses collaborateurs [62] sur la formation de monocouches de particules. Elle est devenue l'une des techniques les plus utilisées pour obtenir les cristaux colloïdaux. Pratiquement, le substrat est plongé dans un récipient dans lequel est stockée la solution colloïdale. Un ménisque se forme entre la solution et le substrat. L'évaporation du solvant va créer un flux de particules vers le ménisque et former un réseau compact sur la surface grâce aux forces capillaires. Progressivement au cours de l'évaporation, le cristal se forme sur la surface de l'échantillon avec les plans (111) parallèles à la surface. Cette technique permet de former des cristaux de bonne qualité sur de grandes surfaces (plusieurs mm^2) avec une épaisseur dépendante de la concentration en colloïdes. Les limites principales restent le temps de synthèse de plusieurs jours et le fait que la vitesse d'évaporation du solvant doit être plus importante que la vitesse de sédimentation des particules. Plusieurs études sur le sujet ont aussi montré une dépendance vis-à-vis de la température [63] et de l'angle d'inclinaison du substrat dans la solution [64].

1.4 Applications des cristaux photoniques

Les propriétés particulières des cristaux photoniques entraînent leur utilisation dans de nombreuses applications.

1.4.1 Guide optique

La première application, et probablement la plus importante, est l'utilisation des cristaux photoniques pour le guidage de la lumière. Le principe consiste à incorporer un défaut dans la structure même du cristal photonique pour créer une zone de propagation spécifique de certaines fréquences à l'intérieur. La lumière correspondant à ces fréquences pourra se propager dans le défaut et sera limitée à la propagation au sein du défaut. L'avantage de ce nouveau type de transport de l'information est la possibilité de miniaturiser les systèmes de transport lumineux avec des pertes beaucoup plus faibles que dans les fibres optiques traditionnelles d'où le développement de cristaux photoniques sous forme de fibre. De plus, il est possible de courber les fibres photoniques de manière beaucoup plus importante la fibre optique. La Figure 1.17 présente ainsi une fibre photonique composée d'un cristal photonique bidimensionnel et d'un défaut au centre de la maille. La lumière une fois introduite dans le défaut, si sa fréquence correspond à la fréquence interdite du cristal, est piégée et ne peut que se propager au travers du défaut. Ce genre de fibre optique photonique existe déjà et est commercialisé pour des applications très spécifiques [69]. La majorité de ces matériaux sont basées sur le principe de fibres à cœur plein dans lequel la lumière est transmise de la source au détecteur.

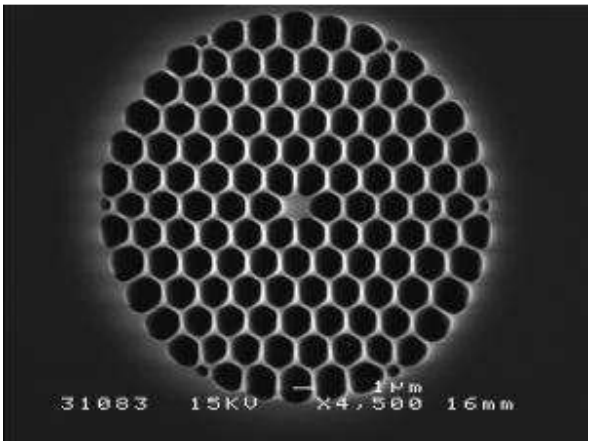


Figure 1.17 : Micrographie MEB d'une fibre photonique à cœur plein.

1.4.2 Contrôle de l'émission spontanée

La deuxième application est le contrôle de l'émission spontanée et son application plus spécifique dans les lasers et les diodes électroluminescentes. Explicités dès 1987 par E. Yablonovitch [35], les cristaux photoniques présentent la capacité de contrôler le phénomène d'émission lumineuse lors de la désexcitation des atomes. En effet, si la désexcitation a lieu dans le cristal photonique et que l'énergie de cette désexcitation est comprise dans la bande interdite photonique, la propagation de la lumière sera fortement réduite et donc l'émission spontanée sera atténuée [70]. En utilisant le même principe, il est possible d'accroitre les phénomènes de résonances en maintenant l'énergie dans des microcavités et ainsi former des lasers en zones réduites [71]. Ce phénomène est utilisé dans de nombreuses applications présentant des jonctions p-n comme les diodes électroluminescentes ou lors de désexcitations stimulées dans les lasers. Les cristaux photoniques peuvent ainsi agir sur le taux d'émission spontanée de ces systèmes.

1.4.3 Encre photonique

Développé à partir des recherches sur les cristaux photoniques, les encres photoniques sont apparues sur le marché vers 2006. L'encre photonique, avec ses propriétés d'iridescence, est devenue entre autres un des systèmes de sécurité des billets de banque et des passeports. Le principe est assez simple, des billes de silice de taille spécifique sont dispersées dans un gel polymérique qui va être ensuite séché et organiser les sphères. L'assemblage résultant sera organisé de manière importante et va pouvoir réfléchir une longueur d'onde spécifique à l'angle de vision et à la taille des sphères [72]. De plus, le choix d'un polymère sensible au courant électrique permet de modifier la couleur de l'encre en jouant sur la variation d'épaisseur du polymère en fonction du courant. En parallèle, des systèmes plus simples, composés de couches polymériques ou d'oxydes (SiO_2, TiO_2), sont utilisés dans les peintures photoniques et dans les cosmétiques [73].

1.4.4 Cellule photovoltaïque

Le système classique de cellule photovoltaïque à base de silicium présente une efficacité de 15 % à cause de la perte par recombinaison directe des paires électrons-trous photogénérées. Le silicium cristallin est capable d'absorber les photons d'énergie comprise entre 300 et 1 100 nm À partir de ces observations, le groupe de S. John a développé de nouvelles cellules basées sur une structure photonique et augmenté l'activité photovoltaïque d'un facteur quatre [74]. Cette augmentation est due au piègeage des photons au sein de la structure ce qui permet d'accroître le nombre de paires électron-trou formées. Les électrons sont ensuite récoltés dans le système externe pour générer de l'électricité. Depuis lors, des cellules solaires à base de colorant ont aussi été améliorées en structurant la surface de dioxyde de titane afin d'augmenter le rendement photovoltaïque [75].

1.4.5 Photocatalyse

L'activité photocatalytique peut être accrue en utilisant les cristaux photoniques. La raison de cette augmentation d'activité est liée au phénomène du « photon lent » qui a été décrit avant dans ce chapitre. Lorsque l'énergie du « photon lent », qui apparaît aux deux extrémités de la bande interdite photonique, chevauche l'énergie du band gap électronique (dépendant du photocatalyseur), il y a accroissement de l'activité photocatalytique. Cette augmentation est due à un accroissement de la probabilité de création des paires électron-trou à cause de l'augmentation du trajet optique effectif des photons dans le matériau et donc à l'augmentation de l'interaction entre la lumière et la matière. Jusqu'à très récemment, cet effet d'accroissement de l'activité photocatalytique a été supposé comme n'étant exploitable qu'au niveau de

l'extrémité rouge de la bande interdite photonique. En effet, dans la vision simplifiée du photon lent, le champ électromagnétique des photons est considéré comme confiner dans les parties de haut indice de réfraction à l'extrémité rouge et dans les parties à bas indice de réfraction à l'extrémité bleu de la bande interdite photonique. Or, en 2013, le groupe du Dr. Wu a mis en évidence un accroissement d'activité photocatalytique inattendu en utilisant l'extrémité bleu de la bande interdite photonique lors du test de film opalin à base de dioxyde de titane [74]. Ce phénomène a ensuite été étudié de manière théorique par le Pr. Deparis et ses collaborateurs ce qui a permis de mettre en évidence la raison de cet accroissement d'activité qui est due à la perte de confinement du champ électromagnétique et à un recouvrement du matériau de haut indice de réfraction [75].

Les premières recherches sur l'utilisation des cristaux photoniques dans la photocatalyse ont été publiées au début de ce siècle [34] [76]. Le groupe d'Ozin a ainsi mis en évidence l'impact du « photon lent » dans la photocatalyse en utilisant des films de dioxyde de titane sous forme d'opale inverse, l'activité photocatalytique des matériaux étant multipliée par deux par rapport à des matériaux non structurés [34]. Par la suite, ils ont étudié l'effet de la taille des cavités sphériques et du désordre dans la structure sur l'activité photocatalytique et ont ainsi montré la relativement haute tolérance des structures opalines face au désordre [77]. En 2008, ils ont mis en avant l'importance de l'effet du « photon lent » dans la photosiomérisation de l'azobenzène sur un film de silice structuré sous forme d'opale inverse [78]. La même année, Ozin et son groupe ont amélioré les propriétés photocatalytiques d'une opale inverse en dioxyde de titane en combinant son phénomène de « photon lent » avec des nanoparticules de platine [79]. Ils ont obtenu un effet synergétique entre la structure physique et la structure chimique pour l'amélioration de l'activité photocatalytique d'un facteur quatre. Au début des années 2010, Wu et ses collaborateurs ont étudié l'impact de différents paramètres sur les activités des opales inverses à base de dioxyde de titane (poudre et film). Ils ont ainsi étudié l'effet de la taille des cavités et de la température de calcination sur l'activité photocatalytique de poudre d'opale inverse en dioxyde de titane et mis en évidence l'importance de la taille des particules, de la cristallinité et de la taille des cavités sur la réponse photocatalytique [80]. Dans le cadre des films d'opales inverses en dioxyde de titane, l'impact de l'angle entre la source et le matériau et de la cristallinité des films a été mesuré. Les résultats ont montrés que l'activité allait dépendre à la fois de la cristallinité du film avec un optimum à 700 °C (cristallinité de type anatase avec une taille moyenne de cristallite de 30 nm) et un lien fort entre l'activité photocatalytique et l'angle d'incidence de la lumière. Ce paramètre permet de faire correspondre l'énergie des « *edges* » de la bande interdite photonique avec l'énergie du band gap électronique du dioxyde de titane pour exploiter le confinement du champ électromagnétique afin de former les excitons par interactions entre la lumière et la matière [81] [82]. En effet, l'énergie de la bande interdite photonique est dépendante de l'angle

d'incidence entre l'échantillon et la source par la loi de Bragg modifiée. En modifiant cet angle, il est possible de changer la position de la bande interdite photonique et donc de ses extrémités.

À partir des résultats de ces recherches, de nombreux développements ont aussi eu lieu avec la synthèse de cristaux photoniques pour la photocatalyse à base de ZnO [83] [84], $BiVO_4$ [85], $BiFeO_3$ [86] avec des augmentations d'activité allant de 1,4 ($BiFeO_3$) à 2,5 fois (ZnO) dans le cas de la dégradation de colorants en phase liquide.

1.5 Les opales et les opales inverses

1.5.1 Définition

Les opales sont des pierres semi-précieuses largement employées en bijouterie. Connue depuis des millénaires, leur extraordinaire coloration était déjà décrite au début de l'histoire de l'humanité. Le mot « opale » serait ainsi initialement originaire du sanskrit avant de passer dans la langue grecque sous la forme « opallios » qui signifie « qui change de couleur ». Ce terme décrit ainsi le phénomène d'iridescence qui fait de ces pierres un atout précieux dans les parures.

Principalement issues de gisements australiens et mexicains, les opales naturelles présentent une large variété de couleurs. La structure est composée de sphères de silice organisées dans les trois dimensions de l'espace. Les couleurs des opales vont ainsi changer en fonction de la taille des sphères et des impuretés présentes dans la structure (comme le Fe^{3+} qui colore la pierre en rouge). Les sphères s'organisent sous forme de couches qui peuvent s'agencer de manière compacte soit sous forme cubique à faces centrées (ABCABC…) soit sous forme hexagonale compacte (ABAB…). Dans les deux cas, le facteur de compacité vaut 0,74 et les sphères sont entourées de 12 sphères chacune [87] (Figure 1.18).

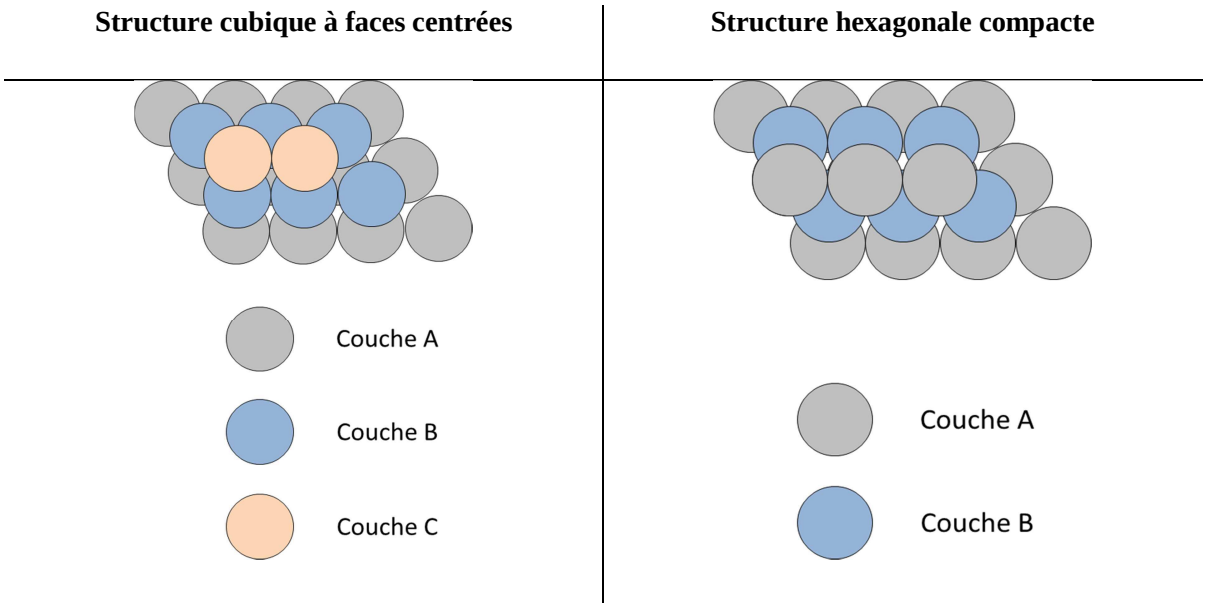


Figure 1.18 : Comparaison de la structure cubique à faces centrées et de l'hexagonale compacte.

La bande interdite photonique dépend des indices de réfraction, de l'angle d'incidence de la lumière et de l'organisation du matériau [88]. La Figure 1.19 présente les différentes faces de la structure cubique à faces centrées :

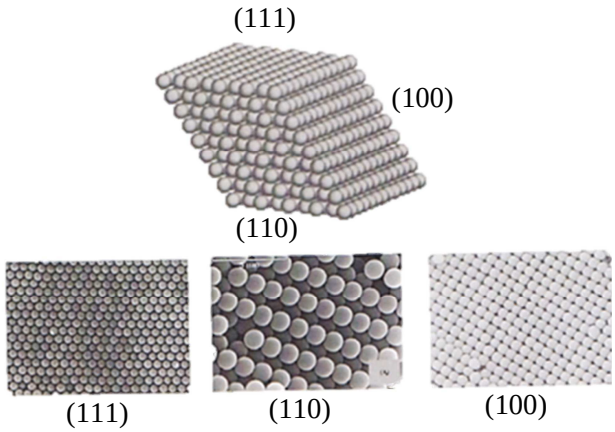


Figure 1.19 : Assemblage cubique à faces centrées d'une opale et visualisation de l'organisation périodique du matériau selon différents indices de Miller [41].

1.5.2 Propriétés des opales

Dans le cas des opales, le champ électromagnétique des photons a tendance à se localiser dans les régions à haut indice de réfraction, donc dans les sphères. La propriété principale des opales est la diffraction de la lumière visible par ces réseaux colloïdaux. La face la plus présente étant la face (111) dans les opales, c'est cette face qui est utilisée pour déterminer de manière théorique la BIP des opales. C'est une formule de Bragg, modifiée, qui est utilisée [88] :

$$m\lambda_{max} = \sqrt{2d_{hkl}\,(n_{eff}^2 - sin^2\theta)}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

$$n_{eff}^2 = fn_1^2 + (1-f)n_2^2$$

Où m est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde en nm, d_{hkl} est la distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques définis par les indices de Miller h, k et l, a est le paramètre de maille, n_{eff} est l'indice de réfraction effectif du matériau et f est le facteur de compacité de la structure.

Les conditions nécessaires pour obtenir un cristal photonique possédant une bande interdite complète dans le domaine du visible sont [89] :

1) Une existence de la BIP dans toutes les directions de l'onde incidente.
2) $\Delta n = n_2 - n_1 > 1{,}8$ où Δn est la différence entre les indices de réfraction des deux matériaux composant le cristal.
3) Un très haut degré d'ordre dans la structure.

1.5.3 Problématique et Solution

Les opales naturelles présentent des propriétés optiques intéressantes mais le coût (100 € / 0,2 g) et la présence de défauts et d'impuretés réduisent l'utilisation de ces structures en laboratoire et dans l'industrie. Les scientifiques ont développé des méthodes de synthèse d'opales artificielles en silice et en polystyrène mais il n'est pas possible d'obtenir des opales à base d'oxyde de métaux ou de composition chimique désirée dû principalement à des difficultés quant à la synthèse de billes monodisperses. Afin de remédier à ce problème, la solution la plus évidente est l'utilisation de la structure inversée de l'opale, l'opale inverse [90]. Dans l'opale inverse, les sphères vides de la structure sont la région de faible indice de réfraction, en général l'air, tandis que le squelette est constitué du matériau de haut indice de réfraction. L'opale et l'opale inverse présentent, en théorie la même surface en terme de nombre de sites actifs, avec une surface spécifique plus grande dans le cas de l'opale inverse, car la masse de matière nécessaire pour former la structure est trois fois plus faible : 26 % de matériau pour l'opale inverse et 74 % dans le cas de l'opale. Les deux structures présentent des propriétés optiques similaire ce qui permet de les utiliser de manière très semblable dans les applications.

En 1992, les opales inverses furent étudiées de manière théorique et les résultats ont mis en évidence la nécessité d'avoir un Δn de plus de 1,8 pour former la bande interdite photonique complète [89]. Par la suite, Ozin et ses collaborateurs ont développé des méthodes de synthèse pour obtenir des opales inverses de qualité [91]. Les premières études optiques portant sur des opales de synthèse en substitution des opales naturelles ont eu lieu en 1994 [92]. Une fois les méthodes de synthèse des opales maitrisées, les scientifiques ont développé la synthèse des opales inverses. La première opale inverse présentant une haute qualité est synthétisée par la méthode sol-gel en 1997 par Velev et ses collaborateurs [93]. Synthétisée en silice, cette opale inverse ne présente pas un contraste d'indice de réfraction suffisant pour posséder une bande interdite photonique complète. En 1999, la première opale inverse en semi-conducteur est synthétisée par le groupe de Vlasov en utilisant l'auto-assemblage de nanoparticules de CdSe au sein d'un moule de silice [94]. Elle est composée de CdSe mais son homogénéité n'étant pas parfaite, la bande interdite photonique complète n'existe pas non plus. Par la suite, le même groupe a développé une opale inverse en silicium synthétisée par Chemical Vapor Deposition possédant une bande interdite complète et une réflectivité supérieure à 70 % pour une longueur d'onde de 1,5 µm [95]. L'année suivante, ils améliorent la technique de déposition par CVD et obtiennent une opale inverse présentant une réflectivité de quasi 100 % pour une longueur d'onde de 1,3 µm [63]. Par la suite, le développement des opales inverses s'est généralisé à de nombreux composants tels que le TiO_2 [96], le ZnO [97] et le SnO_2 [98] en utilisant des techniques très différentes, CVD [99], sol-gel [100] ou encore par électrochimie [101]. Ces développements permettent ainsi l'utilisation des cristaux photoniques dans les

applications intéressantes comme la photocatalyse ou les cellules photovoltaïques. En parallèle, notre laboratoire a débuté ses travaux sur la conception des opales en 2008. Les premières recherches portaient sur la synthèse d'opales inverses en Ta_2O_5 synthétisée par MOCVD [102]. Par la suite, la formation du moule opalin et la méthode de synthèse (pH, force ionique) ont été largement investiguées afin d'optimiser la qualité et le temps de formation de l'opale en silice [103] [104]. La synthèse d'opale inverse en dioxyde de titane par méthode Sol-Gel a ensuite été étudiée. L'impact de la taille des pores et de la cristallinité du matériau sur l'activité photocatalytique des opales inverses a été mis en avant [80]. Une étude similaire a été réalisée sur la synthèse de film opalin en dioxyde de titane [81].

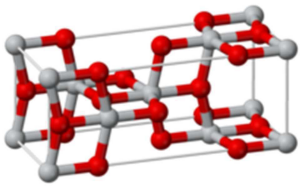
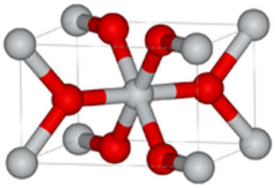
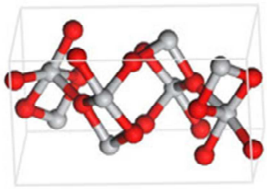
1.6 Les photocatalyseurs utilisés dans ce travail

Les matériaux pouvant être employés comme photocatalyseur sont nombreux et sont essentiellement des oxydes et des sulfures de métal. Les plus employés, ainsi que les plus étudiés, sont le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ces deux composés sont assez peu coûteux et faciles d'emploi. De plus, ils sont relativement stables lors de la réaction et leurs propriétés photocatalytiques sont largement connues. Cependant, ils présentent tous deux une limite importante, ils n'absorbent que la lumière UV ce qui réduit leur efficacité face à une excitation naturelle par la lumière solaire. Le vanadate de bismuth permet de pallier ce problème en absorbant dans le domaine du visible, donnant la possibilité d'une utilisation d'une plus grande part de l'énergie solaire et donc une meilleure efficacité pour une application en extérieur.

1.6.1 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est principalement utilisé comme pigment blanc. C'est un matériau non toxique, inerte chimiquement grâce aux fortes liaisons entre les cations Ti^{4+} et les anions O^{2-} et relativement bon marché. Il se présente sous trois phases cristallines principales : le rutile, phase thermodynamiquement la plus stable, l'anatase et la brookite. Le Tableau 1.2 reprend ainsi les principales propriétés physiques des trois phases. Il est important de noter que le TiO_2 présente sous toutes les formes cristallines, un indice de réfraction compris entre 2,5 pour l'anatase et 2,9 pour le rutile. De plus au point de vue électronique, l'anatase présente un band gap de 3,2 eV et le rutile un band gap de 3,0 eV [105], ce sont donc des semi-conducteurs connus pour leur activité photocatalytique [106] [107] et leur utilisation comme cellule photovoltaïque [108] [109].

Tableau 1.2 : Comparaison des valeurs de paramètres de maille, de band gap électronique et d'indice de réfraction des trois phases cristallines principales du dioxyde de titane [93].

	Anatase	Rutile	Brookite
Phase cristalline			
Paramètres de maille	a = 3,793 Å c = 9,510 Å	a = 4,593 Å c = 2,959 Å	a = 9,184 Å b = 5,447 Å c = 5,145 Å
Valeur du band gap électronique	3,2 eV	3,0 eV	3,3 eV
Indice de réfraction	2,5	2,9	2,6-2,7

Le développement de ces applications a découlé de la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 par Fujishima et Honda en 1972 [21]. Depuis lors, les scientifiques tentent d'améliorer les propriétés photocatalytiques du TiO_2 par différentes voies.

La première voie développée est le dopage de la structure afin d'améliorer les propriétés du matériau. Il existe deux voies principales au dopage : le dopage de type n en incorporant de l'azote ou encore du soufre et le dopage de type p en utilisant principalement des ions métalliques. L'incorporation d'azote a été développée pour la première fois par Sato en 1986 [110]. La méthode utilisée par Sato est la simple addition de NH_4OH dans le sol de titane, suivi par la calcination du précipité ce qui permet d'obtenir un matériau absorbant dans le visible. Par la suite, Asahi et ses associés ont préparé des oxydes de titane dopés à l'azote par dépôt par pulvérisation sous atmosphère N_2/Ar [111]. D'autres méthodes de préparation ont été utilisées comme la déposition de couches atomiques [112], déposition par laser pulsé ou encore l'incorporation directe lors de la préparation du sol en présence d'amines, de nitrates, d'ammonium ou d'urée [113] [114] [115]. Ces méthodes ont permis de préparer des matériaux dopés en surface et dans la masse. L'azote peut s'incorporer de deux manières différentes au sein de la maille cristalline : de manière interstitielle et en substitution des sites oxygènes du cristal. Après l'azote [110], le fluor [116], le carbone [117] et le soufre [118] peuvent aussi être utilisés comme dopant anionique. Le fluor n'impacte pas le band gap électronique du matériau mais induit la formation de Ti^{3+} pour compenser la charge moindre du F^- ce qui favorise la séparation des charges et l'efficacité du processus

photocatalytique [119]. Tout comme l'azote, le carbone peut être inséré de deux manières au sein de la structure : interstitiellement et substitutionnellement [120]. Dans le cas de la substitution, le carbone forme un niveau intermédiaire dans le band gap électronique et modifie la maille cristalline due à l'incorporation d'un ion plus large dans la maille. Dans le cas de l'insertion interstitielle, il s'incorpore sous la forme de trois liaisons C-O et induit la formation de Ti^{3+} pour compenser les deux charges supplémentaires insérées dans le cristal. Un niveau localisé se forme dans le band gap. Pour synthétiser des matériaux dopés au carbone, plusieurs méthodes existent avec l'incorporation des précurseurs dès la synthèse des particules (hydroxyde de tetra-n-butyl ammonium [121], etc.). Le soufre peut être intégré de deux manières, soit anionique sous la forme S^{2-} en utilisant un précurseur à base de TiS_2 [122] soit cationique sous les formes S^{4+} et S^{6+} grâce à de la thiourée [123]. Le dopage au soufre induit un comportement similaire au dopage à l'azote et l'interaction des états 3p du soufre permettent un élargissement de la bande de valence [124]. Dans le cas du dopage aux ions S^{4+}, il y a substitution du titane et les états 3s du soufre se positionnent juste au-dessus des niveaux de valence 2p de l'oxygène [118].

Dans le cas du dopage aux ions métalliques, le groupe de Choi a effectué une large étude sur 21 ions métalliques [125] [126]. Ils ont montré que l'activité photocatalytique dépendait de la configuration électronique du métal utilisé, les ions ayant une couche électronique complète ne présentant pas ou peu d'effet sur l'activité. De faibles taux de dopage (entre 0,1 et 0,5 %) en Fe^{3+}, Mo^{5+}, Ru^{3+}, Os^{3+}, Re^{5+}, V^{4+} et Rh^{3+} ont montré un accroissement significatif de l'activité photocatalytique dû à une modification du taux de recombinaison des paires électron-trou et des transferts électroniques à l'interface. Par la suite, Egerton et ses collaborateurs ont montré que le taux optimal de dopage avec le Fe^{3+} est de 0,05 % [127]. Le Sn^{4+} permet une meilleure séparation des charges photogénérées [128]. Le Pt^{4+} [129] et l'Ag-TiO_2 [130] possèdent une meilleure activité photocatalytique due à la fois une meilleure séparation de charge et à la réduction des oxygènes. Des études ont montré que le dopage en Be^{2+} pouvait être bénéfique si le dopant se situait en surface et négatif s'il se trouvait dans le matériau [131]. Globalement, les recherches montrent que l'activité photocatalytique dépend fortement de la concentration en ion dopant, de la configuration électronique du dopant, de la distribution de l'ion au sein de l'oxyde de titane, de la molécule testée, etc.

La deuxième voie de synthèse pour améliorer l'activité est la combinaison de deux semi-conducteurs. Des tests ont déjà été effectués en combinant du ZnO/TiO_2 par le groupe de Marci [29], du CdS/ TiO_2 par Ghows et ses collaborateurs [132] ou encore du Bi_2S_3/ TiO_2 par Brahimi et ses associés [133]. Le couplage ZnO/TiO_2 permet de combiner les deux photocatalyseurs les plus employés et d'obtenir un catalyseur le plus efficace possible. La combinaison des deux semi-conducteurs entraine un

transfert électronique entre les bandes de valence et de conduction permettant de séparer les charges photogénérées entre les deux et augmentant ainsi le temps de vie des excitons (Figure 1.20). Dans le cas du CdS/TiO_2, tout comme dans le cas de ZnO/TiO_2, le mélange direct des deux matériaux va permettre des transferts électroniques entre les bandes de valence et de conduction et augmenter la durée de vie des paires électrons-trous avec un ratio idéal de 5% de CdS dans le TiO_2. Ces couples ont montré un accroissement de l'activité photocatalytique par réduction du taux de recombinaison de la paire électron-trou. La combinaison des deux matériaux présente un effet synergétique comme une meilleure séparation des charges ou une amélioration de la stabilité photochimique [134].

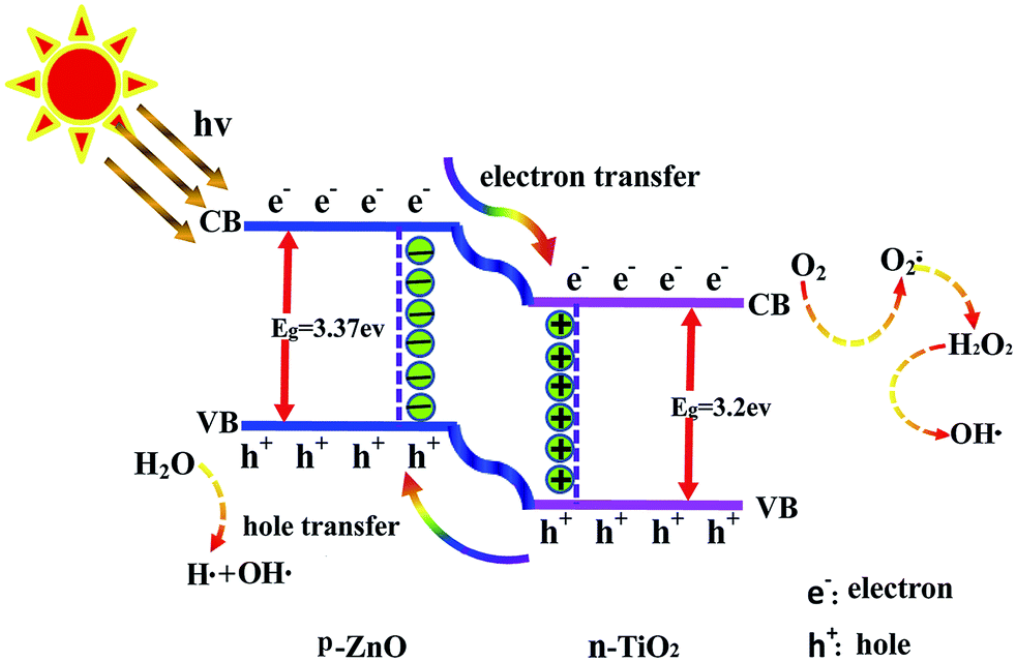


Figure 1.20 : Mécanisme de transfert électronique suite à l'hétérojonction entre le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc [135].

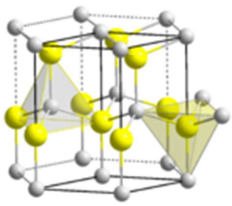
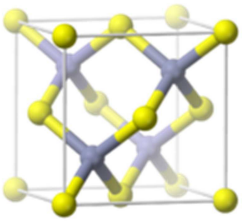
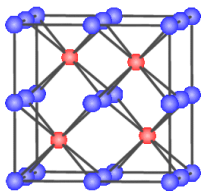
La troisième possibilité est la photosensibilisation du TiO_2 par incorporation de colorant [135]. Le dioxyde de titane est mis en contact avec le colorant qui peut-être soit lié de manière covalente au TiO_2 soit simplement mis en contact physique. Ce colorant, qu'il soit organique ou inorganique, capte la lumière, ce qui permet l'excitation des électrons de la HOMO vers la LUMO. Il y a ensuite transfert des électrons entre le photosensibilisateur et le matériau. Les colorants les plus employés sont des complexes de ruthénium [136] qui montre une meilleure stabilité face à la dégradation oxydative [137] provoquée par la cascade de réactions radicalaires [138]. On peut trouver dans la littérature des sensibilisations à partir de merocyanine [139], de coumarine [140], d'EDTA [141], etc. La photosensibilisation montre une bonne efficacité pour accroitre l'activité photocatalytique du dioxyde de titane. Des activités multipliées

par 10 ont pu être obtenues [139]. Cependant, la stabilité de ces systèmes au cours des cycles d'utilisation est relativement faible par rapport aux autres méthodes d'amélioration [142]. De plus, les différents systèmes présentent une forte dépendance au pH à cause de la présence des charges en surface du TiO_2 et des répulsions entre le dioxyde de titane et les molécules sensibilisantes [143].

1.6.2 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (II) est aussi utilisé comme additif blanc dans les peintures et les pommades. Il se présente sous trois formes cristallines : la wurtzite, la zinc blende et la rocksalt. Dans les conditions standards, la wurtzite est la forme la plus stable thermodynamiquement de l'oxyde. Le Tableau 1.3 reprend ainsi les principales propriétés physiques des trois phases. Tout comme le dioxyde de titane, le large band gap électronique de la wurtzite rend son utilisation limitée à des irradiations sous des longueurs d'onde comprises dans la gamme UV du spectre solaire, une gamme d'énergie faible en termes de quantité (5% de l'énergie solaire arrivant sur terre [144]).

Tableau 1.3 : Comparaison des valeurs de paramètres de maille, de band gap électronique et d'indice de réfraction des trois phases cristallines principales de l'oxyde de zinc [145].

	Wurtzite	Zinc Blende	Rocksalt
Phase cristalline			
Paramètres de maille	a = 3,25 Å c = 5,21 Å	a = 4,47 Å	a = 4,28 Å
Valeur du band gap électronique	3,37 eV	/	/
Indice de réfraction	2,0	2,4-2,47	1,97-2,10

L'oxyde de zinc est utilisé depuis des milliers d'années. Dès l'antiquité, des pommades étaient confectionnées à partir de ce matériau. Au cours du XIXème siècle, il a été utilisé comme additif dans les peintures et les pommades. Dans les années 70, les industriels ont commencé à s'en servir comme activateur dans la vulcanisation des caoutchoucs. À la fin du XXème siècle, les scientifiques ont mis en évidence les propriétés de l'oxyde de zinc pour la photocatalyse [146]. Il présente un band gap électronique un peu plus grand que le dioxyde de titane, 3,37 eV et possède une activité photocatalytique semblable. Cependant, l'oxyde de zinc présente une photocorrosion et une perte progressive d'activité lorsqu'il est utilisé sous irradiation UV en milieu aqueux.

Au vu des activités photocatalytiques similaires à celles du dioxyde de titane, les scientifiques ont essayé d'améliorer les propriétés photocatalytiques par dopage soit par combinaison avec un autre semi-conducteur.

Le dopage a été testé avec des atomes ou des ions tel que Ag, Au, Pt, Al^{3+} ou encore Fe^{3+}. L'argent [147], l'or [148] et le platine [149] permettent d'améliorer la séparation des charges et donc d'améliorer l'activité photocatalytique. Ils sont introduits dans le matériau sous forme de nanoparticules métalliques pour former des pièges à électrons et l'efficacité de ces dépôts dépend fortement de la taille des particules déposées. L'incorporation de Fe^{3+} au sein de l'oxyde de zinc a deux effets importants qui vont affecter l'activité de l'oxyde de zinc : il réduit le band gap électronique de l'oxyde de zinc et réduit la taille des nano-cristallites [150]. La réduction de ces deux systèmes possède un maximum d'activité avec un dopage de 0,5 % permettant ainsi une meilleure séparation des charges en surface en maintenant les sites suffisamment loin que pour éviter la recombinaison de ces dernières. L'utilisation de l'aluminium n'impacte pas le band gap électronique mais modifie le taux de recombinaison des paires électrons-trous avec un optimum à 3% [151]. En parallèle, l'accroissement du taux de dopage réduit la taille des particules et augmente la surface spécifique. Ces deux phénomènes augmentent la capacité d'adsorption du matériau et permettent aussi d'accroitre l'activité photocatalytique de l'oxyde de zinc. L'oxyde de zinc a aussi été dopé avec de l'azote. L'azote s'incorpore au sein de la maille cristalline et entraine une réduction importante du band gap électronique dû à la création d'un niveau d'énergie intermédiaire dans la structure des bandes [152]. Ce déplacement permet donc d'utiliser le ZnO dans le domaine du visible où la quantité d'énergie solaire reçue sur terre est beaucoup plus importante.

Comme dans le cas du dioxyde de titane, la combinaison du ZnO avec d'autres semi-conducteurs (TiO_2 [153], CdS [154], SnO_2 [155], etc.) permet d'accroître l'activité photocatalytique. Dans le cas du composite, ZnO-TiO_2, les électrons sont transférés de la bande de conduction du ZnO à celle du TiO_2 tandis que les trous formés sont transférés de la bande de valence du TiO_2 à celle du ZnO. Ces transferts permettent de séparer les charges et d'augmenter la durée de vie des excitons, accroissant ainsi l'activité photocatalytique. Le CdS fait office sensibilisateur du ZnO et permet ainsi de capter plus d'énergie avec une absorption dans le domaine visible en plus du domaine UV [154]. La présence de SnO_2 sur du ZnO permet de mieux séparer les charges formées entre les deux espèces et d'augmenter la gamme d'absorption lumineuse du matériau [156].

1.7 Conclusion

Au terme de ce chapitre, il apparait intéressant de développer de nouveaux matériaux pour remédier à la pollution induite par les COV. Dans cette lutte, le développement de nouvelles structures photoniques, en particulier les opales inverses, semble prometteuse pour améliorer les propriétés photocatalytiques. La combinaison de ces structures et du dopage permettra un accroissement important de l'activité des photocatalyseurs classiques que sont le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc.

Chapitre 2

Objectifs et Stratégie

Ce chapitre abordera en premier lieu les objectifs de ce travail en mettant en avant la combinaison des photocatalyseurs et des opales inverses pour accroître les activités photocatalytiques dans le domaine visible.

La deuxième partie présentera la stratégie scientifique utilisée pour la synthèse et les tests de matériaux.

- *La première section consiste en la préparation des matériaux, la synthèse des billes polymériques jusqu'à la formation de l'opale inverse.*
- *La deuxième section est la caractérisation de ces matériaux et la mise en évidence de leurs propriétés optiques et physico-chimiques.*
- *Finalement, les tests photocatalytiques seront brièvement décrits.*

2.1 Objectifs

L'objectif final de cette thèse est le développement de nouveaux photocatalyseurs macroporeux à base de cristaux photoniques de type opale inverse pour la dégradation des composés organiques volatils. Ces nouveaux photocatalyseurs sont basés sur l'utilisation du phénomène de « photon lent », propre aux cristaux photoniques, afin d'augmenter l'activité photocatalytique du matériau. Ces cristaux photoniques, à base de dioxyde de titane, sont dopés afin de profiter pleinement du spectre de l'énergie solaire. Idéalement, le band gap électronique du semi-conducteur doit être compris dans le domaine du visible, entre 1,65 eV (750 nm) et 3,10 eV (400 nm).

Cette thèse vise à synthétiser des opales inverses en TiO_2 dopées (N, Hf, V, Nb et Ta) sous la forme cristalline anatase, en ZnO sous forme de wurtzite et en $BiVO_4$ sous forme monoclinique, présentant une activité photocatalytique élevée. Pour déterminer leur activité, des tests en phase liquide sur des molécules sondes, de type colorants, seront effectués et comparés au photocatalyseur commercial, le Degussa P25 (poudre de dioxyde de titane composée de 20 % de rutile et de 80 % d'anatase).

Dans le but de maximiser l'activité photocatalytique, il est nécessaire d'obtenir un recouvrement entre le band gap électronique et le «*red edge* » de la bande interdite photonique de l'opale inverse pour pouvoir exploiter le phénomène du « photon lent ». Ce recouvrement devra être contrôlé en jouant sur la taille des sphères creuses formant l'opale inverse pour déplacer la bande interdite photonique et sur l'incorporation des ions dopants pour réduire le band gap électronique. En effet, pour obtenir cet accroissement d'activité sur une opale inverse en TiO_2 – Anatase, dont le band gap électronique est de 3,2 eV, il faudra sélectionner des cavités sphériques d'environ 170 nm, taille déterminée en utilisant la loi de Bragg modifiée pour positionner le *red edge* au même niveau énergétique (3,2 eV – 385 nm). Le recouvrement permet d'exploiter l'énergie du groupe de photon pour former un plus grand nombre de paires électron-trou. Ce recouvrement est représenté de manière schématique dans la Figure 2.1.

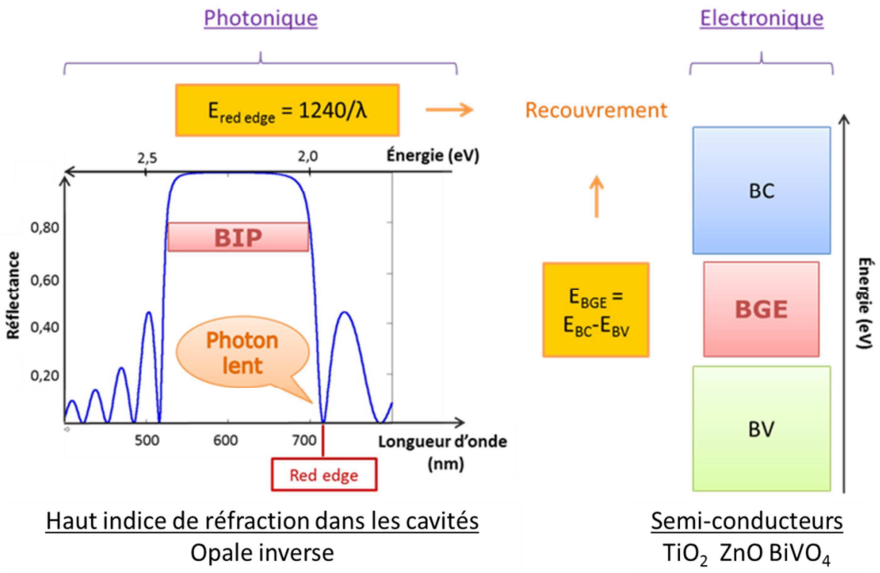


Figure 2.1 : analogie entre bande interdite photonique et électronique et essai de recouvrement entre les deux.

2.2 Stratégie scientifique

La stratégie mise en œuvre au cours de cette thèse est scindée en trois étapes distinctes : la synthèse des opales inverses, leurs caractérisations et les tests photocatalytiques en suspension. La première étape consiste en la synthèse des matériaux : synthèse des colloïdes en polystyrène, assemblage du moule opalin, infiltration par méthode sol-gel, vieillissement et calcination. La deuxième étape est l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés avec des études plus spécifiques des propriétés optiques. Finalement, la troisième étape consiste en l'étude de l'activité photocatalytique des matériaux, dans le but de corréler ces activités avec les propriétés physico-chimiques.

2.2.1 Étape 1 : Synthèse des matériaux

Cette étape est scindée en quatre parties. La première partie consiste en la synthèse des colloïdes polymériques de taille contrôlée et de faible polydispersité qui formeront le moule opalin. Deuxièmement, ces colloïdes sont assemblés par évaporation du solvant au four pour former une opale polymérique compacte présentant la structure cubique à faces centrées, thermodynamiquement la plus stable. Ensuite, les interstices du moule sont infiltrés par le matériau d'intérêt. Quatrièmement, le matériau est calciné pour permettre la dégradation du moule en polystyrène, la formation de l'opale inverse et la cristallisation des parois dans la phase d'intérêt (anatase - TiO_2, wurtzite – ZnO, monoclinique – $BiVO_4$). La Figure 2.2 présente schématiquement les différentes étapes de la synthèse qui sont décrites plus en détail dans la suite de ce chapitre.

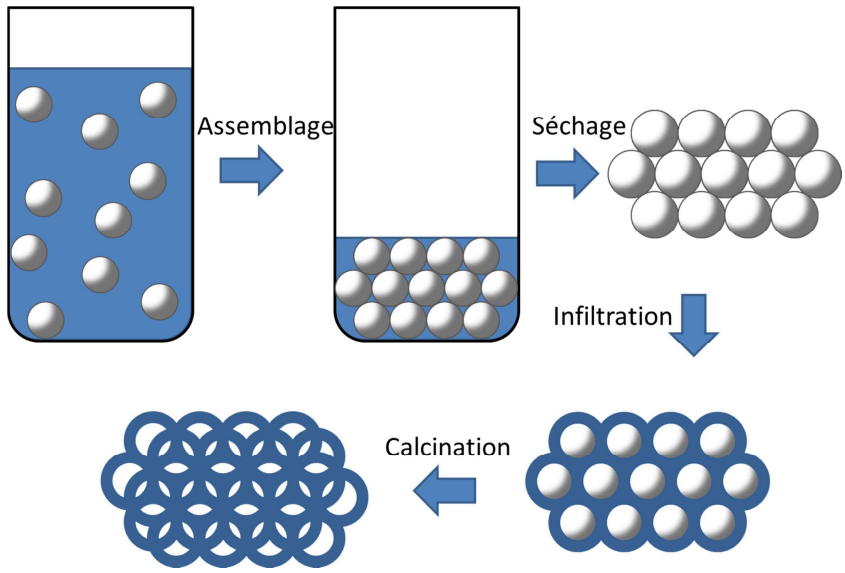


Figure 2.2 : Stratégie scientifique mise en œuvre pour la synthèse de cristaux photonique de type opale inverse.

2.2.1.1 Synthèse des colloïdes polymériques

La qualité des colloïdes polymériques utilisés pour le moule opalin influence fortement les propriétés optiques du matériau final. Afin d'obtenir une opale inverse de haute qualité, les billes de polystyrène devront présenter une taille contrôlée et une faible polydispersité (δ[2] inférieure à 5 %), afin de minimiser le désordre lors de l'assemblage des sphères. Le choix de la taille des sphères est aussi un paramètre crucial de la synthèse car elle va influencer la distance interréticulaire du cristal photonique, modifiant ainsi la valeur de la bande interdite photonique. Pour avoir une bande interdite photonique dans le domaine du visible, la taille des sphères doit être comprise entre 200 et 400 nm. Afin d'obtenir une faible variation dans la taille des sphères, il faut un temps d'initiation court et un temps de réaction assez long. Ce court temps d'initiation permet d'avoir un démarrage quasi simultané des réactions de polymérisation et le long temps de polymérisation permet de réduire l'impact de cette variation sur la longueur des chaînes [157].

[2] $\delta = \frac{\sigma}{D} x\ 100\%$ où σ est l'écart type de la distribution des diamètres des billes et D est le diamètre moyen des billes.

2.2.1.2 Assemblage des colloïdes de polystyrène

Le moule opalin obtenu par auto-assemblage des billes de polystyrène est réalisé par sédimentation et restriction du volume. En pratique, la solution colloïdale de billes est mise dans une étuve à 40 °C durant une semaine pour faire évaporer le solvant et assembler les billes sous forme cubique à faces centrées.

2.2.1.3 Infiltration par méthode sol-gel

L'infiltration permet de remplir les cavités octaédriques et tétraédriques de l'opale en polystyrène par le précurseur du matériau d'intérêt. Cette étape permet de former ainsi les parois de la future opale inverse. Par réaction d'hydrolyse et de condensation, le matériau, infiltré dans les cavités du moule opalin, sous forme de sol, va progressivement se transformer en gel.

2.2.1.4 Vieillissement et calcination

La calcination du matériau a ensuite lieu. Elle permet à la fois d'éliminer le moule en polystyrène en le brûlant et de cristalliser les parois dans les phases d'intérêt photocatalytiquement parlant (anatase - TiO_2, wurtzite – ZnO, monoclinique – $BiVO_4$). La calcination se déroule avec une augmentation progressive de la température en fonction du temps et avec des étapes à des températures spécifiques. Pour déterminer ces paliers, une analyse thermogravimétrique (ATG) est préalablement réalisée sous air sec.

2.2.2 Étape 2 : Étude des propriétés physico-chimiques des matériaux

Une fois le matériau synthétisé, il subit différentes analyses pour déterminer ses propriétés en termes de porosité, de cristallinité, de surface spécifique, d'homogénéité, etc.

Les techniques de caractérisation utilisées sont entre autres (description complète en annexe) :

- Analyse Thermogravimétrique (ATG) : variation de masse en fonction de la température et les échanges énergétiques ;
- Microscopie optique : couleur et iridescence du matériau ;
- Microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB et MET): topologie, qualité, observation et structure du matériau ;
- Diffraction de rayons X (DRX) : accès à la phase cristalline du matériau ;
- Adsorption/désorption d'azote et porosimétrie au mercure : porosité, surface spécifique et taille des pores ;
- Analyse dispersive en énergie (EDX) et Mapping : homogénéité du matériau et quantité d'éléments jusqu'à 10 µm de profondeur ;
- spectrométrie photoélectronique X (XPS) : détermination de la composition chimique de la surface ;
- Spectroscopie UV/visible en réflectance diffuse : valeurs de réflectance du matériau ;
- Spectroscopie UV/visible en phase liquide : mesure de l'activité photocatalytique par suivi de la dégradation de colorants (rhodamine B, bleu de méthylène, méthylorange) faisant office de composés organiques volatils ;

2.1.1 Étape 3 : Tests photocatalytiques

Afin de déterminer l'activité photocatalytique des matériaux synthétisés, il est nécessaire de tester leur efficacité en suivant la dégradation de colorants, servant de molécules modèles des composés organiques volatils. Les colorants sélectionnés sont la rhodamine B, le bleu de méthylène et le méthylorange qui présentent des structures chimiques relativement similaires aux COV. Les tests sont ensuite effectués dans un photoréacteur, composé d'une source lumineuse dont la longueur d'onde émise est modulable et d'un tube (n'absorbant pas l'énergie en question) contenant le matériau à tester et un colorant en suspension. La performance photocatalytique des matériaux est déterminée par la vitesse de dégradation des colorants, cette vitesse étant suivie par l'oxydation et la perte de coloration progressive des colorants, lors de leur mise en contact avec le photocatalyseur testé. Ces tests ont pour but de corréler les propriétés physico-chimiques et optiques des matériaux avec leurs activités photocatalytiques.

Chapitre 3

Matériels et méthodes

Ce chapitre présente en détail les différentes étapes de synthèse des opales inverses.

Il présente aussi brièvement la méthode de Kubelka-Munk et l'équation de Scherrer.

Finalement, le choix et les caractéristiques des différents réacteurs et les molécules sondes utilisées lors des tests photocatalytiques seront décrits..

3.1 Synthèse des matériaux

3.1.1 Billes de polystyrène

Le styrène est d'abord lavé 3 fois avec 25 mL de NaOH (1M) pour extraire l'inhibiteur, le 4-tert-butylcatechol. 160 mL d'eau et 20 mL de styrène sont insérés dans un bicol. Sous flux d'argon, pour éviter l'interaction des radicaux avec l'oxygène atmosphérique, le mélange est porté à 70 °C et agité à 350 rpm. Après une demi-heure et la stabilisation de la température, 0,160 mg de $K_2S_2O_8$ sont ajoutés dans le milieu réactionnel. La solution devient bleutée après 30 minutes et blanche au bout d'une heure indiquant la formation et la croissance des chaines de polystyrène. Après un temps déterminé en fonction de la taille de sphères désirée (entre 6 et 10 heures), la réaction est stoppée par mise à l'air et refroidissement rapide dans un bain à 0 °C (eau et glaçons). La solution de 10 % en poids en polystyrène est ensuite stockée dans des flacons en plastique.

3.1.2 Assemblage des billes en moule opalin

3.1.2.1 Formation des poudres opalines

La formation des poudres opalines est obtenue par assemblage des billes synthétisées préalablement. La méthode d'assemblage a été étudiée et est décrite de manière complète dans le chapitre suivant.

3.1.2.2 Formation des films opalins

Dans le cas des opales sous formes de films, le moule a été synthétisé sur des lames en verre (20 mm x 75 mm). Les lames ont subi, avant utilisation, un traitement acide avec un mélange piranha (H_2O_2 et H_2SO_4) pour ôter les dépôts organiques possibles en surface (trace de gras suite à la manipulation, etc.) puis elles ont été nettoyées trois fois à l'éthanol et à l'eau distillée. Ensuite, les lames ont été déposées verticalement dans une solution de billes de polystyrène (≈ 0,5 % en poids) et mise à l'étuve à 40 °C pendant 2 jours pour former un film mince en surface des lames.

3.1.3 Synthèse des sols et infiltration

3.1.3.1 Dioxyde de titane

Une solution du précurseur est préparée à partir de 5 mL d'éthanol absolu anhydre (C_2H_5OH), 1 mL d'acide chlorhydrique (HCl – 13 M), 5 mL d'isopropoxyde de titane (IV) ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) et 1 mL d'eau (H_2O), lesquels sont ajoutés successivement dans un berlin. Ce mélange est fait sous agitation magnétique, à 200 rpm durant 10 minutes. La solution obtenue est infiltrée au goutte-à-goutte sur le moule opalin très légèrement broyé (pour permettre son positionnement dans l'entonnoir) et placé sur un Büchner afin de pouvoir faire le vide pour favoriser la pénétration de la structure par le sol. Le matériau subit ensuite un vieillissement d'une nuit pour passer du sol au gel. Enfin, le moule opalin infiltré est calciné à des paliers de deux heures à 300, 450, 550 et 700 °C avec une augmentation de 2 °C/min. Cette température de calcination et les paliers utilisés lors de celle-ci ont été déterminés grâce à l'analyse thermogravimétrique. Pour obtenir une opale inverse dont la bande interdite photonique se situe dans la gamme UV, proche de la valeur du band gap électronique, la structure opaline doit posséder des sphères dont la taille est d'environ 200 nm, nécessitant donc un temps de polymérisation de six heures. Cette taille a pu être déterminée grâce à l'étude présentée dans la partie *4.2 Étude de l'impact des conditions de synthèse sur la taille des billes de polystyrène*. L'objectif est de recouvrir la longueur d'onde du « *red edge* » et l'énergie du band gap électronique pour exploiter le phénomène du photon lent dans le domaine UV.

Les réactions d'hydrolyse et de condensation se déroulant lors de la réaction sol-gel sont notées ci-dessous.

$$\text{Ti (O-iPr)}_4 + n\ H_2O \leftrightharpoons \text{Ti (O-iPr)}_{4-n}\text{(OH)}_n + n\ C_3H_7OH$$

$$2\ \text{Ti (O-iPr)}_{4-n}\text{(OH)}_n \leftrightharpoons \text{(OH)}_{n-1}\text{(O-iPr)}_{4-n}\text{Ti-O-Ti (O-iPr)}_{4-n}\text{(OH)}_{n-1} + H_2O$$

$$n\ \text{(HO)}_3\text{Ti-O-Ti (OH)}_3 \leftrightharpoons 2\ n\ TiO_2 + 3\ n\ H_2O$$

Le propan-2-ol (C_3H_7OH) et l'eau, libérés lors de la synthèse du sol, sont éliminés par évaporation. Au départ, le dioxyde de titane est amorphe, la calcination permet la cristallisation de la structure en anatase. Vers 450 °C, le matériau est noir, ceci est dû à la dégradation du polystyrène libérant des suies piégées dans la matrice. Au-dessus de cette température, la calcination des suies permet, en présence de l'oxygène de l'air, de les oxyder et de libérer du CO_2. À 700 °C, les opales obtenues sont blanches. La température finale sélectionnée de calcination est de 700 °C, suite à des études préalables effectuées au laboratoire qui ont montré que les opales inverses présentaient une meilleure activité photocatalytique lorsqu'elles étaient calcinées à cette température [162].

3.1.3.2 Dopage aux ions métalliques

Pour se rapprocher le plus possible de la préparation des échantillons en dioxyde de titane pur, détaillé précédemment, et ainsi limiter les variations entre les différents échantillons, le protocole de synthèse des opales dopées aux ions métalliques est très proche de celui mis en œuvre dans la synthèse des opales inverses précédentes.

En pratique, un mélange d'isopropoxyde de titane (IV) et d'oxytripropoxyde de vanadium (V), d'éthoxyde de niobium (V), de n-butoxyde de hafnium (IV) ou d'éthoxyde de tantale (V)) est utilisé en lieu et place du simple précurseur de titane. Le Tableau 3.1 présente les ratios atomiques utilisés lors de la préparation des différents sols d'infiltration.

Tableau 3.1: Ratio molaire pour les différents solvants et réactifs utilisés dans la synthèse des opales inverses dopées et non dopées

Solution de précurseur	Éthanol (mol)	Isopropoxyde de titane (IV) (mol)	HCl (mol)	Eau (mol)	Alcoxyde métallique (mol)
Sans dopage	5.1	1	0.8	6.6	0
Dopage à 1 At. %	5.1	0.99	0.8	6.6	0.01
Dopage à 3 At. %	5.1	0.97	0.8	6.6	0.03
Dopage à 5 At. %	5.1	0.95	0.8	6.6	0.05

Dans le cas du niobium et du tantale, le dopage à 5 At. %[3] n'a pas été concluant dû à une viscosité trop importante et à l'impossibilité de faire pénétrer le sol obtenu dans les interstices du moule de polystyrène. Des tests en diluant le sol ont été tenté mais la quantité infiltrée au sein de la matrice restait trop faible pour obtenir suffisamment d'opale inverse.

[3] 5 At.% en ion dopant veut dire que l'on considère qu'il y a 5 % de l'ion dopant sur l'entièreté des ions métalliques suite à l'incorporation des alcoxydes.

3.1.3.3 Dopage à l'azote

Afin de doper la structure opaline à l'azote, plusieurs méthodes dérivées de la littérature ont été envisagées.

La première méthode envisagée consistait à incorporer l'azote en cours de synthèse. Le précurseur est inséré directement dans le sol avant l'infiltration de la solution dans le moule opalin. Différentes sources d'azote ont été testées pour l'incorporation. À partir des premiers tests, le choix s'est porté sur l'urée ($CO(NH_2)_2$) et le chlorure d'ammonium (NH_4Cl). Au niveau de la coloration des échantillons, la couleur du matériau ne change pas, peu importe la source et la concentration employée. Initialement, deux autres sources d'azote avaient été sélectionnées pour doper le matériau (triéthylamine ($N(CH_2CH_3)_3$) et ammoniaque (NH_3)) mais la formation d'un sol trop visqueux et/ou de nanoparticules a empêché la pénétration de la solution dans le moule opalin. Dès lors, ces sources ont été abandonnées au profit de l'urée et du chlorure d'ammonium.

La seconde méthode utilisée consiste à doper le matériau de manière post-synthétique en incorporant l'azote provenant de l'ammoniaque (NH_3). Le matériau est initialement préparé sous forme d'opale inverse en dioxyde de titane. La structure subit ensuite une seconde calcination à 600 °C en présence d'ammoniaque.

La troisième méthode consiste aussi à un dopage post-synthétique, en utilisant cette fois-ci de l'urée sous forme solide, mélangée à l'opale inverse en dioxyde de titane. Lors de la calcination, l'urée réagit et libère de l'ammoniaque et de l'acide isocyanique. Cet acide est à la base du dopage. Il peut réagir en surface de l'échantillon sur des liaisons Ti-O-H, pour ensuite libérer du CO_2 et greffer du NH_2 en surface. En parallèle, l'urée peut aussi polymériser et former de la mélamine. La réaction en contact directe avec la surface permet une meilleure incorporation des ions azote au sein de la structure. Le mécanisme est décrit dans le schéma, Figure 3.1 ci-dessous.

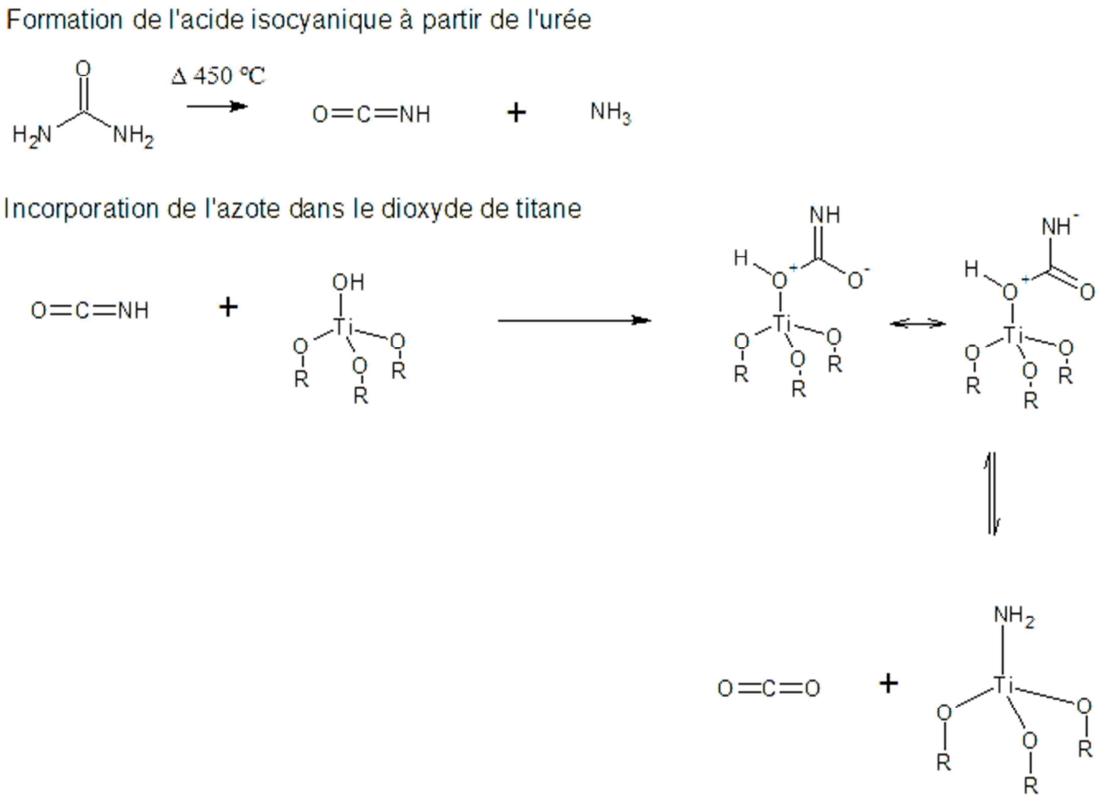


Figure 3.1 : Mécanisme de dopage à l'azote d'une structure de dioxyde de titane à partir d'urée.

Les méthodes finalement utilisées pour le dopage sont la première et la troisième qui donne des résultats assez reproductibles, contrairement au dopage à l'ammoniaque qui a montré de grandes variabilités dans le taux de dopage des matériaux.

En pratique, pour la méthode de dopage synthétique, une solution du précurseur est préparée à partir de 5 mL d'éthanol absolu anhydre (C_2H_5OH), 1 mL d'acide chlorhydrique (HCl – 13 M), 5 mL d'isopropoxyde de titane (IV) ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) et 1 mL d'eau (H_2O). Ils sont additionnés progressivement dans un berlin. Le précurseur d'azote (NH_4Cl (7M) ou $CO(NH_2)_2$ (1M)) est dissout préalablement dans l'eau distillée. La solution est maintenue sous agitation magnétique à 200 rpm durant 10 minutes. La solution ainsi obtenue est infiltrée au goutte-à-goutte sur le moule opalin placé sur un Büchner, afin de favoriser la pénétration du moule opalin par le sol. Le matériau subit ensuite un vieillissement d'une nuit. Enfin, la structure est calcinée à des paliers de deux heures à 300, 450, 550 et 700 °C avec une augmentation de 2 °C/min.

Dans le cas de la troisième méthode, une opale inverse, synthétisée suivant la méthode présentée dans la partie *Opale inverse à base de dioxyde de titane*, est mélangée de manière grossière à une certaine quantité d'urée. Ce mélange est ensuite inséré dans un four tubulaire et calciné à 500 °C, en absence d'oxygène, pour libérer de l'acide isocyanique et de l'ammoniac. Cet acide peut ainsi réagir en surface, libérer du dioxyde de carbone et s'incorporer à la structure.

3.1.3.4 Codopage ion métallique-azote interstitiel

Pour obtenir des opales inverses codopées azote/métal, les méthodes développées pour le dopage azoté (post-synthétique) et le dopage métallique ont été combinées. Les opales inverses aux ions métalliques ont toutes été dopées à 3 At.% pour permettre de comparer uniquement l'effet de l'élément dopant.

La première étape de synthèse consiste en la préparation des opales dopées aux ions métalliques. En suivant le protocole mis en place précédemment (*opale inverse à base de dioxyde de titane dopée aux ions métalliques*), une solution du précurseur est préparée à partir de ≈ 5 mL d'alcoxydes métalliques (mélange de 4,85 mL d'isopropoxyde de titane et de 0,12 mL d'oxytripropoxyde de vanadium (V), de 0,13 ml d'éthoxyde de niobium (V), de 0,19 mL n-butoxyde de hafnium (IV) ou de 0,13 mL d'éthoxyde de tantale (V)).

La seconde étape est le dopage à l'azote. Les opales inverses dopées aux ions métalliques sont mélangées physiquement (15 s au vortex) à de l'urée solide et sont ensuite calcinées à 500 °C. Cette calcination permet la libération du précurseur azoté (acide isocyanique) directement au contact de la surface du dioxyde de titane. Cette proximité augmente la probabilité de réaction entre le dioxyde de titane et l'acide isocyanique et va favoriser l'incorporation des anions au sein de la structure. Il va aussi y avoir formation de sous-produits issus de la polymérisation de l'acide en présence de l'urée pour former de la mélamine. Cette mélamine peut se retrouver, déposée en surface de l'opale inverse.

3.1.3.5 Infiltration des moules opalins sur lame de verre

Le sol précurseur ainsi obtenu est infiltré au goutte-à-goutte sur le moule opalin. La lame de verre est déposée sur un support pour former un angle de ± 20 ° avec l'horizontal ce qui permet au sol de glisser le long du substrat et de pénétrer le moule opalin de manière optimale, tout en enlevant le surplus de liquide. Le matériau subit ensuite un vieillissement d'une nuit. Enfin, la structure est calcinée à une température de 550 °C afin de calciner le polystyrène, de cristalliser du dioxyde de titane en anatase et de ne pas dépasser la température de fusion du verre. Dès 600 °C, le verre commence à se ramollir et perd sa rigidité, la lame se courbe et son utilisation devient difficile. De plus, les lames dans les moules opalins à 1 et 2 % en poids n'ont pas été utilisées car lors de l'infiltration, le polystyrène se décrochait de la surface et l'opale inverse obtenue sur la lame de verre est moins homogène et en moindre quantité que celles obtenues à partir des moules opalins préparés avec des solutions à 0,5 % en poids. Les tests des films ont donc été réalisés sur des lames de verre dont le moule a été obtenu à partir de solutions à 0,5 % en poids.

3.2 Techniques de caractérisation

Les différentes techniques de caractérisation sont décrites dans les annexes de cette thèse. Les formules appliquées au cours de ce travail et les préparations particulières des échantillons pour permettre leur analyse sont décrites ici.

3.2.1 Méthode de Kubelka-Munk

Les échantillons analysés par réflectance diffuse sont préalablement broyés pour que la bande interdite photonique n'impacte pas la mesure de réflectance.

À partir des mesures de réflectance diffuse, il est possible de calculer le band gap électronique en utilisant la formule de Kubelka-Munk $K = \frac{(1-R)^2}{2R}$ où R est la réflectance mesurée et K est la réflectance calculée. Le band gap électronique est obtenu en extrapolant la tangente à la pente de la réflectance calculée jusqu'à ce qu'elle intercepte l'axe des X. La valeur sur l'axe des abscisses, l'énergie en eV, indique une valeur approximée du band gap électronique.

Cette méthode montre quelques limitations d'application principalement due à des erreurs intrinsèques dans le modèle et à la négligence de certains phénomènes telles que l'isotropie des particules [161]. Pour pouvoir être appliqué en limitant ces erreurs, le matériau doit réfléchir plus de 50 % de l'énergie incidente et en transmettre moins de 20 %.

3.2.2 Équation de Scherrer

L'équation de Scherrer s'applique sur les diffractogrammes et permet d'obtenir une estimation de la taille moyenne des cristallites. Elle s'exprime selon la formule :

$$t = \frac{k\,\lambda}{H\,cos\theta}$$

Où t est la taille des cristallites (nm), k est un facteur correcteur qui est en général égal à 0,89, λ est la longueur d'onde du rayon X incident (nm), H est la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur, et θ est l'angle d'incidence entre le faisceau et la surface de l'échantillon.

3.3 Tests photocatalytiques

Afin de déterminer l'activité photocatalytique des matériaux synthétisés, des tests vis-à-vis de molécules sondes, représentatives des COV, doivent être réalisés. Ces tests ont été effectués dans un photoréacteur, en solution et en présence d'un colorant faisant office de molécules modèles pour les COV. Avant de commencer l'irradiation des matériaux, la solution est maintenue 30 minutes sous agitation pour atteindre l'équilibre d'adsorption et de désorption des molécules en surface des échantillons.

3.3.1 Réacteurs photocatalytiques

Trois réacteurs photocatalytiques ont été utilisés au cours de cette thèse. Ils sont classés en trois catégories en fonction du système d'éclairage et du système d'agitation. Les trois réacteurs décrits ci-dessous présentent des caractéristiques différentes (sources lumineuses, agitation). Le premier et le second réacteur permettent de faire des mesures de l'activité photocatalytique en utilisant des néons comme source de photons UV et visible. Les spectres d'émission des néons sont repris en annexe. La différence principale entre ces deux réacteurs est le système d'agitation qui est magnétique pour le premier réacteur et mécanique pour le second. Le choix de l'agitation est essentiel pour tester les matériaux durant plusieurs cycles (étude de cyclabilité) des opales inverses. En effet, comme les observations par microscopie électronique en transmission l'ont montré, les opales inverses présentent une relativement faible épaisseur au niveau des parois (40-50 nm). Cette épaisseur induit une faiblesse du matériau face aux mouvements comme l'agitation. La présence de l'agitateur magnétique va

progressivement broyer le matériau piégé entre lui et la surface de tube de quartz. Cela va détruire la structure. Cette destruction empêche le suivi des matériaux au-delà de trois cycles. Les tests de cyclabilité ont été effectués avec le deuxième réacteur dont l'agitation mécanique détériorera moins rapidement le matériau testé car il n'y a pas de contact entre l'agitateur et la paroi. Le troisième système a comme spécificité principale l'utilisation de LED colorés comme source de lumière. Les LED présentent une émission de lumière monochromatique, ce qui permet de tester l'activité des matériaux avec une longueur d'onde d'excitation très précise et de vérifier l'activité des opales inverses à cette longueur d'onde. Les spectres d'émission des LED utilisés sont repris dans les annexes.

3.3.1.1 Réacteur photocatalytique 1 : Néons et Agitation magnétique

Réacteur cylindrique d'un diamètre de 40 cm, il est composé de 6 systèmes d'accrochage de néons permettant ainsi de travailler avec des néons irradiant dans le domaine UV (néon Phillips TL-D 18W BLB 350-400 nm) et dans le domaine visible (néon Phillips Master TL-D Super 80 18W 360-800 nm). Les néons sont disposés en cercle autour du photoréacteur et placés à 10 cm du centre. Le système d'agitation est une taque d'agitation magnétique programmable permettant de monter à des vitesses de 1 250 rpm. L'agitation utilisée au cours des expériences était de 700 rpm. Afin de réduire les pertes lumineuses, les parois du réacteur ont été recouvertes d'un film réfléchissant et pour éviter la surchauffe due aux lampes, un ventilateur permet de favoriser la circulation de l'air entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur. La solution testée (colorant, eau et photocatalyseur) est introduite dans un tube en quartz d'un diamètre de 2,5 cm qui n'absorbe pas dans le domaine testé (350-400 nm). Ce photoréacteur a été utilisé pour tous les tests portant sur les irradiations sous lumière UV ainsi que pour les tests effectués sous lumière visible. Une photographie et un schéma du réacteur sont présentés sur la Figure 3.2. La concentration de la solution de colorant est de 10^{-5} M et la masse de photocatalyseur testée est de 20 mg dans 50 mL de solution. Les tests ont été effectués en 1h30 après un équilibrage de 30 minutes.

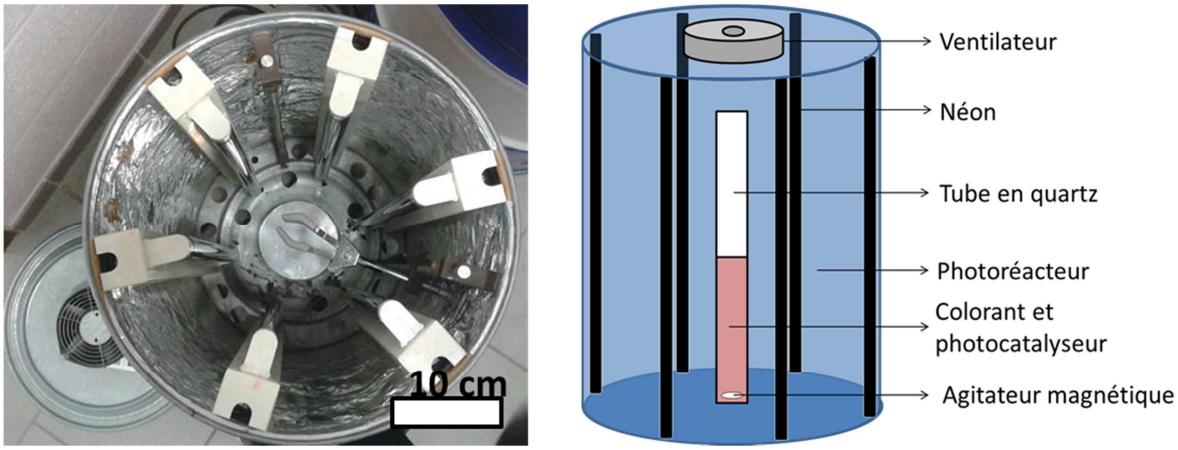


Figure 3.2 : Photographie et schéma du photoréacteur cylindrique avec agitation magnétique et néons.

3.3.1.2 Réacteur photocatalytique 2 : Néons et Agitation mécanique

Réacteur cylindrique d'un diamètre de 57 cm et composé de 6 systèmes d'accrochage de néons, il permet de travailler avec des néons irradiant dans le domaine UV (néon Phillips TL-D 18W BLB 350-400 nm) et dans le domaine visible (néon Phillips Master TL-D Super 80 18W 360-800 nm). Les néons sont disposés en cercle autour du photoréacteur et les sources lumineuses sont à 20 cm du centre. Le système d'agitation est un agitateur à hélice Heidolph RZR permettant de monter à des vitesses de 2 000 rpm. L'agitation utilisée durant les tests était de 1 500 rpm. Les parois du photoréacteur sont recouvertes d'un film réfléchissant et un ventilateur est installé sur le dessus du réacteur pour éviter la surchauffe. La solution testée est introduite dans un tube en quartz d'un diamètre de 2,5 cm. La concentration de la solution de colorant est de 10^{-5} M et la masse de photocatalyseur testée est de 20 mg dans 50 mL de solution. Les tests ont été effectués en 1h30 après un équilibrage de 30 minutes. Ce photoréacteur a été utilisé lors des tests de cyclabilité portant sur la réutilisation des poudres. Les hélices utilisées dans ce réacteur endommageaient moins les matériaux et permettaient ainsi de tester plus longtemps l'activité des poudres d'opale inverse. Une photographie et un schéma du réacteur sont repris sur la Figure 3.3.

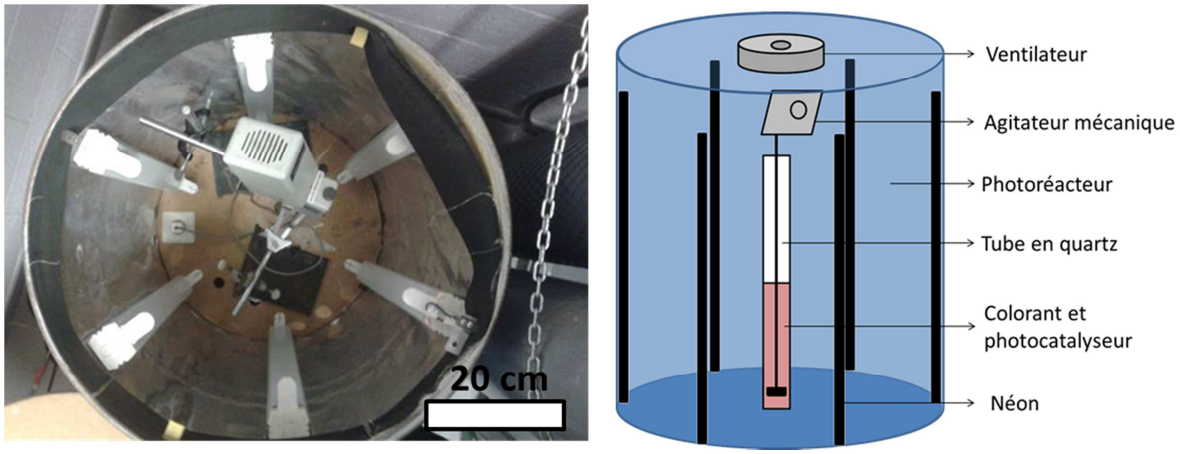


Figure 3.3 : Photographie et schéma du photoréacteur cylindrique avec agitation mécanique et néons.

3.3.1.3 Réacteur photocatalytique 3 : Lampe LED et Agitation magnétique

Réacteur octaédrique d'un diamètre de 30 cm, il est composé de 16 socquets permettant ainsi de travailler avec des lampes à diodes électrominescentes (LED) émettant dans le bleu (Paulmann 1W GU5,3 blue 430-470 nm), le vert (Paulmann 1W GU5,3 green 525-565 nm), le jaune (Paulmann 1W GU5,3 yellow 585-590 nm) et le rouge (Paulmann 1W GU5,3 red 600-620 nm). Deux socquets sont positionnés sur chaque côté du réacteur, espacés de 9 cm l'un de l'autre. Les LED sont éloignés de 8 cm par rapport au centre. Le système d'agitation consiste en une plaque d'agitation positionnée sous le photoréacteur permettant la rotation de l'agitateur magnétique. La vitesse d'agitation utilisée au cours de l'utilisation de ce système était de 600 rpm. Afin de réduire les pertes lumineuses, les parois ont été recouvertes d'un film réfléchissant. Une étude a été effectuée pour vérifier la relative stabilité thermique du réacteur pour vérifier s'il n'y a pas de variation thermique importante qui pourrait impacter la vitesse de réaction. Une augmentation de la température (inférieure à 10 °C) est observée au bout de 2 h 30 d'utilisation ce qui ne devrait pas avoir d'effet significatif sur la photocatalyse. La solution testée (eau, colorant et photocatalyseur) est introduite dans une éprouvette en verre de 18 mm de diamètre qui n'absorbe pas dans le visible. Le volume de solution est de 25 mL et la masse de photocatalyseur est de 10 mg. La concentration en colorant a été fixée à 10^{-5} M. Un équilibrage de 30 minutes est effectué avant le lancement du test photocatalytique de 1h30. Ce photoréacteur a été utilisé lors des tests portant sur l'excitation sous lumière visible avec de une gamme de longueur d'onde d'émission relativement fine. La Figure 3.4 montre les photographies et le schéma du réacteur. Les triangles et les ronds rouges sur les photographies mettent en évidence la position des lampes LED.

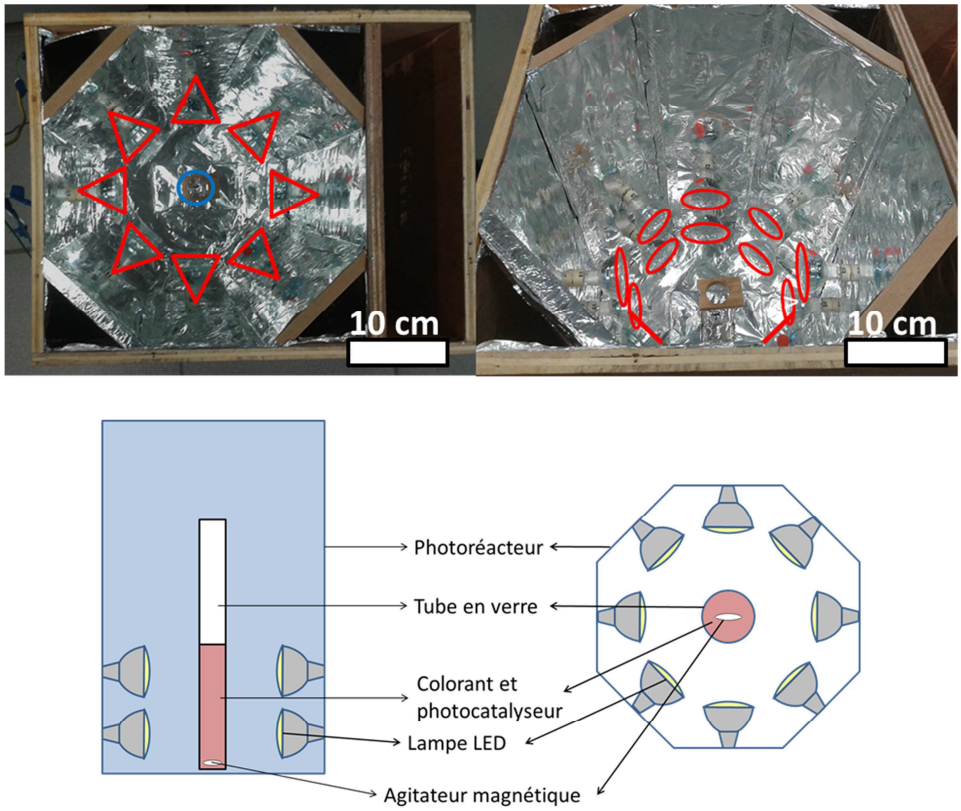


Figure 3.4 : Photographies et schéma du photoréacteur octogonal avec agitation magnétique et lampes LED.

3.3.2 Molécules modèles

Différentes molécules modèles ont été sélectionnées pour effectuer les tests de photocatalyse. L'utilisation des colorants, comme la rhodamine B, permet de suivre facilement par spectroscopie UV-visible la première étape de l'oxydation des molécules par les charges photogénérées. De plus, dans la littérature, la dégradation de colorant est la méthode la plus employée pour déterminer l'activité photocatalytique des matériaux photoactifs [158] [159].

3.3.2.1 Rhodamine B

Le chlorure de [9- (2-carboxyphényl) 6-diéthylamino-3-xanthénylidène] – diéthylammonium, aussi connu sous le nom de rhodamine B, $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ est un colorant rose faisant partie de la classe des xanthènes et utilisé, entre autres, comme colorant alimentaire ou comme traceur en solution aqueuse. De poids moléculaire de 479 g/mol, c'est un composé organique hétérocyclique fluorescent. La rhodamine possède une forte absorbance dans le visible (555 nm – vert / jaune), comme le montre le spectre d'absorption de la molécule présenté sur la Figure 3.5, et est stable dans la gamme de pH allant de 5 à 9.

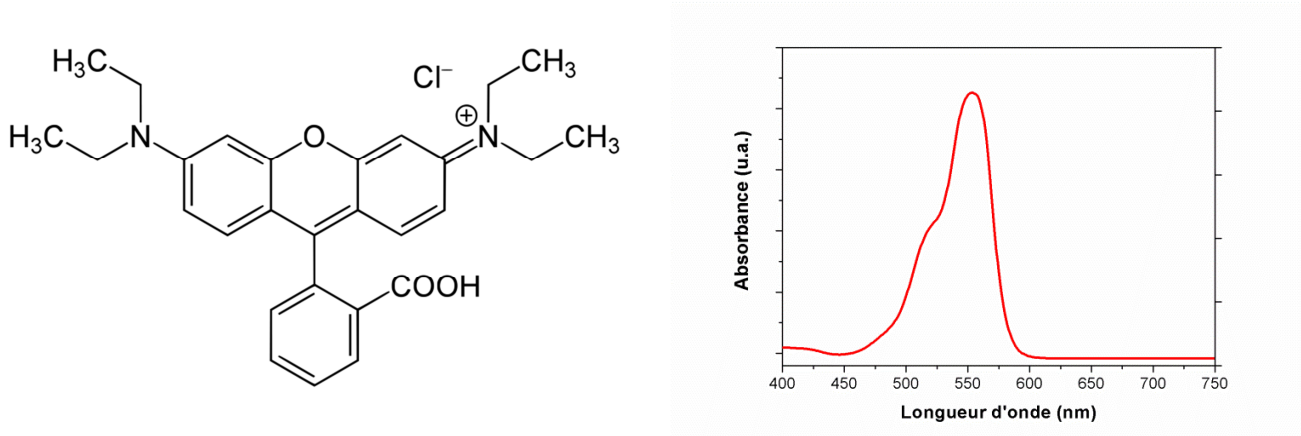


Figure 3.5 : Molécule de rhodamine B et son spectre d'absorption.

3.3.2.2 Méthylorange

Le 4-{(E)- [4- (diméthylamino) phényl] diazényl}benzènesulfonique, aussi connu sous les noms méthylorange et hélianthine, $C_{14}H_{15}N_3O_3S$, sert d'indicateur coloré de solutions acido-basiques dont la zone de virage se situe entre 3,1 et 4,4 et passe de rouge à jaune. Il sert aussi comme teinture dans le domaine textile. C'est un sel de diazonium et une base faible dont le poids moléculaire est de 305 g/mol. Il absorbe la lumière bleue/verte, 460 nm, comme le montre son spectre d'absorbance en Figure 3.6.

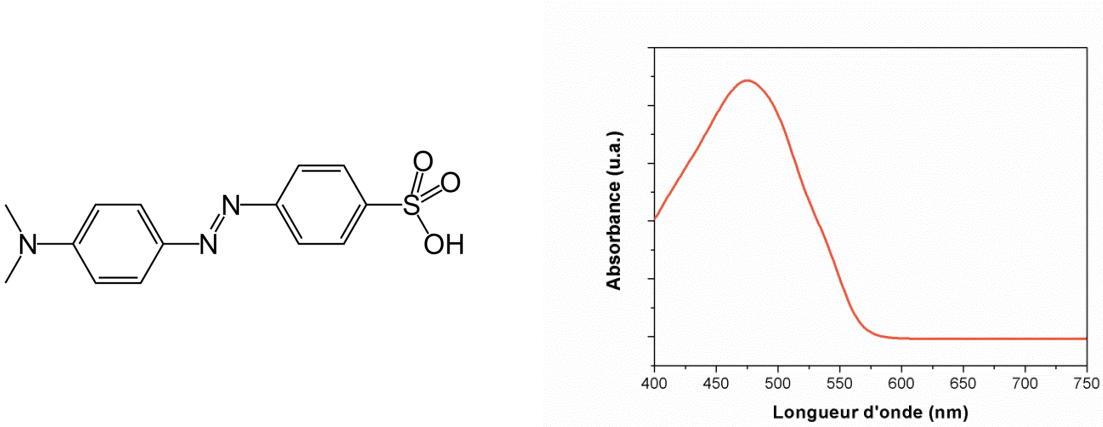


Figure 3.6 : Molécule de méthylorange et son spectre d'absorption.

3.3.2.3 Bleu de méthylène

Le 3,7-bis-phénazathionium ou bleu de méthylène, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, (Mm = 319,85 g/mol) sert d'indicateur coloré pour les réactions d'oxydo-réduction (potentiel d'oxydation E^0 = 0,53 V bleu – E^0 = 0,01 V incolore) et de colorant histologique. Il absorbe la lumière orange / rouge (654 nm) et son spectre d'absorption est montré sur la Figure 3.7.

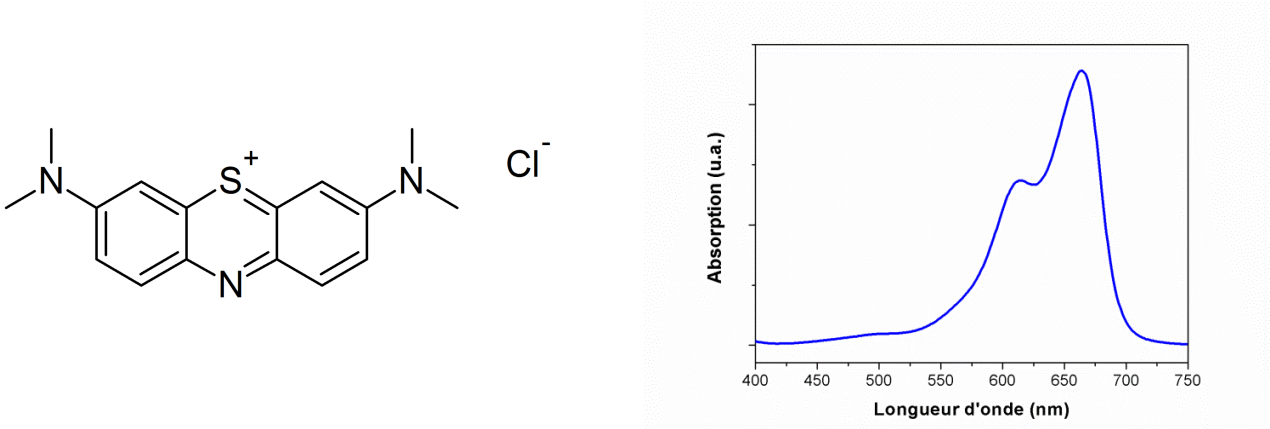


Figure 3.7 : Molécule de bleu de méthylène et son spectre d'absorption.

Partie 2 :

Opales

à base de polystyrène

Chapitre 4

Opale à base de polystyrène, étude des paramètres influençant le moule opalin

Le principe de la polymérisation en émulsion sans surfactant et le mécanisme de polymérisation dans le cas du styrène seront explicités.

Le lien entre le temps de polymérisation et la taille des billes sera mis en évidence.

Finalement, la formation du moule opalin sera envisagée à partir de trois méthodes différentes :

- *L'assemblage par évaporation à température ambiante*
- *L'assemblage par évaporation en étuve à 40 °C*
- *L'assemblage par centrifugation*

4.1 Introduction

Pour obtenir des opales inverses de haute qualité, il est nécessaire d'utiliser un moule opalin lui-même de très haute qualité. Comme décrit dans l'introduction, le cristal photonique est composé d'un assemblage périodique de colloïdes de taille contrôlée permettant de situer la bande interdite photonique dans le visible et de faible polydispersité (inférieure à 5 %). Afin de synthétiser des colloïdes présentant ces caractéristiques, deux solutions ont été envisagées : synthétiser des billes polymériques par polymérisation radicalaire en émulsion sans surfactant (Polystyrène et Polymethylmétacrylate) ou des billes en silice grâce à la méthode Stöber. La première méthode, déjà largement employée et permettant une extraction plus aisée du moule opalin, a été sélectionnée au cours de ces recherches.

4.1.1 Polymérisation radicalaire en émulsion sans surfactant

Développée dans les années 1970, la polymérisation en émulsion sans surfactant est utilisée pour obtenir des sphères monodisperses de polymères [162]. Se déroulant en milieu aqueux, cette polymérisation nécessite l'utilisation d'un initiateur de radicaux comme le peroxodisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$). Elle est dite sans surfactant, car elle ne nécessite pas d'ajout d'une molécule de surfactant supplémentaire dans le milieu réactionnel permettant le contrôle morphologique des billes de polystyrène. Le polystyrène en croissance va jouer lui-même le rôle de tensioactif grâce à sa longue chaîne carbonée insaturée et sa tête hydrophile.

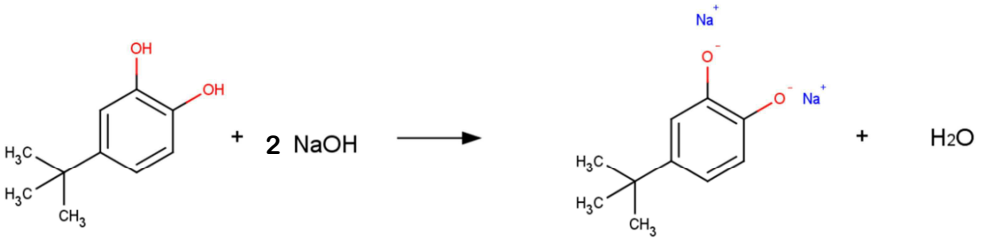
En pratique, après l'extraction des inhibiteurs de polymérisation (le tert-butylcatéchol), le monomère (dans notre cas, du styrène) est introduit dans un ballon en présence d'eau et placé sous atmosphère inerte (Ar ou N_2) pour éviter la présence de radicaux dus à l'oxygène atmosphérique ($O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$). Le monomère et l'eau n'étant pas miscibles, deux phases distinctes sont observées, et un équilibre de dissolution apparaît. La réaction est alors initiée par l'ajout du peroxodisulfate dans le milieu. Celui-ci, soluble dans l'eau, se dissocie en radicaux sous l'action de la chaleur. Les radicaux (sulfates) ainsi formés vont réagir avec la faible quantité de monomères dissous dans l'eau et induire la polymérisation qui se propage ensuite.

Les oligomères formés vont alors présenter un caractère amphiphile avec une tête hydrophile grâce à la présence de l'initiateur et une chaîne hydrophobe (en croissance) de plusieurs monomères. Progressivement, ces chaînes vont s'allonger et devenir de plus en plus hydrophobes. Elles vont ainsi pouvoir tenir le rôle de surfactant et former des sphères qui seront les centres de réaction. En fin de réaction, on obtient donc des sphères polymériques dispersées au sein d'une phase aqueuse. Elles présentent en surface des groupements sulfates qui sont ioniquement stabilisés et possèdent une faible densité de charge, nécessaire pour un assemblage plus aisé sous forme de cristaux colloïdaux.

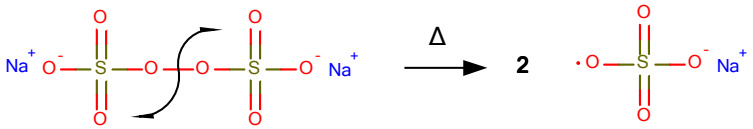
Afin d'avoir une faible polydispersité, cette méthode a besoin d'un temps d'initiation très court et d'une durée de réaction très élevée pour réduire la variation entre les longueurs de chaînes. Le temps de réaction permet de contrôler la taille des sphères, plus il est long, plus la taille des billes sera grande et monodisperse.

Les réactions mises en jeu sont présentées ci-dessous, sur la Figure 4.1:

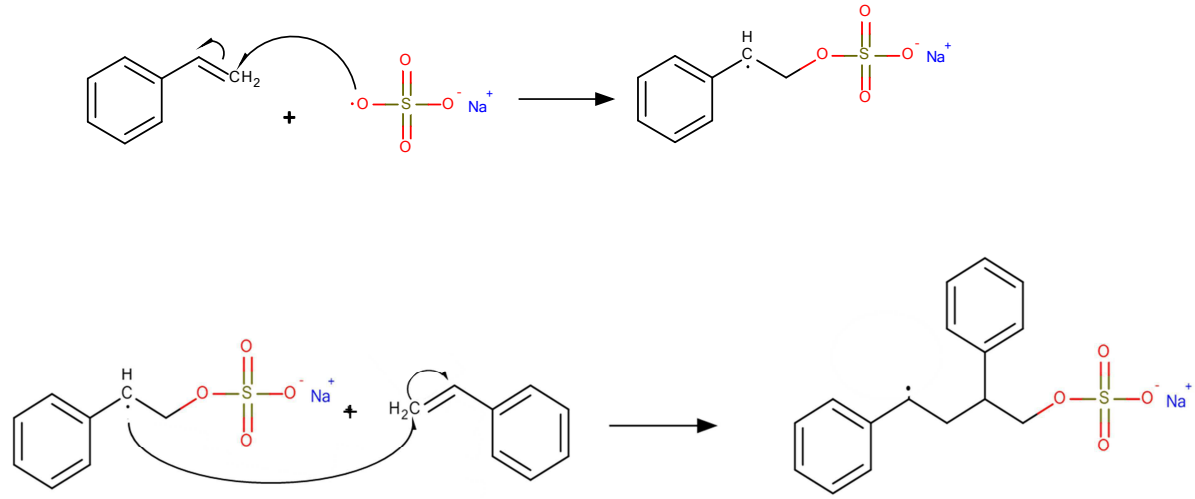
1) Extraction de l'inhibiteur de styrène : 4-tert-butylcatéchol



2) Initiation



3) Propagation



4) Terminaison

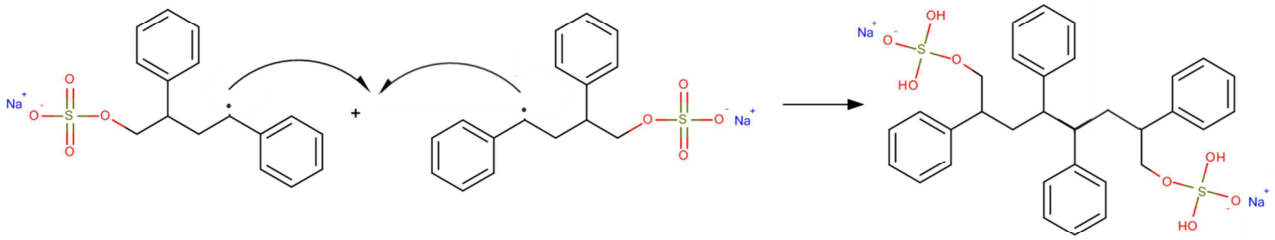


Figure 4.1 : Réaction chimique de polymérisation radicalaire du styrène en émulsion sans surfactant.

4.2 Étude de l'impact des conditions de synthèse sur la taille des billes de polystyrène

Les billes synthétisées sont analysées par MEB pour déterminer la taille moyenne et la polydispersité de l'échantillon. Cette mesure a été effectuée pour différents échantillons et pour différents temps de polymérisation, afin d'étudier le lien entre le temps de polymérisation et la taille des billes. Les micrographies des échantillons pour un temps de réaction de 6 et de 10 heures sont présentées sur la Figure 4.2.

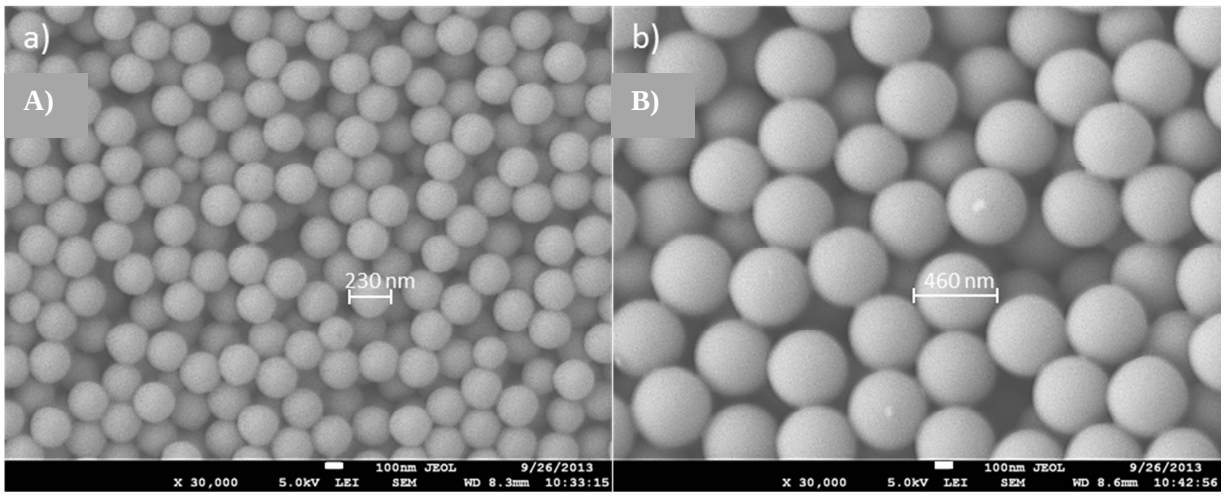


Figure 4.2 : Billes de polystyrène synthétisées après A) 6 h de réaction et B) 10 h de réaction.

À partir de ces résultats, il est possible d'établir une relation entre le temps de polymérisation et la taille des sphères de polystyrène du moule opalin. La Figure 4.3 reprend le graphe de l'évolution de la taille des billes en fonction du temps de synthèse et le Tableau 4.1 liste la taille des sphères et leur polydispersité en fonction du temps. Deux tendances sont observées. Entre 6 et 12 heures, on observe une croissance linéaire de la taille des billes. Au-delà de 12 heures, un plateau est observé et la taille des billes ne varie quasiment plus. Les monomères de styrène ayant été complètement consommés lors de la réaction, la croissance des chaînes s'arrête et la taille maximale des billes est atteinte. Dans tous les cas analysés, la polydispersité est inférieure à la valeur limite qui est de 5 % pour obtenir un assemblage de qualité. Une expérience avec un temps de synthèse de 4 heures a été réalisée. Elle n'est pas présentée ni dans le tableau ni dans la figure en raison de la polydispersité des billes trop importante (9 %).

Cette tendance linéaire est spécifique aux conditions de synthèse utilisées lors de ce travail. Des concentrations différentes en styrène et en initiateur de polymérisation vont influencer la croissance des chaînes de polystyrène et donc modifier le lien entre le temps de synthèse et la taille des billes. Une étude du lien entre le temps de synthèse et la taille est nécessaire pour chaque condition de synthèse. Des conclusions peuvent malgré tout être établies ; si la concentration en monomère est augmentée, sans variation de la concentration en initiateur, la taille maximale des billes augmentera et le plateau de taille se formera plus tard lors de la synthèse ; dans le cas où la concentration en initiateur est accrue et la concentration en monomère maintenue constante, la taille des billes sera réduite car il y aura plus de sites de polymérisation et le plateau sera atteint plus rapidement.

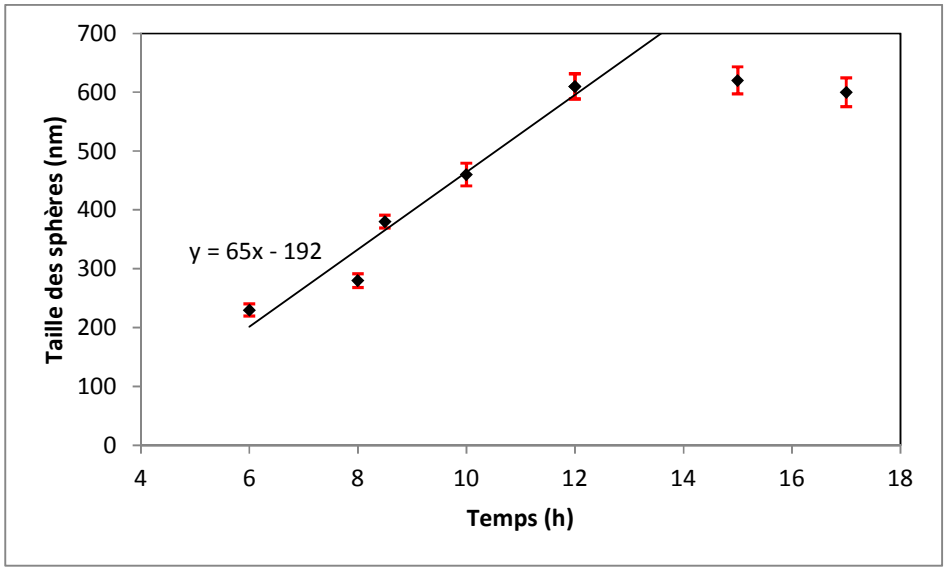


Figure 4.3 : Évolution de la taille des sphères en fonction du temps de polymérisation.

Tableau 4.1 : Taille moyenne des sphères de polystyrène et polydispersité en fonction du temps de synthèse.

Temps de synthèse (h)	Taille moyenne des sphères (nm)	Polydispersité (%)
6	230 ± 10	4,5
8	280 ± 12	4,2
8,5	380 ± 15	3,9
10	460 ± 19	4,2
12	610 ± 21	3,5
15	620 ± 23	3,7
17	600 ± 25	4,1

Au final, il est assez aisé de contrôler la taille des billes de polystyrène en fonction du temps de polymérisation et de sélectionner a durée de réaction idéale pour obtenir le moule opalin de taille désirée tout en gardant une polydispersité suffisamment faible pour obtenir un assemblage correct.

Au cours de ce travail, les billes présentant une taille supérieure à 500 nm n'ont pas été utilisées car les matériaux synthétisés à partir de billes de taille aussi importante possèdaient une bande interdite photonique dans le domaine de l'infrarouge, hors de la zone d'intérêt, le visible.

4.3 Assemblage des colloïdes

4.3.1 Formation des poudres de polystyrène

Pour obtenir une opale en polystyrène de qualité à partir de la solution colloïdale de sphères de polystyrène, les sphères ont été assemblées en utilisant le principe de sédimentation accéléré par évaporation. Des tests ont été effectués afin de déterminer les meilleures conditions pour synthétiser les moules opalins.

La solution de billes de polystyrène a été mise à évaporer à différentes températures (température ambiante à l'air libre et 40 °C dans une étuve) ainsi que mise sous centrifugation à 2 500 rpm pendant trois minutes pour former des assemblages opalins. Les températures d'évaporation supérieures à 40 °C n'ont pas été testées, car il a été prouvé par F. Piret [2] que les températures d'évaporation supérieures à 40 °C privilégiaient la formation de la phase hexagonale compacte qui est cinétiquement favorisée tandis que les températures inférieures permettaient de former principalement la phase cubique à faces centrées. Les trois conditions utilisées (évaporation à 20 °C, à 40 °C et centrifugation) ont permis la formation de structures opalines. Ces structures présentaient toutes une belle iridescence et ont été analysées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Les différentes conditions de synthèse donnent accès à des opales de qualité variable, dépendant des conditions d'assemblage.

Dans le cas de la centrifugation, une opale sèche était obtenue au bout de 3 jours. Après la centrifugation de trois minutes, le surnageant est extrait à l'aide d'une pipette pasteur et l'opale reste à l'air ambiant pour permettre l'évaporation de l'eau résiduelle. L'opale obtenue présente de l'iridescence (Figure 4.4A1) mais des défauts, liés à l'assemblage trop rapide de la structure, sont observés sur la micrographie MEB de l'opale. De larges zones présentaient des faces différentes (Figure 4.4A2).

Dans le cas de l'assemblage à 40 °C dans une étuve, une durée de quatre jours à une semaine est nécessaire pour la formation d'une structure opaline. Des défauts d'assemblage des billes dans la structure opaline, avec des faces différentes visibles, apparaissent mais en moins grand nombre que sur les opales synthétisées par centrifugation (Figure 4.4B2). Ces défauts peuvent être liés à l'agitation thermique dans le solvant lors de l'évaporation.

Finalement l'évaporation à température ambiante donne des structures opalines de très haute qualité avec peu de défauts de structure (Figure 4.4C2). Cependant, la durée d'évaporation est beaucoup trop longue pour être exploitée de manière régulière car le temps nécessaire pour assembler l'opale est de 2 à 3 mois. Dans les trois cas, des défauts organisationnels apparaissent, liés à la polydispersité des billes. Malgré un bon indice de polydispersité (< 4,3%), des variations dans la taille des billes existent, toutes les réactions de polymérisation ne démarrant pas en même temps. Des billes de petite ou de grande taille peuvent ainsi entraîner une rupture de l'organisation. De plus, des défauts liés à l'absence d'une bille ou à une organisation de type hexagonal compact au lieu de type cubique à faces centrées peuvent apparaître. Ces différents résultats ont été obtenus par microscope électronique à balayage et sont présentés sur la Figure 4.4 ci-dessous.

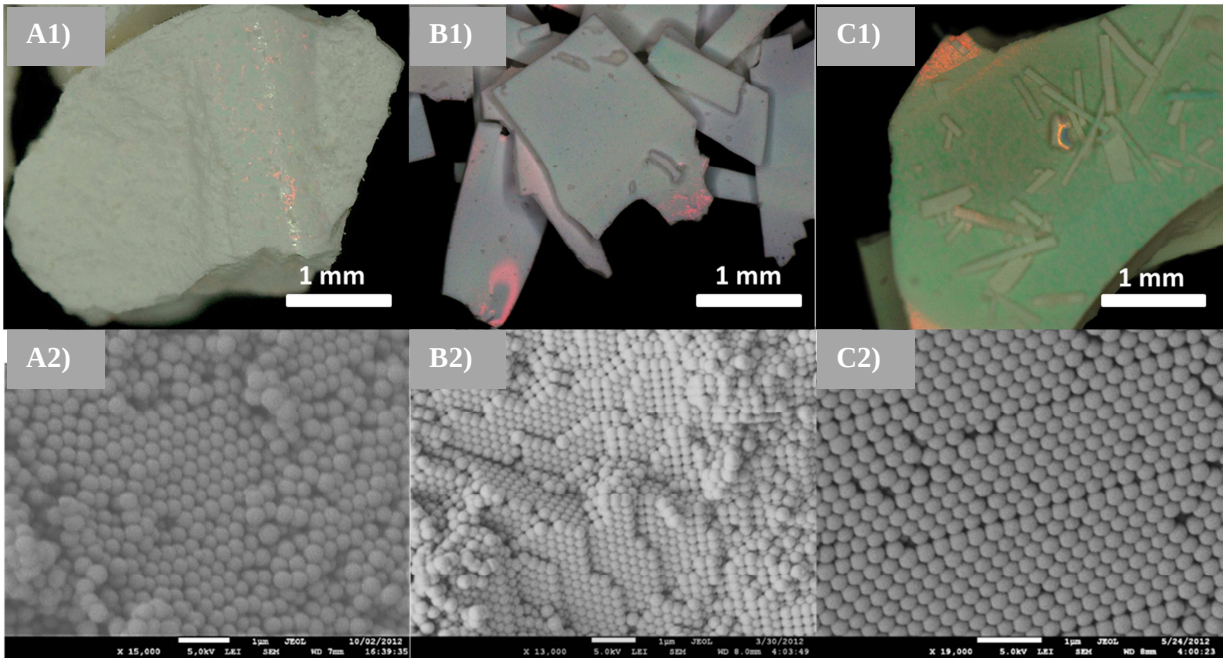


Figure 4.4 : Assemblage des billes de polystyrène par 1) microscopie optique 2) microscopie électronique à balayage pour A) centrifugation B) évaporation en étuve à 40 °C et C) évaporation à l'air libre à température ambiante.

4.3.2 Formation des moules opalins sous forme de film

La méthode d'assemblage a été étudiée et celle sélectionnée est l'assemblage par évaporation à 40 °C en étuve. Elle permet la formation d'un moule opalin de qualité, en des temps de synthèse relativement courts. Des défauts, visibles dans les différentes opales, sont dus à la présence de billes de tailles différentes dans la solution de départ ainsi qu'à l'agitation thermique présente dans le milieu lors de la formation du moule opalin.

En plus de l'organisation sous forme de poudre, les opales et les opales inverses peuvent être synthétisées sous forme de films minces. Industriellement, les films minces ont l'avantage d'être utilisé pour des applications spécifiques comme des panneaux en bordure de route, le tapissage de photoréacteur, etc. Les films minces présentent aussi l'avantage d'exposer une seule face de manière parfaitement ordonnée et homogène [1]. Ils possèdent une faible épaisseur qui est à la fois un avantage et un inconvénient. La faible épaisseur permet d'exploiter l'entièreté du dioxyde de titane déposé sur la surface mais la quantité de matière et par là même, le nombre de sites actifs, est très faible. L'utilisation de films dans la photocatalyse va dépendre donc à la fois de la qualité de l'opale et de l'épaisseur pour avoir la meilleure activité photocatalytique possible. Pour former des opales inverses de qualité, des moules opalins en polystyrène de très bonne qualité doivent être synthétisés et une étude sur la formation des films opalins a donc été effectuée de manière préalable.

À partir des solutions colloïdales en polystyrène (dont la concentration en polystyrène est de 10 % en poids), différentes solutions sont réalisées par dilution dans l'eau. Les concentrations des solutions de billes en polystyrène diluées sont comprises entre 0,1 % et 2 % en poids. Ces solutions sont homogénéisées par agitation, pendant une minute, puis mises dans des cuves de chromatographies. Les substrats sont ensuite plongés verticalement dans les cuves avec la solution colloïdale et placés dans une étuve à 40 °C jusqu'à l'évaporation complète de l'eau.

4.3.2.1 Influence de la concentration en colloïdes sur la formation des moules opalins

Afin de tester l'influence des concentrations en colloïdes, des solutions à 0,1 ; 0,5 ; 1 et 2 % en poids ont été préparées et testées pour préparer des moules opalins. La concentration à 0,1 % étant trop faible, le dépôt formé n'a pas été analysé car il n'était pas suffisant épais et homogène que pour être utilisé dans la suite de ces recherches. Les trois autres matériaux ont été analysés par microscopie optique et électronique à balayage. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.5. La même solution-mère a été utilisée pour les trois solutions analysées. Elle a été diluée de 5 à 20 fois dans l'eau en fonction de la concentration désirée.

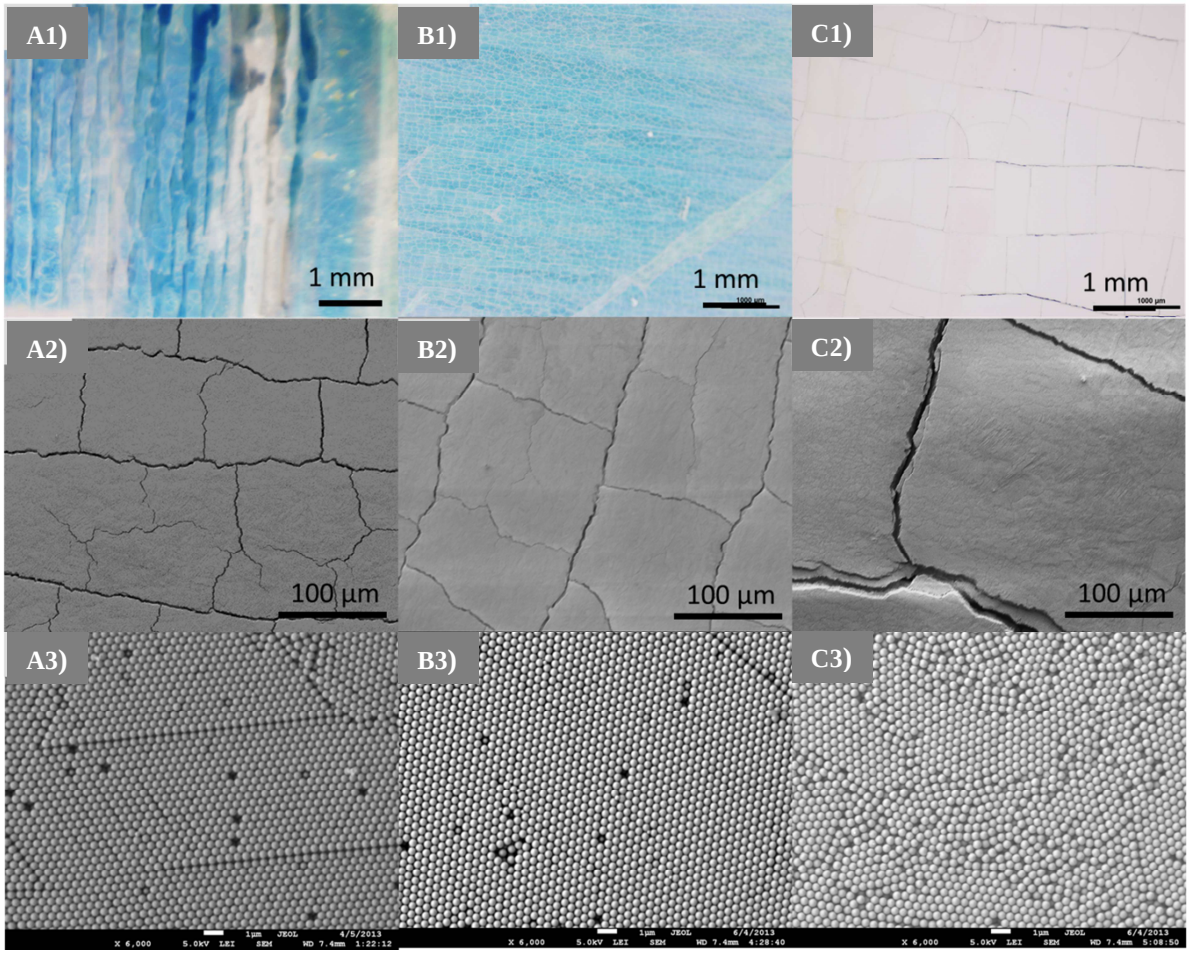


Figure 4.5 : Micrographies par 1) microscopie optique 2) microscopie électronique grossissement 250 X 3) microscopie électronique grossissement 6 000 X des opales en polystyrène synthétisée à partir d'une solution à A) 0,5 % en poids B) 1 % en poids et C) 2 % en poids.

Une iridescence bleue est observable sur les échantillons de 0,5 et 1 % en poids. Cette iridescence est dépendante de l'angle entre la surface de l'échantillon et la source lumineuse. Dans ce cas-ci, elle varie du bleu à incidence normale, à l'incolore à incidence rasante (90°). Cette première observation permet d'avancer l'idée d'une bonne organisation de l'opale. Des craquelures sont aussi observées sur les échantillons. Elles peuvent être dues soit à une variation des températures au cours de la déposition des colloïdes, entraînant des variations dans les vitesses d'évaporation et de déposition des billes, soit aux variations de la concentration de la solution au cours de la déposition à cause des mouvements browniens [4]. Les différentes lames synthétisées à partir de la solution de 2 % en poids ne montrent qu'une surface blanche, sans iridescence, peu importe l'angle entre d'observation, indiquant probablement une grande désorganisation dans le dépôt des billes en surface de la lame.

Pour confirmer ces observations, des analyses par microscopie électronique ont été effectuées sur les moules opalins en polystyrène. Sur les photographies MEB prises à faible grossissement (250 X), des fractures ont été observées. Elles séparent la structure en « îlots » de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres carrés. Les hypothèses émises lors de l'analyse par microscopie optique sont confirmées par les analyses par microscopie électronique. Les micrographies effectuées à un grossissement de 5 000 X montrent que la qualité d'organisation des billes se réduit progressivement avec l'augmentation de la concentration. Cette tendance peut s'expliquer par plusieurs phénomènes. Le premier est lié à l'augmentation du nombre de couches formées, accroissant en parallèle la probabilité de défauts dans l'assemblage, que ce soit des billes manquantes ou des désorganisations au niveau des couches. La présence de ces défauts peut ensuite se répercuter d'une couche à l'autre augmentant la distorsion de l'assemblage opalin. La deuxième raison est l'augmentation des interactions stériques et électrostatiques entre les billes de polystyrène, les répulsions sont donc plus importantes et l'agencement est moins bon [5]. D'un point de vue macroscopique, l'augmentation du nombre de couches augmente l'épaisseur du dépôt ce qui est un problème lors de l'infiltration car l'adhérence du polystyrène est plus faible et plus fragile sur la surface de verre. Il se décroche lors des infiltrations.

Suite à ces premiers résultats, les films opalins utilisés pour cette thèse pour la préparation des films à base de TiO_2 et ZnO ont été synthétisés à partir d'une solution de billes de polystyrène à 0,5 % en poids, car ils présentent à la fois une très bonne qualité et une épaisseur suffisante, d'environ 3 micromètres, pour obtenir un film homogène. Cette épaisseur correspond à une dizaine de couches de billes. L'épaisseur est un point essentiel pour la photocatalyse car il faut une dizaine de couches pour obtenir l'effet de « photon lent » désiré et il faut avoir suffisamment de matière pour avoir une activité photocatalytique suffisante. Le choix de solution à 0,5 % en poids remplit donc les conditions en ce qui concerne le nombre de couche nécessaire pour pouvoir exploiter le « photon lent ».

Afin de mesurer les propriétés optiques des opales de polystyrène sur les lames, une analyse par réflectométrie à angles différents a été effectuée et est reprise sur la Figure 4.6.

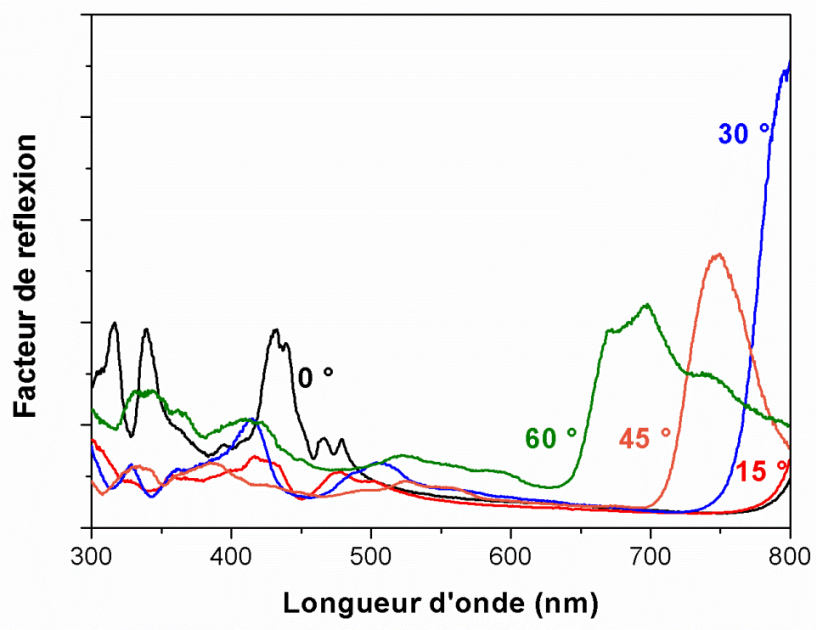


Figure 4.6 : Spectre de réflectométrie d'une opale en polystyrène.

On peut observer sur chaque spectre des pics de réflexion à différentes longueurs d'onde.

Les pics principaux, les plus intenses, se situent aux grandes longueurs d'onde (> 600 nm). Ceux-ci correspondent à la diffraction de la structure cubique à faces centrées, donc à la famille de plan (111) de l'opale. Le spectrophotomètre utilisé ne permettant pas des analyses au-delà de 800 nm, seul le début des pics de diffraction pour 0 °, 15 ° et 30 ° sont observables. Pour 30°, on peut mettre en évidence le maximum à 800 nm tandis que pour 0 et 15 °, seul le début du pic de réflexion est détectable à partir de 780 nm.

Les autres pics de faibles intensités observés**,** correspondent soit à la diffraction des autres plans de l'opale, le (100) et le (110) soit à la diffraction du deuxième ordre du pic principal. En utilisant les pics de diffraction les plus intenses visibles pour 30, 45 et 60 °, correspondant à la fréquence réfléchie la bande interdite photonique, on peut comparer ces valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques obtenues en insérant l'angle de réflexion et la taille théorique dans l'équation de Bragg modifiée. Le diamètre moyen des billes utilisées est de 375 nm et les différentes valeurs mesurées et calculées pour la bande interdite photonique sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Valeurs expérimentales et théoriques de la longueur d'onde correspondant aux pics de diffraction principaux de l'opale en polystyrène (billes de 375 nm).

Angle d'incidence (°)	Longueur d'onde expérimentale (nm)	Longueur d'onde théorique (nm)
30	800	810
45	749	750
60	697	684

Les résultats théoriques et expérimentaux sont très proches, ce qui indique une bonne qualité optique et organisationnelle de la structure opaline analysée.

Les conditions de synthèse mises au point pour les solutions de billes à 0,5 % en poids permettent de synthétiser des moules opalins de qualité avec une épaisseur suffisamment élevée pour exploiter le phénomène du « photon lent ».

4.3.3 Films opalins à base de polystyrène réticulé

Lors de la synthèse des films opalins et de leur réplique en dioxyde de titane et en oxyde de zinc, des lacunes dans l'assemblage ont été observées (les résultats seront présentés ultérieurement). Afin d'améliorer les propriétés thermiques des billes de polystyrène constituant le moule, du divinylbenzène ($C_{10}H_{10}$) a été ajouté dans la synthèse, pour créer des liaisons chimiques entre les chaînes de polystyrène, autrement dit de réticuler le polymère [6]. Cette réticulation permet d'empêcher l'écoulement visqueux du polymère, lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère, qui est de 100 °C pour le polystyrène [7]. L'objectif de cette réticulation est la conservation de la structure opaline le plus longtemps possible, lors de la calcination, en espérant obtenir une meilleure organisation pour l'opale inverse en réduisant les lacunes dans la structure.

Afin de vérifier l'efficacité de la réticulation, des échantillons de polystyrène non réticulé et réticulé ont été placés dans une étuve à 150 °C pendant 40 minutes. À cette température, supérieure à la T_g du polystyrène, l'écoulement visqueux du polymère devrait entraîner la perte de l'organisation des billes de polystyrène et la formation d'un bloc de polystyrène. Les échantillons ont ensuite été passés en microscopie optique et en microscopie électronique permettant d'observer la structure de manière macroscopique et microscopique.

En observant les films obtenus par microscopie optique, présentées sur la Figure 4.7, on repère directement que le polystyrène non réticulé perd son aspect original (blanc opaque) pour un aspect vitreux jaune. Le polystyrène réticulé garde, de son côté, son aspect original. L'analyse par microscopie électronique, Figure 4.8, permet de confirmer les observations précédentes. Les billes non réticulées ont perdu leurs structures et présentent un aspect massif. Dans le cas des sphères réticulées, les billes de polystyrène ont conservé leur forme et les moules présentent toujours une structure opaline.

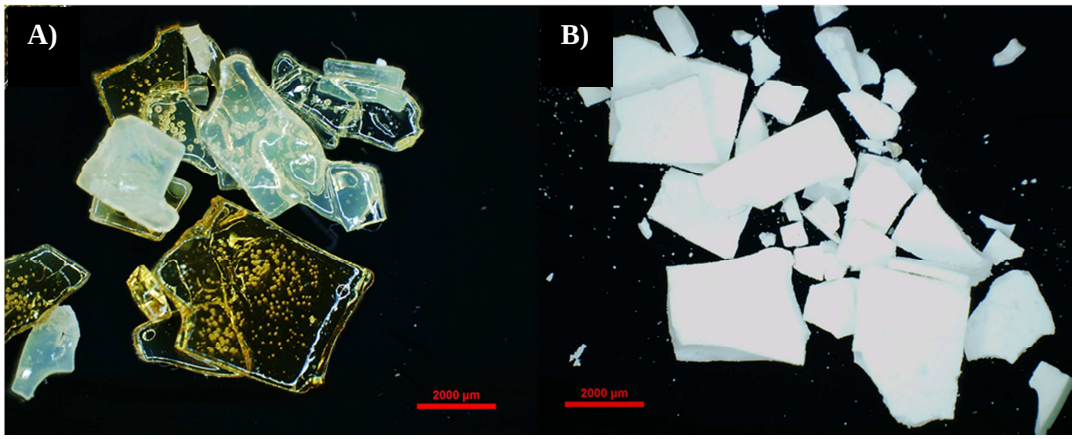


Figure 4.7 : A) Billes de polystyrène passées à 150 °C B) billes de polystyrène réticulé chauffées à 150 °C.

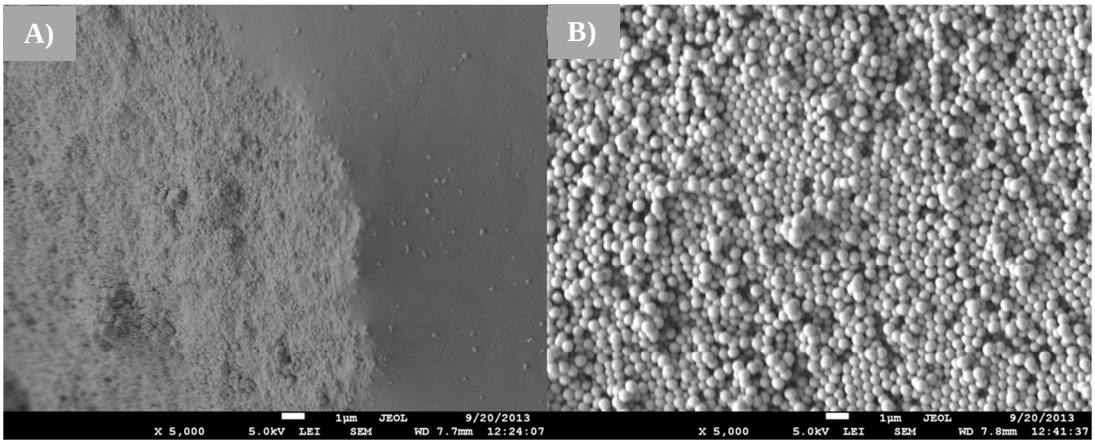


Figure 4.8 : A) Micrographie MEB des billes de polystyrène passées à 150 °C B) Micrographie MEB des billes de polystyrène réticulé passées à 150 °C.

En parallèle, la taille et la polydispersité des sphères réticulées ont été mesurées et comparées aux sphères en polystyrène non réticulé synthétisées dans les mêmes conditions de température, de concentration et de temps. La taille moyenne des sphères réticulées est de 513 nm (± 30 nm) avec une polydispersité de 5,0 %. Les billes de polystyrène non réticulées présentent un diamètre moyen de 491 nm (± 30 nm) avec une polydispersité de 4,0 %. Au niveau de la taille, il n'existe pas de différence significative entre les deux synthèses. La réticulation semble réduire légèrement la qualité des billes. La qualité reste suffisante pour pouvoir utiliser dans le cadre de la formation des moules opalins.

Comme dans le cas des billes de polystyrène non réticulé, des moules opalins en polystyrène sous forme de films ont été synthétisés à partir des billes de polystyrène réticulé. Les films obtenus à partir de solutions colloïdales de 0,5 ; 1,0 et 2,0 % en poids en billes en polystyrène ont été caractérisés par microscopie optique et par microscopie électronique, comme indiqué sur la Figure 4.9. Sur les échantillons à 0,5 et 1,0 % en poids, il est possible d'observer une iridescence bleue qui est absente pour l'échantillon à 2,0 % en poids. Cette iridescence est malgré tout moins marquée sur les échantillons à base de polystyrène réticulé que sur les moules opalins en polystyrène non réticulé. Les résultats obtenus à partir de la microscopie électronique montrent des fractures dues au séchage de l'opale pour les trois échantillons. Ces fractures apparaissent tous les 100 micromètres. Les micrographies à gros grossissement (6 000 X) montrent un assemblage de plus en plus désordonné, lors de l'augmentation de la concentration des solutions, ce qui est similaire aux résultats observés avec les billes de polystyrène non réticulé. Ces résultats sont cohérents puisque la taille des billes utilisées était similaire.

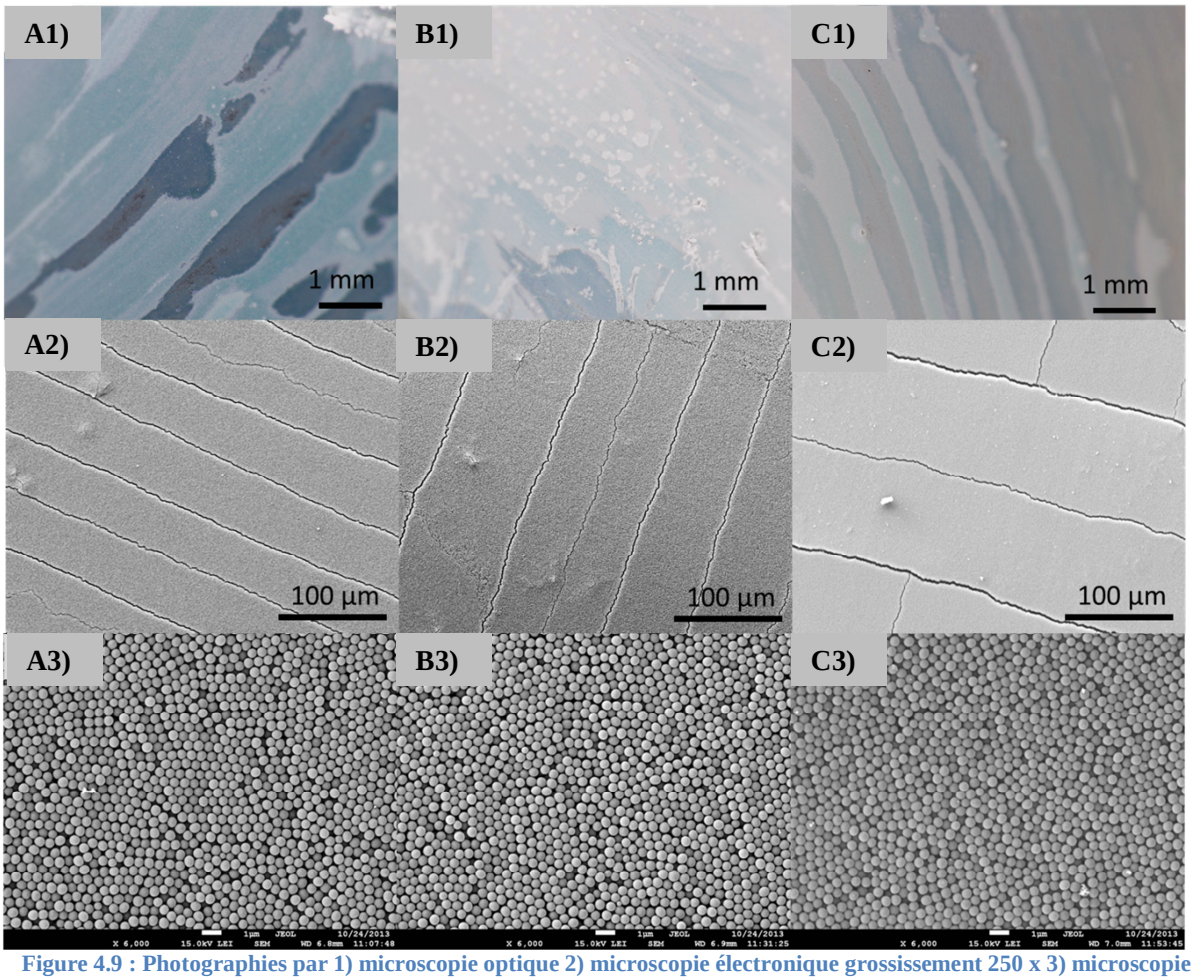


Figure 4.9 : Photographies par 1) microscopie optique 2) microscopie électronique grossissement 250 x 3) microscopie électronique grossissement 6 000 x des opales en polystyrène réticulé obtenue à partir d'une solution à A) 0,5 % en poids B) 1 % en poids et C) 2 % en poids.

Cependant, l'organisation des structures opalines à base des billes de polystyrène réticulé est moins bonne que celle des structures opalines en polystyrène non réticulé car la polydispersité des billes réticulées est plus élevée. L'organisation sous la forme cubique à faces centrées est de moins bonne qualité et présente plus de défauts structurels (billes manquantes, billes de trop grande ou trop petite taille, rupture de l'arrangement, etc.).

Une analyse par thermogravimétrie des billes en polystyrène réticulé a été effectuée (Figure 4.10) et elle a été comparée à la thermogravimétrie des billes en polystyrène non réticulé. Aucune différence significative n'a été observée à l'exception d'une stabilité thermique légèrement plus faible, avec une dégradation thermique commençant à plus basse température, 275 °C au lieu de 300 °C.

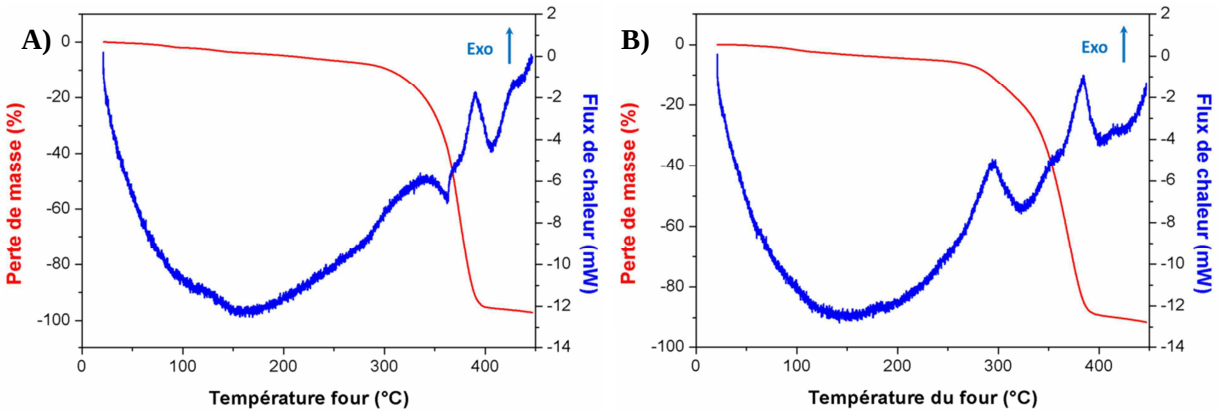


Figure 4.10 : Thermogramme et flux de chaleur pour A) les billes de polystyrène non réticulé et B) les billes de polystyrène réticulé.

4.4 Conclusion

La synthèse par voie radicalaire permet d'obtenir des billes de polystyrène de taille contrôlée et de polydispersité suffisamment faible pour être utilisée dans la synthèse de structures opalines à base de sphères de polystyrène. La maîtrise du temps de synthèse permet de moduler la taille des billes et donc la propriété optique des structures opalines obtenues après assemblage de ces billes, en suivant le principe de la loi de Bragg modifiée.

Dans le cadre de la formation des poudres, l'assemblage se fait par évaporation en étuve à 40°C pour avoir un compromis entre le temps de formation et la qualité des moules obtenus.

Dans le cas de la formation des films, la synthèse à partir des bains à 0,5 % en poids par dépôt vertical a été utilisée pour synthétiser les moules pour les opales inverses en dioxyde de titane et en oxyde de zinc. Les billes réticulées présentant une qualité légèrement plus faible que celle des billes non-réticulées, des tests d'infiltration en utilisant un moule obtenu à partir de ces billes ont été effectués et sont présentés dans le chapitre concernant les films en oxyde de zinc.

Partie 3 :

Opales inverses sous forme de poudre

Chapitre 5

Opale inverse à base de dioxyde de titane

La synthèse des opales inverses en dioxyde de titane sera décrite dans cette section.

Les matériaux obtenus seront caractérisés au niveau de leur cristallinité, de la qualité de leur structure, de leurs propriétés optiques et de leur composition chimique.

Les opales inverses subiront aussi des tests photocatalytiques pour la dégradation de la rhodamine sous lumière UV et visible.

Les différents résultats obtenus serviront de référence lors de la caractérisation des opales inverses synthétisées durant la suite de ce travail.

Une fois le moule opalin synthétisé, l'infiltration de la structure par le sol du précurseur de titane peut être effectuée. Pour rappel, le dioxyde de titane, sous la forme cristalline anatase présente un indice de réfraction de 2,5 et un band gap électronique de 3,2 eV, actif dans l'UV.

5.1 Caractérisation des opales inverses en dioxyde de titane

5.1.1 Détermination de la température de calcination par analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique d'un moule opalin en polystyrène infiltré avec le précurseur de dioxyde de titane a été effectuée sous flux d'air sec jusqu'à 650 °C. Cette analyse permet de mesurer les pertes de masse et le thermogramme obtenu est présenté sur la Figure 5.1. Trois pertes de masse sont observées au cours de l'analyse. La première perte de masse, entre 0 et 300 °C, est relative à l'évaporation des solvants : l'éthanol, l'eau et le propan-2-ol. Elle est marquée par un pic endothermique très large. Entre 300 et 350 °C, une perte de masse importante est observée, elle est accompagnée d'un pic exothermique étroit qui correspond à la dégradation du polystyrène en coke. La troisième perte de masse, plus faible, a lieu entre 350 et 500 °C, caractérisée par un pic exothermique très important. L'oxydation du coke et la condensation des hydroxydes Ti-O-H en Ti-O-Ti ont lieu. Au-delà de 500 °C, la variation de masse devient négligeable et aucune variation dans le flux de chaleur n'est observée. Il ne reste plus que du dioxyde de titane. À partir de cette analyse, le mode opératoire a pu être établi avec un choix de paliers à 300, 450, 550 et 700 °C. La température de 700 °C a été sélectionnée car cette température conduit à des échantillons présentant la meilleure activité photocatalytique.

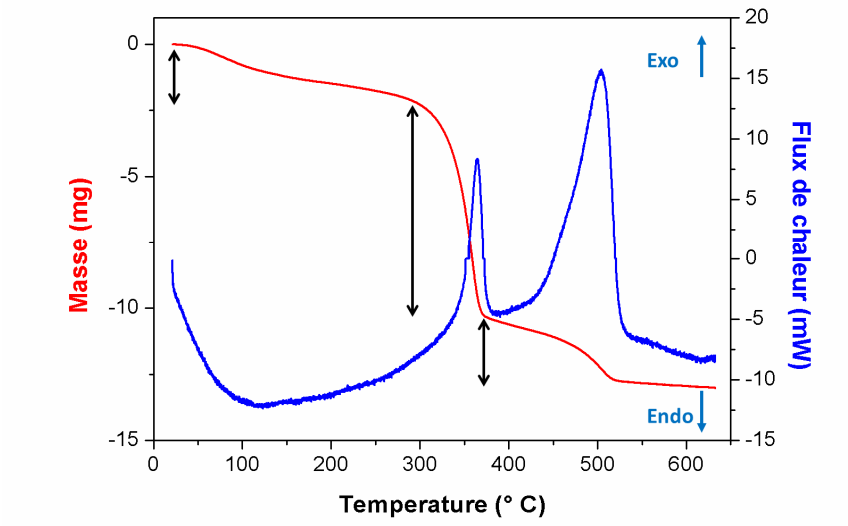


Figure 5.1 : Thermogramme et mesure du flux de chaleur d'une opale en polystyrène infiltré par un sol de dioxyde de titane.

5.1.2 Étude de la cristallinité par la technique de diffraction de rayons X et par spectroscopie Raman

La diffraction des rayons X permet de vérifier la composition de la phase cristalline de l'échantillon. Le diffractogramme obtenu pour un échantillon d'opale inverse calciné à 700 °C est présenté sur la Figure 5.2 et comparé à une référence commerciale, le Degussa P25, composée de 80 % d'anatase et de 20 % de rutile. Les pics de diffraction principaux de l'anatase, la phase d'intérêt pour la photocatalyse, ont été assignés : 25 °- (101), 38 °- (004), 48 °- (200), 54 °- (105), 56 °- (211). Dans le cas du Degussa P25, la technique de diffraction de rayons X met en évidence la présence de deux phases cristallines différentes, l'anatase et le rutile. À partir de l'équation de Scherrer, il est possible d'estimer la taille des cristallites. En l'appliquant sur le diffractogramme obtenu sur l'opale inverse en dioxyde de titane, on peut estimer la taille des cristallites à 30 nm.

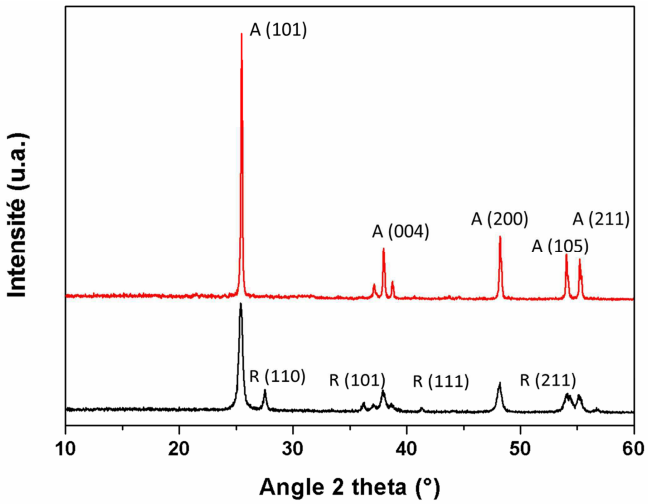


Figure 5.2 : Diffractogrammes de rayons X de poudre d'une opale inverse en dioxyde de titane présentant une maille cristalline en pure anatase (rouge) et du Degussa P25, référence commerciale, composé d'anatase et de rutile (noir).

Pour confirmer les conclusions tirées du diffractogramme, les opales inverses ont été analysées par spectroscopie Raman. Les analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées à Thiais au CNRS et les spectres sont repris sur la Figure 5.3. Ces mesures permettent de mettre en évidence que seule l'anatase est présente dans les opales inverses, confirmant les résultats obtenus par DRX. Deux échantillons présentant une taille différente des sphères creuses (200 et 260 nm) ont été analysés et aucune différence n'a été détectée indiquant que la taille des sphères n'impacte pas la phase cristalline du matériau. Les quatre excitations spécifiques de l'anatase [167] sont observées pour tous les échantillons (E_0 141 cm^{-1} (mode de vibration de type bending des liaisons O-Ti-O), B_{1g} 389 cm^{-1} (bending), A_{1g} 509 cm^{-1} (mode de vibration de type stretching des liaisons Ti-O), E_g 638 cm^{-1}(stretching des liaisons Ti-O)).

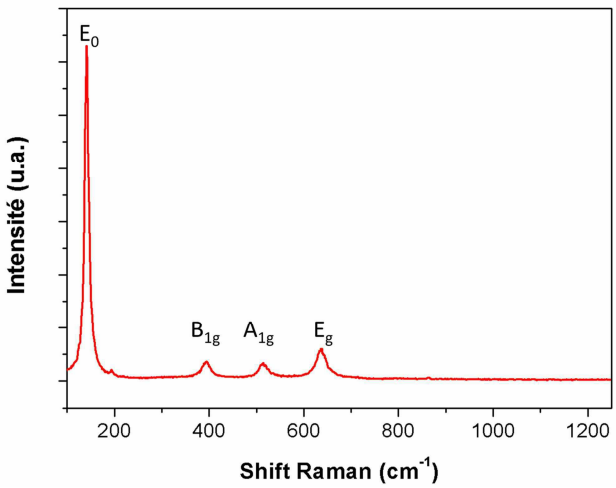


Figure 5.3 : Analyse par spectroscopie Raman d'une opale inverse en dioxyde de titane dont les pics à E_0 141 cm^{-1}, B_{1g} 389 cm^{-1}, A_{1g} 509 cm^{-1}, E_g 638 cm^{-1} correspondent à de l'anatase.

5.1.3 Analyse des propriétés optiques des opales inverses par microscopie optique et spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse

Afin d'observer l'iridescence du matériau, des analyses par microscopie optique ont été réalisées. La Figure 5.4 présente différentes opales inverses en dioxyde de titane avec des cavités sphériques de taille égale à 220 ± 10 nm (A), 260 ± 10 nm (B) et 300 ± 13 nm (C). Les couleurs réfléchies correspondent à du bleu-vert dans le premier cas, à du vert-jaune dans le deuxième cas et à du orangé dans le troisième cas. Le matériau composant l'opale inverse, le dioxyde de titane, est de couleur blanche due à son absence d'absorption lumineuse dans le domaine visible. Les couleurs observées sont donc dues à la réflexion de fréquences spécifiques liées à la structure physique de type opaline. La couleur réfléchie varie en fonction des tailles de billes sélectionnées en suivant la loi de Bragg modifiée. Elle indique aussi une bonne organisation de la structure microscopique. En jouant sur la taille des sphères, les couleurs pourraient varier du bleu au rouge en balayant l'ensemble du spectre visible. Les billes en polystyrène utilisées pour le moule opalin sont plus larges que la taille des sphères creuses mesurée dans les opales inverses après calcination. Cette variation est liée à la contraction du réseau lors de la calcination de l'opale et de la cristallisation du dioxyde de titane. Dans certaines zones de nos échantillons, aucune iridescence n'est observée. Cette absence est probablement due à des défauts dans la structure, défauts issus d'un mauvais assemblage des billes de polystyrène et à une contraction du réseau lors de la calcination du moule opalin.

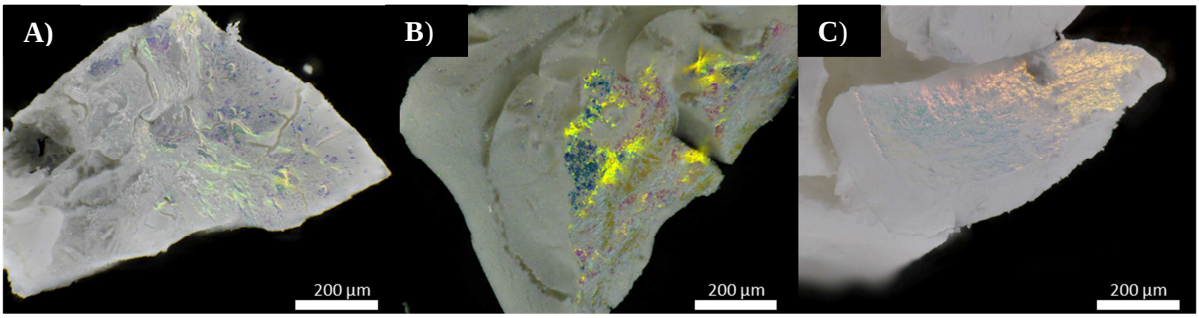


Figure 5.4 : Microscopie optique des trois opales inverses en dioxyde de titane A) taille des cavités sphériques de 220 nm et iridescence vert-bleue B) taille des cavités sphériques de 260 nm et iridescence jaune-verte C) taille des cavités sphériques de 300 nm et iridescence rouge-orangé.

La réflectance diffuse permet de mesurer la réflectance/ l'absorbance d'un matériau. Elle donne accès aux propriétés d'absorption lumineuse du matériau. Pour effectuer la mesure, le matériau est broyé pour éviter que la bande interdite photonique n'intervienne dans la mesure. Trois opales inverses ont été testées, elles présentaient des tailles de pores différentes de 210 nm, de 250 nm et de 310 nm. Les résultats étant similaires et par soucis de clarté, un seul spectre d'absorption a été présenté dans ce manuscrit. En examinant la Figure 5.5A, l'absorbance maximale se situe vers 360 – 390 nm, dans le domaine UV. Au-delà de cette valeur, la lumière est quasiment totalement réfléchie par le matériau. Grâce à l'équation de Kubelka-Munk, il est possible d'obtenir une estimation du band gap électronique en utilisant la tangente à la courbe décroissante comme présenté sur la Figure 5.5B. La valeur mesurée grâce à cette méthode pour l'opale inverse est de 3,2 eV, semblable à celle référencée dans la littérature [4]. Elle est cohérente avec la composition en pure anatase de l'opale inverse. Le Degussa P25, la référence commerciale, composé d'anatase et de rutile est aussi analysé par cette méthode. On observe une absorption plus importante avec l'épaulement se situant vers 410 nm par rapport aux opales inverses. Lorsque le spectre est analysé par la méthode de Kubelka-Munk, le band gap électronique vaut 2,95 eV. Ce band gap est plus faible que celui des opales inverses ce qui est cohérent avec la composition de ce matériau. Le rutile présent dans le P25 possède un band gap électronique de 3,0 eV et la mise en contact des deux phases cristallines a pour effet de déplacer la bande d'absorption du matériau.

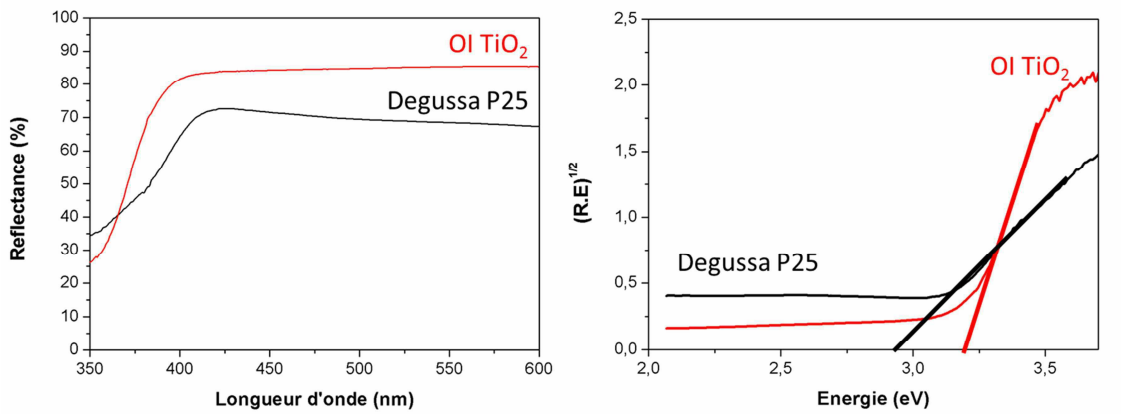


Figure 5.5 : Spectre de réflectance et transformation par la méthode de Kubelka-Munk pour une opale inverse en dioxyde de titane (anatase) et d'une référence commerciale, Degussa P25.

5.1.4 Analyse de la microstructure des opales par microscopie électronique

Les opales inverses synthétisées ont été analysées par microscopie électronique à balayage pour mesurer la taille des sphères et vérifier l'organisation microscopique des échantillons. La Figure 5.6 présente des opales inverses avec des tailles moyennes (sur une cinquantaine de cavités) de cavités sphériques allant de 250 ± 8 nm (A) à 280 ± 12 nm (B) et 310 ± 10 nm (C). Ces tailles sont inférieures à celles des billes polymériques utilisées pour former les moules, conséquence de la contraction du réseau suite au traitement thermique que subit la structure [5] [6]. Toutes les opales inverses obtenues présentent une grande organisation sur plusieurs micromètres carrés et sur plusieurs couches (seuls 3 à 4 couches sont visibles), une organisation cubique à faces centrées est observée et l'opale inverse est clairement visible. En utilisant la loi de Bragg modifiée avec les tailles des sphères mesurées et l'indice de réfraction effectif théorique de la structure (n_{eff} = *1,39*), la longueur d'onde maximale de la bande interdite photonique peut être déterminée. Les valeurs obtenues pour les différentes opales inverses synthétisées sont présentées dans le Tableau 5.1. En comparant ces valeurs et celles observées en microscopie optique, une différence de longueur d'ondes est observée. En effet, la présence des défauts induit une modification dans les propriétés optiques du matériau. Par exemple, les fractures vides de la structure augmentent la présence de l'air dans la structure et donc son influence sur l'indice de réfraction. Il n'empêche qu'un lien entre la taille des sphères et la bande interdite photonique est présente. Les différents défauts observés proviennent principalement du moule utilisé. Ces défauts sont soit dus à l'absence de billes soit à des désorganisations locales de l'assemblage des billes. Les fractures observées sont dues à la contraction du réseau lors du traitement thermique de l'opale inverse.

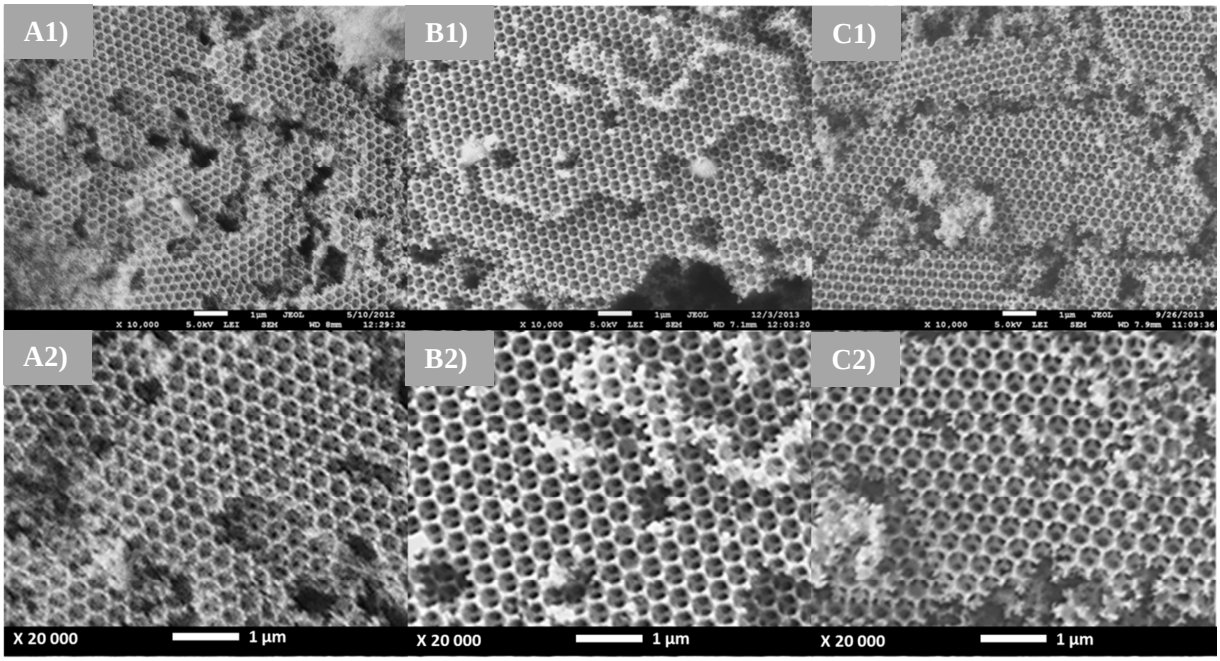


Figure 5.6 : Micrographies MEB à grossissement à 1) 10 000 et 2) 20 000 X des opales inverses en dioxyde de titane diamètre des cavités : A) 250 nm B) 280 nm et C) 310 nm.

Tableau 5.1 : Taille des sphères composant les opales inverses en dioxyde de titane et bande interdite photonique calculée à partir de l'équation de Bragg modifiée.

Opale inverse	Taille des sphères mesurée par MEB (nm)	Bande interdite photonique calculée à partir de la taille des sphères mesurée par MEB (nm)	Bande interdite photonique estimée à partir des couleurs réfléchies lors des observations par microscopie optique (nm)
A	250 (± 8 nm)	570 (± 20 nm)	520 (± 20 nm)
B	280 (± 12 nm)	640 (± 40 nm)	600 (± 20 nm)
C	310 (± 10 nm)	700 (± 25 nm)	680 (± 20 nm)

La technique de microscopie électronique en transmission permet d'observer directement la structure des parois et ainsi d'avoir une estimation visuelle de la taille des cristallites, des sphères et des parois. La taille des cristallites obtenues suite à cette analyse peut être mise en parallèle avec les résultats obtenus par DRX. La longueur moyenne des cristallites, mesurée sur la Figure 5.7, est d'environ 30 nm ce qui est similaire à la taille estimée lors des analyses DRX. Les parois ont une épaisseur d'une

cinquantaine de nanomètres au point le plus fin et la taille moyenne des cavités sphériques de l'échantillon analysé est d'environ 300 nm.

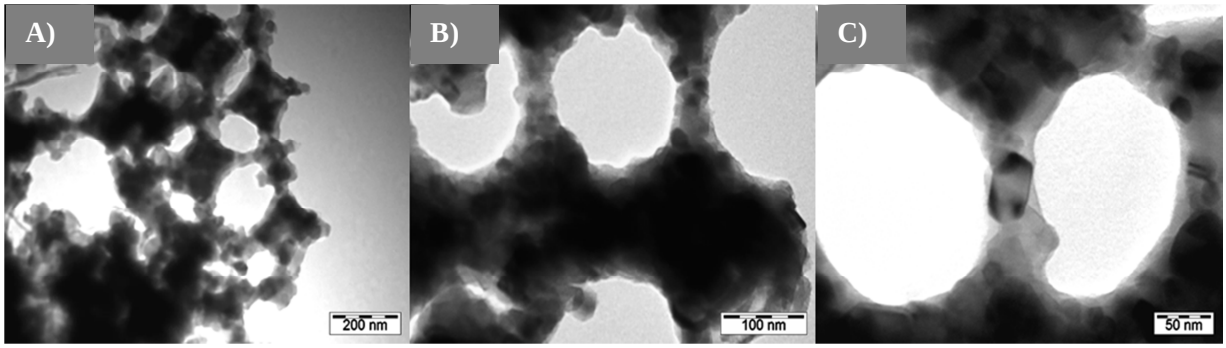


Figure 5.7 : Analyse par microscopie en transmission d'une opale inverse en dioxyde de titane (taille des sphères 300 nm et parois de 50 nm) A) grossissement à 20 000 X B) 50 000 X et C) 100 000 X.

5.1.5 Étude de la composition chimique des opales inverses par spectrométrie photoélectronique X et analyse dispersive en énergie X

L'analyse XPS permet de déterminer la composition chimique en surface de l'échantillon ainsi que l'étage d'oxydation des éléments présents (Figure 5.8). Dans le cas du dioxyde de titane, les atomes intéressants sont l'oxygène et le titane. On observe trois pics relatifs aux atomes d'oxygène, un à 529,7 eV correspondant à l'oxygène avec un étage d'oxydation -2, caractéristique du dioxyde de titane, le deuxième à 531,3 eV correspond à des oxygènes liés à des hydrogènes, due aux OH de la surface du dioxyde de titane et aux contaminations par de l'eau. Finalement le dernier pic à 533,2 eV provient probablement de contaminations extérieures et de l'oxygène présent dans l'air. L'analyse du titane présente un doublet avec un pic à 458,5 eV et un autre à 464,2 eV, caractéristiques du titane à l'étage d'oxydation de +4 [7]. Un pic satellite du titane, lié à des désexcitations de plus haute énergie, est visible à 472 eV. Le ratio O/Ti devrait théoriquement être de 2/1 mais la réponse plus élevée du titane dû à sa densité électronique plus importante fausse le ratio.

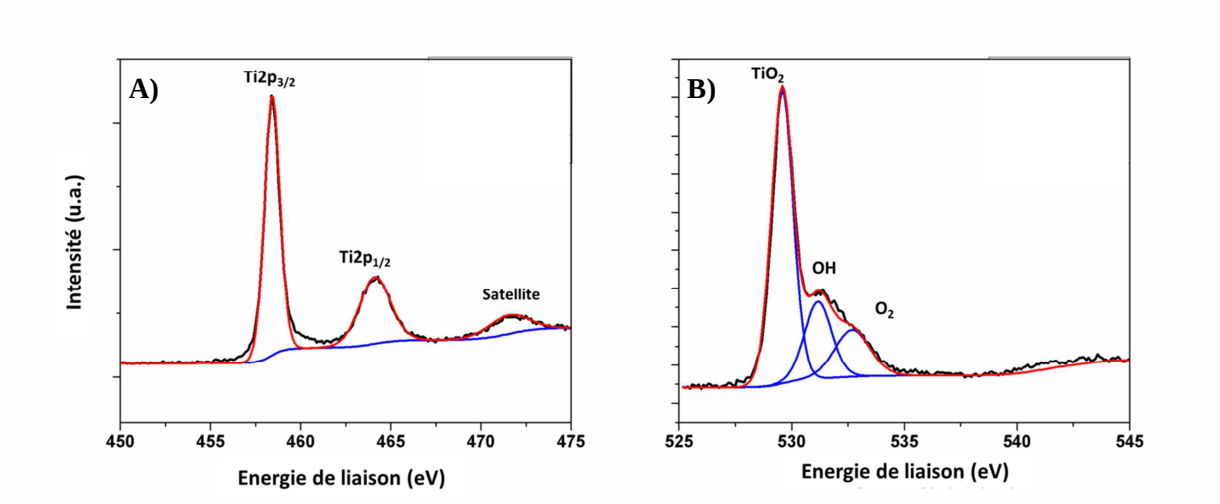


Figure 5.8 : Spectres XPS du A) titane et de B) l'oxygène, au sein de l'opale inverse en dioxyde de titane.

L'analyse EDX permet de déterminer la composition chimique dans le matériau en profondeur (5 µm) dû à l'émission de rayons X spécifiques lors de la désexcitation électronique des éléments. Le pourcentage atomique mesuré pour le titane est de 37,5 % et celui de l'oxygène, de 61,2 % ce qui donne un ratio égal à 1 :1,63, assez éloigné de celui de 1 pour 2 attendu. Le pourcentage en oxygène prend aussi en compte la présence des oxydes contaminants dans l'échantillon, en particulier l'O_2 et le CO_2 provenant de l'air et de la décomposition du polystyrène lors de la calcination. La valeur du titane est surévaluée, car sa réponse par rapport à l'excitation est plus importante (Kα = 4,508 eV) que celle de l'oxygène (Kα = 0,525 eV). En effet, il s'agit d'un élément plus dense électroniquement ce qui entraîne une réponse plus importante dans l'échantillon.

Le Tableau 5.2 compare les pourcentages atomiques moyens du titane et de l'oxygène obtenu pour les analyses XPS et EDX.

Tableau 5.2 : Analyse XPS comparée à l'analyse EDX d'une opale inverse en dioxyde de titane.

Éléments	***Pourcentage atomique XPS (%)***	***Pourcentage atomique EDX (%)***
Ti	*40,8 ±5,6*	*37,5 ±3,8*
O	*59,2 ±8,3*	*61,2 ±7,6*

En effectuant un mapping, Figure 5.9, l'homogénéité de l'échantillon peut être établie. Pour le titane et l'oxygène, la répartition des éléments est homogène sur les différentes zones testées et sur de larges zones de mesures. La présence de potassium et de soufre dans la mesure est due à l'utilisation des sels de peroxodisulfate comme initiateur de la polymérisation du moule opalin en polystyrène. La présence de ses éléments peut être réduite par un lavage à l'eau, car ils se trouvent sous forme de sels (sulfate de potassium) sur la surface de l'échantillon.

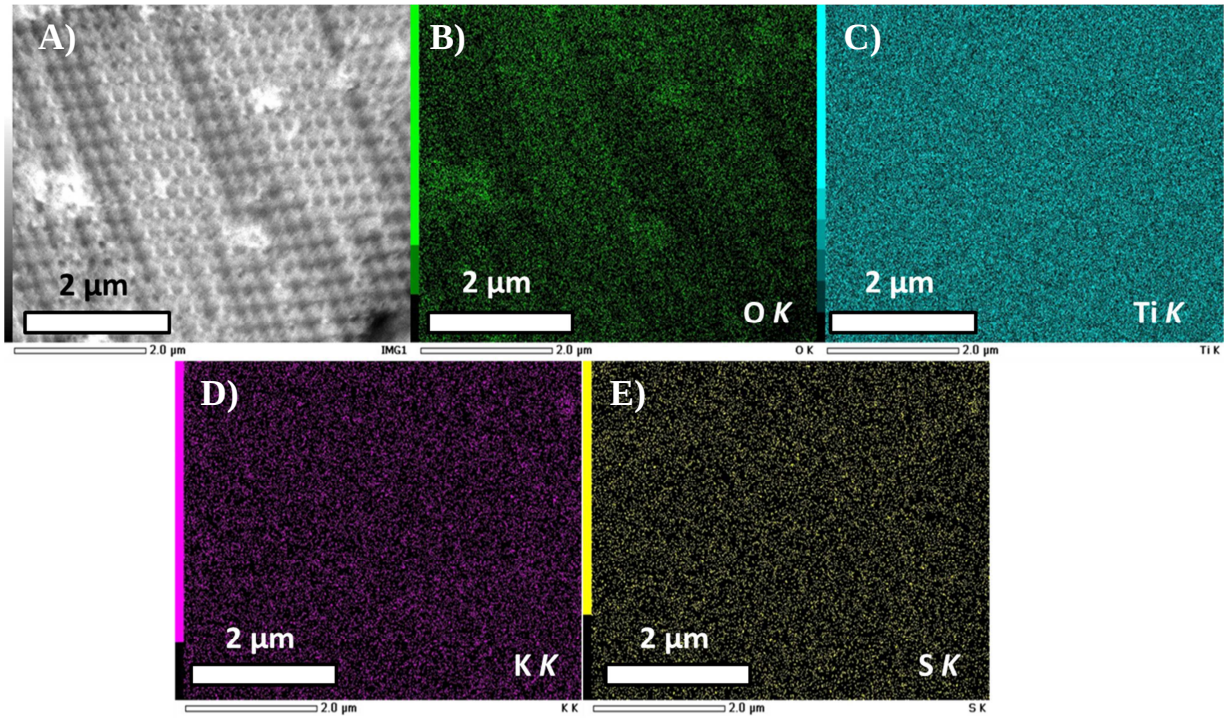


Figure 5.9 : Mapping EDX d'une opale inverse en dioxyde de titane, A) zone analysé sur l'opale inverse, détection de B) l'oxygène, C) du titane, D) du potassium et E) de soufre.

5.1.6 Étude de la porosité des opales inverses en dioxyde de titane par adsorption et désorption d'azote et par porosimétrie au mercure

L'analyse par adsorption et désorption d'azote fournit un isotherme d'adsorption de type II qui est caractéristique des matériaux macroporeux (taille de pores > 50 nm) comme le montre la Figure 5.10A. La surface spécifique de l'échantillon est de 19,5 m^2/g mesurée lors de l'analyse par adsorption/désorption d'azote. L'analyse indique aussi une absence de pores de faible diamètre (inférieur à 100 nm). Afin de caractériser la taille des pores supérieure (> 100 nm) attendu dans ce genre de structure macroporeuse, des analyses par porosimétrie au mercure ont été effectuées. La mesure, présentée sur la Figure 5.10B, nous donne deux tailles de pores différentes au sein de l'échantillon. Ces

tailles sont de 110 et de 200 nm. Elles correspondent respectivement à la taille des trous liant deux sphères (dû à la contraction du moule et à l'absence d'infiltration dans ces espaces) et à la taille des cavités sphériques. Pour une meilleure visualisation de ces deux porosités, un schéma, sur la Figure 5.11, présente le positionnement de ces pores dans une coupe d'une opale inverse. Ces trous sont les zones des contacts entre les sphères du moule opalin et n'ont pas pu être infiltrés ou dont l'infiltration était trop faible. La taille des sphères après calcination est de 200 nm ce qui correspond à la taille obtenue par les différentes techniques de caractérisation.

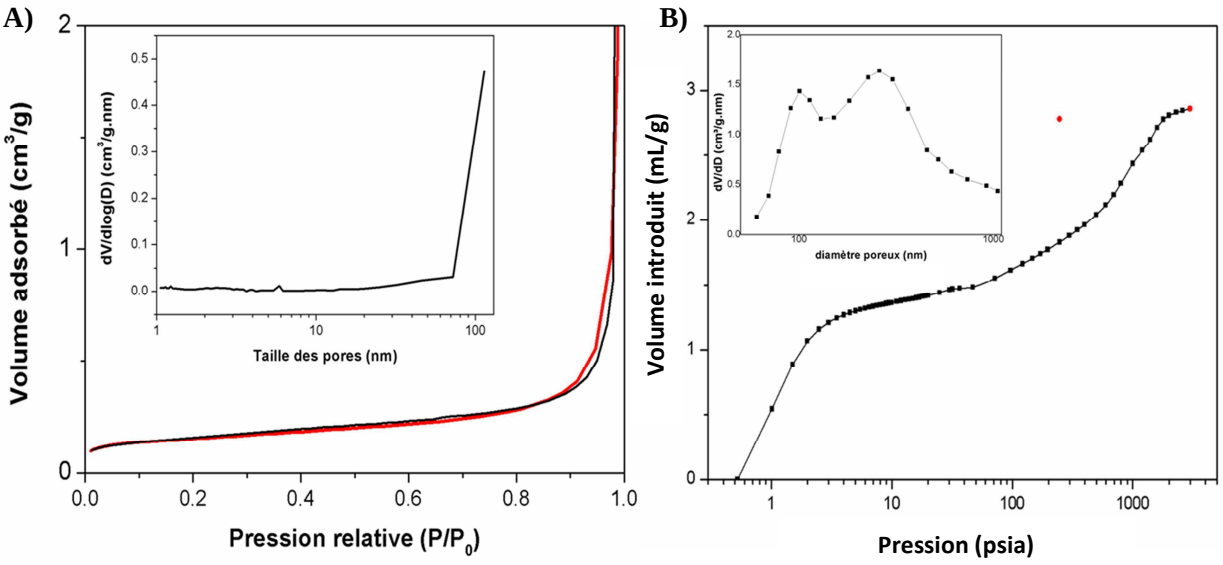


Figure 5.10 : A) Absorption et désorption d'azote, inset distribution de la taille des pores B) porosimétrie au mercure, courbe d'insertion et désorption du mercure, inset répartition du diamètre de pore pour une opale inverse à base de dioxyde de titane en pure anatase.

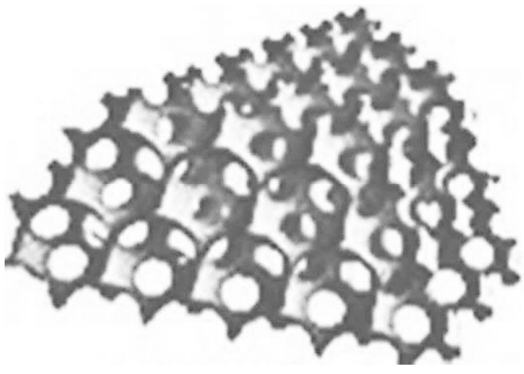


Figure 5.11 : Schéma d'une opale inverse : double porosité de la structure.

5.1.7 Détermination des propriétés photocatalytiques

Le dioxyde de titane sous forme anatase présente une activité photocatalytique dans le domaine UV du spectre électromagnétique dû à son band gap électronique de 3,2 eV. Le photocatalyseur commercial classique est le Degussa P25 qui se présente sous la forme d'une poudre composée en moyenne de 80 % d'anatase et de 20 % de rutile. Ce dernier pourcentage varie de 15 à 30 % en fonction des lots et des sites de production. L'activité photocatalytique a été déterminée par la mesure de la constante de vitesse de la réaction d'oxydation d'un colorant. Cette constante est obtenue en traçant le graphe de l'inverse du logarithme népérien de la concentration relative en fonction du temps et en déterminant la valeur de la pente. Les valeurs obtenues sont comparées pour déterminer les meilleurs matériaux dans le cadre de la dégradation des molécules modèles.

Le colorant utilisé pour mesurer la dégradation est choisi en fonction de la source lumineuse choisie pour irradier l'échantillon. En effet, le colorant ne doit pas absorber la lumière de la source pour éviter le phénomène de photosensibilisation. Si le colorant absorbe dans le domaine d'émission de la source, les électrons du colorant peuvent être excités puis être transférés dans la bande de conduction du photocatalyseur. Le Tableau 5.3 reprend le choix du colorant en fonction de la lampe utilisée et la Figure 5.12 montre le cercle chromatique afin de facilement associer la longueur d'onde et la couleur.

Tableau 5.3 : Choix du colorant en fonction de la source d'excitation utilisée.

Source lumineuse	Colorant (gamme d'absorption lumineuse)
Néon UV (350-400 nm)	Rhodamine B (475 - 600 nm), Bleu de méthylène (550-700 nm)
Néon visible (360-800 nm)	Rhodamine B
LED bleu (440-470 nm)	Rhodamine B, Bleu de méthylène
LED vert (525-565 nm)	Bleu de méthylène
LED jaune (585-590 nm)	Rhodamine B, Méthylorange (350 - 550 nm)
LED rouge (600-620 nm)	Rhodamine B, Méthylorange

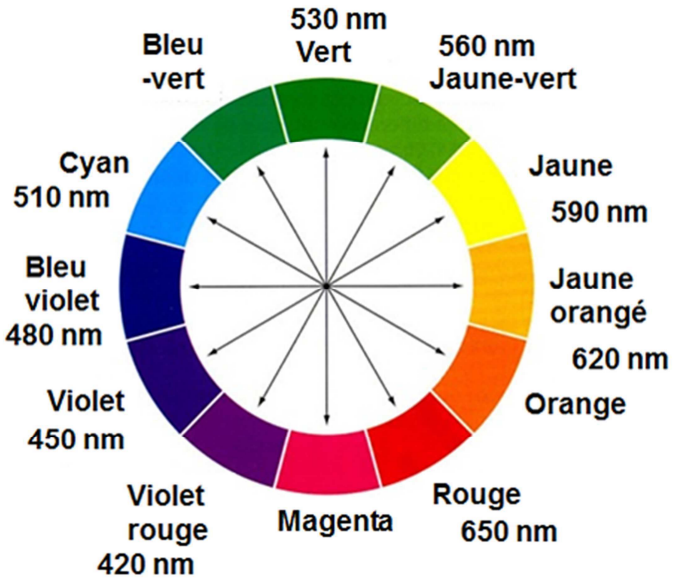


Figure 5.12 : Cercle chromatique, couleur et longueur d'onde [8].

Le graphe de la Figure 5.13 illustre l'activité photocatalytique du Degussa P25 excité par de la lumière UV en suivant la dégradation de la rhodamine B. Le P25 est composé de 82 % d'anatase et de 18 % de rutile, pourcentage déterminé par diffraction de rayons X. Le choix de la source d'excitation a été posé à partir des mesures de réflectance diffuse. Dans le cas du Degussa P25, l'absorption se situant dans le début du spectre visible (< 425 nm), l'activité devrait se situer entre 370 et 425 nm, gamme d'énergie absorbable par le matériau. Le graphe expose l'évolution de l'absorbance du colorant, la rhodamine B, en fonction du temps. Le pic d'absorbance de la rhodamine B est localisé à 554 nm et diminue progressivement au cours de l'exposition à la lumière. Cela signifie que le matériau est photocatalytiquement actif : sous l'action des photons, il dégrade la rhodamine B, la molécule sonde.

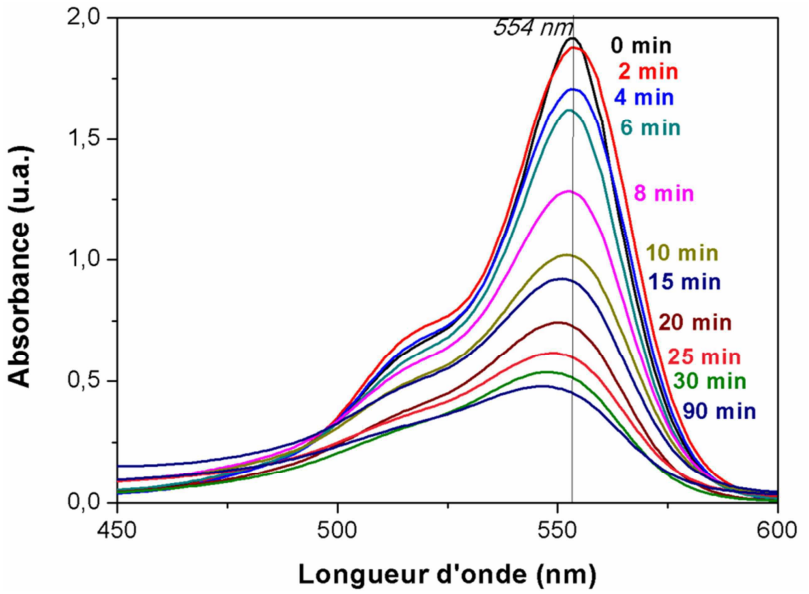


Figure 5.13 : Dégradation de la rhodamine B au cours du temps par le P25, mesure de la variation de l'absorbance du colorant.

Les graphes ci-dessous permettent d'obtenir la constante de vitesse et de déterminer l'activité du photocatalyseur. La Figure 5.14A présente l'évolution de l'absorbance à 554 nm en fonction du temps et la Figure 5.14B présente la transformation en logarithme népérien pour obtenir la valeur de la constante de vitesse. La dégradation du colorant peut être considérer comme une cinétique de premier ordre car on peut négliger l'effet de la concentration en [$OH^{\bullet}$] dû à la formation continue de ce radical lors de l'irradiation lumineuse. L'équation est $v = k\,[colorant][OH^{\bullet}]$ qui devient alors $v = k'\,[colorant]$. On peut aussi exprimer l'équation sous la forme $ln[colorant] = -kt + ln[colorant]_0$. Il est possible de trouver la constante de vitesse en prenant la valeur de la pente de la droite obtenue.

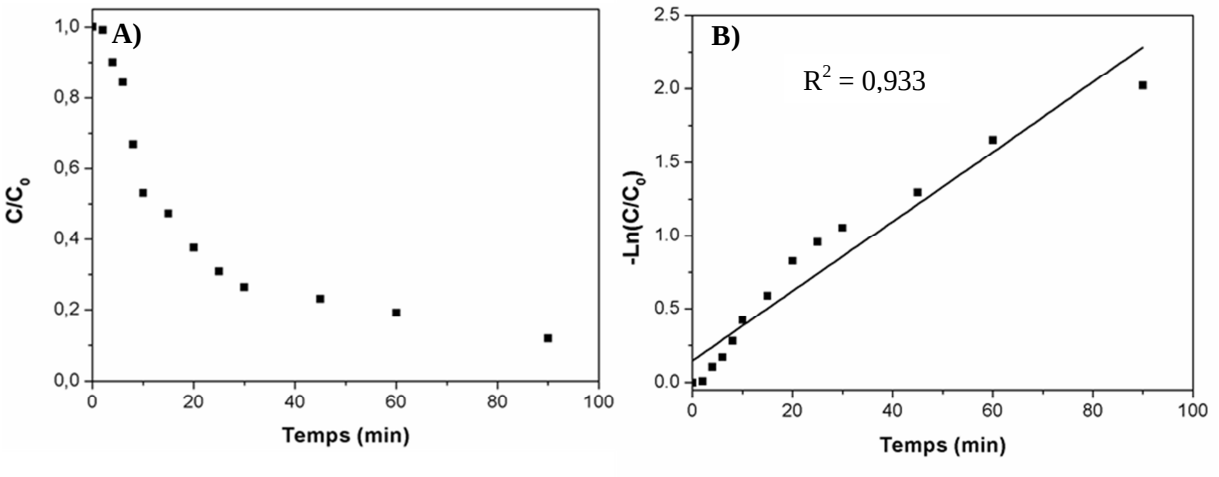


Figure 5.14 : A) Évolution de l'absorbance la rhodamine à 554 nm normalisée au cours du temps pour la dégradation de la rhodamine B par le P25 B) Transformation de ces valeurs par l'opposé du logarithme népérien des absorbances mesurées, la pente de la droite donnant la valeur de la constante de vitesse de dégradation.

La même étude a été réalisée en utilisant l'opale inverse en dioxyde de titane sous lumière UV et est présentée sur les Figure 5.15 et Figure 5.16. Les valeurs de constante de vitesse obtenues sont reprises dans le Tableau 5.4. Les valeurs de constante sont moyennées sur plusieurs mesures.

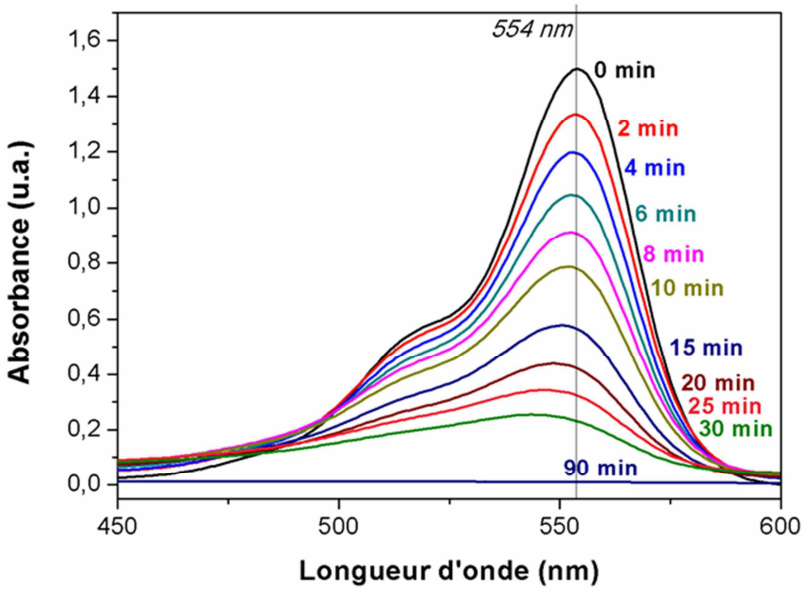


Figure 5.15 : Dégradation de la rhodamine B au cours du temps par une opale inverse en dioxyde de titane, mesure de la variation de l'absorbance du colorant.

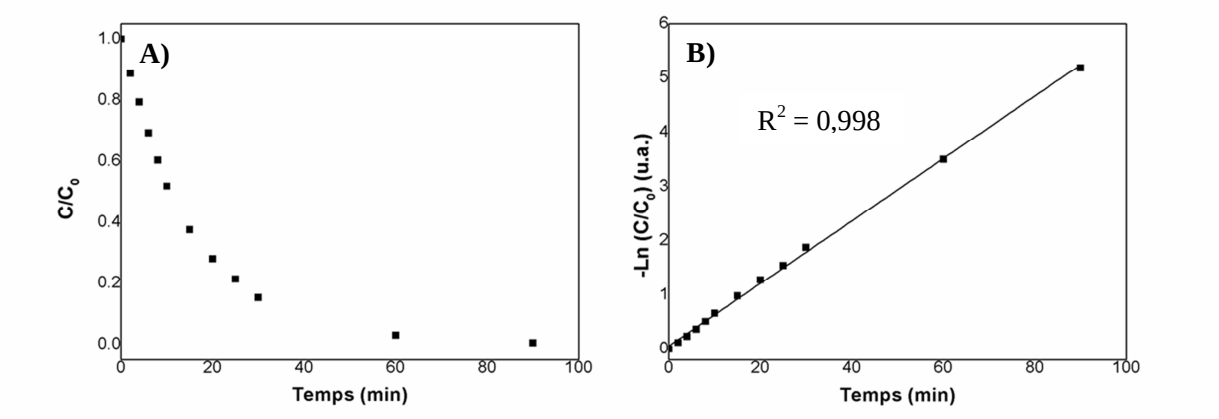


Figure 5.16 : A) Évolution de l'absorbance la rhodamine à 554 nm normalisée au cours du temps pour la dégradation de la rhodamine B par une opale inverse en dioxyde de titane B) Transformation de ces valeurs par l'opposé du logarithme népérien des absorbances mesuré, la pente de la droite donnant la valeur de la constante de vitesse de dégradation.

Tableau 5.4 : Valeurs des constantes de vitesse du P25, de l'opale inverse en dioxyde de titane et l'opale inverse déstructurée pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière UV.

Matériaux	k_{UV} (min^{-1})	$k_{visible}$ (min^{-1})	BGE (eV)	Taille des particules (nm)
P25 (3 mesures)	0,0232 (± 0,0024)	0,0037 (± 0,0009)	2,95 ± 0,15	21 (± 5)
Opale inverse en TiO_2 (3 mesures)	0,0614 (± 0,0046)	0,0027 (± 0,0007)	3,16 ± 0,16	30 (± 4)
Opale inverse déstructurée (3 mesures)	0,0285 (± 0,0038)	0,0024 (± 0,0005)	3,16 ± 0,16	30 (± 4)

L'opale inverse en dioxyde de titane (cavité sphérique de 200 nm et cristallinité de type anatase) présente une forte activité dans le domaine de l'UV avec une activité 2,6 fois supérieure à celle du P25. La comparaison est effectuée en faisant le ratio entre le k de l'opale inverse et celui du P25 dans les mêmes conditions. Ce résultat est cohérent avec les mesures effectuées dans la littérature [162] [8]. L'opale inverse déstructurée a été obtenue en utilisant une opale dont l'organisation microscopique présentait une importante distorsion qui a ensuite été broyée pour réduire encore la structure. L'utilisation de cette opale déstructurée permet de mettre en évidence l'importance de la structure opale inverse par rapport à la composition cristallographique du dioxyde de titane. L'absence de structure ne permet pas la

formation du « photon lent » et la différence d'activité entre les deux opales varie d'un facteur 2,15 en faveur du matériau bien structuré. La composition chimique et cristallographique ainsi que la taille des particules de dioxyde de titane des opales étant identiques, seule la structure du matériau peut expliquer cet accroissement d'activité. L'analyse BET des deux échantillons n'a pas montré de différence significative, la surface spécifique des échantillons reste faible par rapport au P25 (55 m^2/g), 19,5 m^2/g pour l'opale structurée et 17,8 m^2/g pour l'opale déstructurée. La faible variation de la surface spécifique fait qu'elle ne peut pas être retenue comme étant à la base de cette importante variation d'activité photocatalytique. La présence supposée du « photon lent » peut donc être responsable de la différence d'activité entre ces deux matériaux.

L'opale déstructurée présente une activité légèrement supérieure au Degussa P25 dans le domaine UV probablement liée à sa composition en pure anatase alors que le P25 contient 20 % de rutile.

L'activité plus importante du Degussa P25 par rapport aux opales inverses lors des tests sous lumière visible est due à l'utilisation d'une source lumineuse irradiant jusqu'à 400 nm. Le band gap électronique du P25 (2,95 eV = 420 nm) étant plus étroit que celui des opales inverses en pure anatase (3,16 eV = 390 nm), il est capable d'absorber une gamme d'énergie lumineuse un peu plus large et de présenter une activité lors des tests sous lampes visibles.

L'opale inverse structurée en dioxyde de titane et le P25 ont été testés sous lumière bleue et verte pour servir de référence aux mesures effectuées sur les opales inverses dopées. Les activités attendues devaient être quasiment nulles du fait de l'absence de capacité à absorber de l'énergie lumineuse de faible énergie (< 3,2 eV) par le dioxyde de titane pur. Les résultats obtenus sont similaires aux résultats théoriques avec une activité mesurée équivalente à celles des tests blancs effectués en absence de photocatalyseurs. Dans ce cas-ci, le P25 présente une faible activité sous les lampes bleues pour la dégradation du bleu de méthylène, probablement lié à l'absorption des photons d'énergie se situant vers 440 nm. Aucune différence significative n'est observée entre le blanc et l'opale inverse en dioxyde de titane sous les mêmes lampes, l'anatase composant le matériau n'étant pas capable d'absorber cette énergie. Lors des tests sous lampes vertes pour la dégradation du bleu de méthylène, aucune activité n'a été détectée peu importe le matériau utilisé. Deux conclusions peuvent être tirées de ce résultat, la première est que l'énergie émise par les lampes vertes est plus faible que l'énergie du band gap électronique de nos matériaux et la seconde est qu'il n'y a pas de phénomène de photosensibilisation du matériau grâce au colorant. Ce deuxième résultat est important car cela permet de supposer que les mesures effectuées par la suite ne présenteront pas ce phénomène et ne seront pas faussées par la présence du colorant. L'ensemble de ces mesures est présenté sur la Figure 5.17.

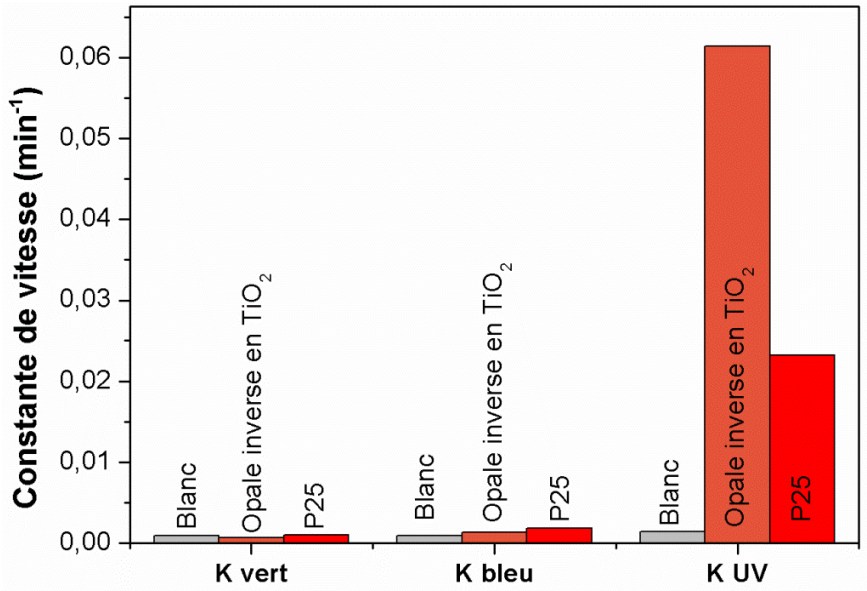


Figure 5.17 : Comparaison des constantes de vitesse du blanc, de l'opale inverse en dioxyde de titane et du P25 pour l'irradiation sous lumière verte, bleue et ultraviolette.

5.1.7.1 Test de cyclabilité

Afin de vérifier l'efficacité photocatalytiques des opales inverses au cours du temps, elles ont subi 12 cycles de photocatalyse l'un à la suite de l'autre. L'opale inverse, sous forme de poudre, a été récupérée par centrifugation à 1 000 rpm après chaque cycle, lavé à l'eau distillée puis a été redispersée dans une solution de colorant pour un nouveau cycle. Les constantes de vitesse, calculées à partir des courbes de dégradation, sont reprises dans la Figure 5.18.

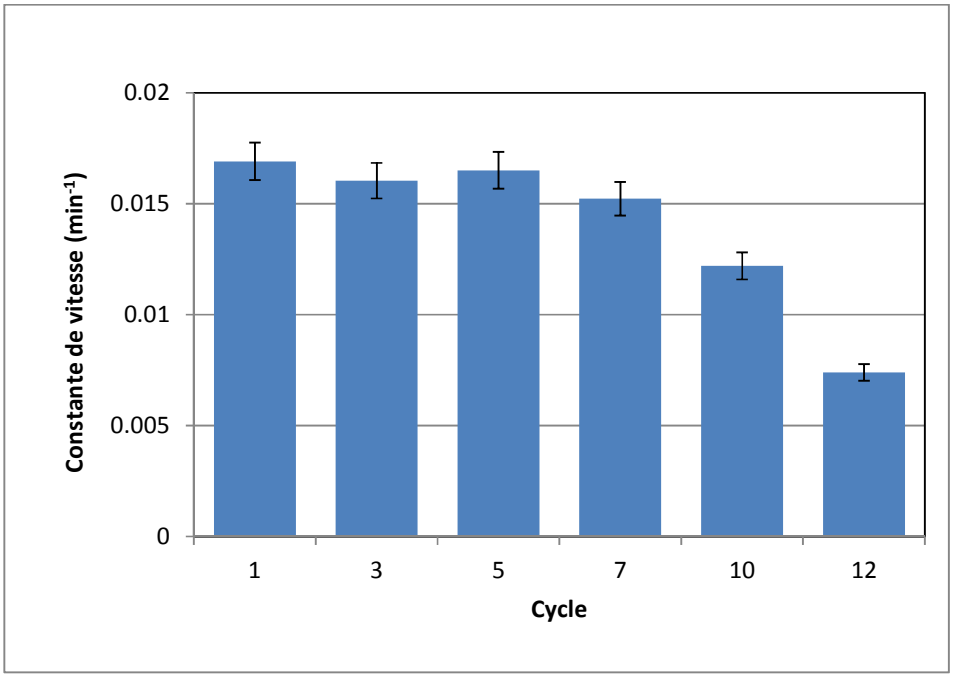


Figure 5.18 : Évolution de la constante de vitesse en fonction du nombre de cycle d'utilisation.

La valeur de la constante de vitesse ne varie quasiment pas sur les cinq premiers cycles, indiquant une bonne stabilité du catalyseur au fil des cycles d'utilisation. À partir du septième cycle, on observe une dégradation progressive de la constante de vitesse. Cette réduction est due à la perte progressive de l'organisation de l'opale inverse dispersée. La destruction de la structure ne permet plus d'exploiter le phénomène de « photon lent ». Dès lors, la constante de vitesse se réduit jusqu'à atteindre la valeur mesurée pour les opales inverses déstructurées. De plus, la rupture de l'opale inverse entraîne la libération de nanoparticules de dioxyde de titane qui reste en suspension lors de la centrifugation. La quantité de matière diminue au cours des cycles de test. Les opales inverses présentent donc la capacité à être réutilisé ce qui est important pour les applications futures dans la dégradation des COV.

5.1.8 Conclusion

La synthèse d'une opale inverse en dioxyde de titane a été réalisée. Elle présente des caractéristiques similaires à celles rencontrées dans la littérature. La phase cristalline est de l'anatase, comme l'ont prouvé les analyses DRX et Raman, présentant un band gap électronique de 3,2 eV. La dispersion des éléments au sein de la structure est homogène. La structure du cristal photonique est de qualité et possède deux tailles de pores correspondant aux connexions intersphères et aux sphères vides elles-mêmes. Le choix du moule opalin permet de modifier la bande interdite photonique de la structure et permet ainsi de sélectionner les longueurs d'onde réfléchies par le matériau. La structure présente des défauts (fractures, billes manquantes) qui déplacent légèrement la bande interdite photonique vers de plus courtes longueurs d'onde dû à l'augmentation de l'impact de l'indice de réfraction de l'air dans l'indice de réfraction effectif de la structure.

Les opales en dioxyde de titane présentent une très bonne activité dans le domaine UV, jusqu'à 2,6 fois supérieure à celle du photocatalyseur commercial Degussa P25 dans nos meilleures conditions. Cette activité est essentiellement due à la structure des opales et est probablement liée à la formation du phénomène de « photon lent » dans l'opale inverse ce qui n'a pas pu être mis en évidence suite à des difficultés techniques au niveau des tests photocatalytiques. La qualité des opales est un facteur important car la déstructuration par broyage entraine une réduction d'activité importante lors des tests de cyclabilité.

Chapitre 6

Opale inverse à base de dioxyde de titane dopée aux ions métalliques

Les opales inverses présentées dans ce chapitre seront dopées aux ions métalliques. Le choix des ions dopants sera discuté et leurs caractéristiques seront détaillées.

Les matériaux obtenus seront caractérisés au niveau de leur cristallinité, de la qualité de leur structure, de leurs propriétés optiques et de leur composition chimique. Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour les opales inverses en dioxyde de titane.

Les opales inverses dopées aux ions subiront aussi des tests photocatalytiques pour la dégradation de la rhodamine sous lumière UV et visible, ainsi que sous lumière bleu pour la dégradation de bleu de méthylène. Les activités seront explicitées en fonction des propriétés physico-chimiques des opales inverses.

Les matériaux à base de dioxyde de titane pur présentent une activité photocatalytique limitée au domaine UV du spectre lumineux. Afin d'améliorer les propriétés d'absorption de la lumière, les scientifiques se sont tournés vers le dopage des structures pour réduire le band gap électronique.

6.1 Choix des ions

Au vu de la large quantité d'ions métalliques disponibles pour doper la structure, une sélection de quatre éléments a été effectuée, afin de substituer le titane dans la maille cristalline de type anatase : le vanadium, le niobium, le hafnium et le tantale. La réflexion qui a guidé le choix de ces ions en particulier est basée sur leurs propriétés assez proches de celle du titane. En effet tous ces éléments sont des métaux de transition provenant des familles IVb et Vb du tableau périodique, ils présentent un rayon ionique relativement proche de celui du titane avec la possibilité de former 6 liaisons de coordination. Ils possèdent tous un étage d'oxydation IV^{4+} identique à celui du titane dans l'anatase. Finalement, la disponibilité des alkoxydes utilisés en tant que précurseurs a aussi influencé le choix de ses éléments.

Le vanadium a été largement étudié dans le cadre du dopage pour des applications photocatalytiques [9]. Le vanadium est actif car il est capable de s'oxyder et de se réduire facilement une fois incorporé dans le dioxyde de titane. Il est ainsi capable de capter les électrons ($V^{4+} + e^- \rightarrow V^{3+}$) et les trous ($V^{4+} + h^+ \rightarrow V^{5+}$) et d'augmenter ainsi la durée de vie des excitons. Si la quantité de V^{4+} est trop importante, la proximité des espèces réduites et oxydées va donner lieu à une rapide recombinaison des excitons. De plus, la présence des espèces V^{5+} favorise l'adsorption des molécules en surface. Des études ont aussi montré que la quantité idéale pour le dopage se situe vers 0,5 Mol. % [10]. Malgré des nombreuses recherches portant sur le TiO_2 dopé aux ions vanadium, l'effet du dopage au vanadium sur les propriétés photoniques des opales inverses à base de TiO_2 est très peu étudié.

Le matériau dopé au niobium a été initialement utilisé pour accroître les capacités des cellules solaires à base de colorants (Dye Sensitizied Solar Cells/DSSC) grâce à l'introduction d'électrons supplémentaires dans l'orbital 3d du titane [11] [12]. Dans le cas de la photocatalyse, le niobium permet de réduire le band gap électronique permettant un déplacement dans le domaine visible [13]. Malheureusement, l'incorporation du niobium peut aussi former des sites de recombinaisons des paires électrons-trous suite à l'excès d'électron dans le matériau [14].

Le tantale fait l'objet d'études récentes dans le domaine du dopage à cause de sa similarité avec le niobium, en particulier dans le cadre de la conversion de l'énergie solaire [15] [16] [17]. Comme dans le cas du niobium, le tantale est capable de réduire le band gap électronique en formant des niveaux d'énergie intermédiaires qui sont capables de séparer les charges formées lors de l'irradiation lumineuse [18].

Le hafnium est un élément peu étudié dans le cadre du dopage du dioxyde de titane, une seule étude théorique, effectué par Lezhong et ses collaborateurs, semble montrer une réduction du band gap électronique lors de l'incorporation de hafnium au sein de la maille cristalline d'anatase [19]. Cette première étude et l'absence de connaissance concernant le dopage au hafnium nous ont conduits à l'étude de cet élément. Le Tableau 6.1 reprend les principales propriétés intéressantes des ions dopants comparés au titane.

Tableau 6.1 : Propriétés des éléments dopants sélectionnés pour la synthèse des opales inverses en dioxyde de titane.

Élement	Titane	Vanadium	Niobium	Hafnium	Tantale
Configuration électronique	[Ar] $3d^2$ $4s^2$	[Ar] $3d^3$ $4s^2$	[Kr] $4d^4$ $5s^1$	[Xe] $4f^{14}$ $5d^2$ $6s^2$	[Xe] $4f^{14}$ $5d^3$ $6s^2$
Électronégativité de Pauling	1,54	1,63	1,6	1,3	1,5
Étages d'oxydation existants	+2, +3, +4	+2, +3, +4, +5	+3, +4, +5	+4	+3, +4, +5
Rayon de cristal (E^{Ox} = +4) (pm)	74,5	72	82	85	82
Rayon ionique effectif (E^{Ox} = +4) (pm)	60,5	58	68	71	68

6.2 Résultats

6.2.1 Observation des propriétés optiques par microscopie optique et spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse

Pour vérifier la qualité des structures obtenues et déterminer l'impact du dopage de la structure sur l'iridescence des opales inverses, les matériaux ont été analysés par microscopie optique. Lors de la préparation des opales inverses en dioxyde de titane, l'impact de la taille des sphères creuses sur la couleur réfléchie par la structure a été mis en évidence. Pour éviter la confusion entre l'impact des sphères constituant le matériau et le dopage, le même moule opalin a été utilisée pour tous les échantillons caractérisés. La même iridescence est observée sur les différents échantillons peu importe l'ion dopant incorporé dans la structure. Une coloration oscillant entre le jaune et le brun est observée dans le cas des différents dopages au vanadium. Selon la littérature, l'incorporation du vanadium réduit le band gap électronique en formant des niveaux intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction du dioxyde de titane et entraine la coloration du matériau [20]. Dans le cas de l'échantillon dopé au vanadium présenté à la Figure 6.1, l'iridescence observée est de couleur jaune-orangé, les billes devraient posséder un diamètre de 265 nm lorsqu'on applique la loi de Bragg modifiée. Le matériau en lui-même présente une coloration jaunâtre due au dopage du dioxyde de titane par le vanadium contrairement aux particules blanches du dioxyde de titane pur.

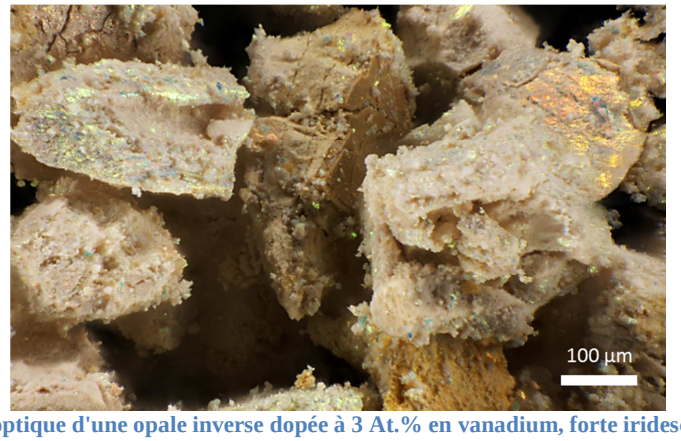


Figure 6.1 : Microscopie optique d'une opale inverse dopée à 3 At.% en vanadium, forte iridescence jaune-orangé, taille de sphère de 265 nm de diamètre.

Pour les autres échantillons présentés sur la Figure 6.2, la couleur réfléchie par les matériaux est jaune-verte. Cette couleur (jaune pour l'angle le plus faible) indique que les longueurs d'onde réfléchies par la bande interdite photonique doivent se situer autour de 580 nm. En appliquant la loi de Bragg modifiée à cette valeur estimée macroscopiquement, une valeur approximée de la taille des sphères peut être obtenue. La valeur d'indice de réfraction utilisée est celle du dioxyde de titane pur (anatase) Cette

taille vaudrait 250 nm. Les échantillons présentent de grandes zones d'iridescence indiquant une très bonne organisation des billes de polystyrène lors de l'assemblage de la structure ainsi que des opales inverses obtenues. Quelques zones ne sont pas iridescentes et sont par conséquent peu organisées principalement dû à la désorganisation locale du moule. À l'exception des opales inverses dopées au vanadium, l'incorporation de l'ion dopant ne semble pas avoir d'impact sur la formation de l'opale inverse et sur sa réponse optique.

Le niobium, le hafnium et le tantale n'entrainent pas de changement dans la coloration du matériau par rapport aux opales en pur dioxyde de titane. Cela est probablement dû à la faible réduction du band gap électronique. Pour confirmer cela, une analyse par réflectance diffuse a été effectuée sur les différents échantillons et est présentée par la suite.

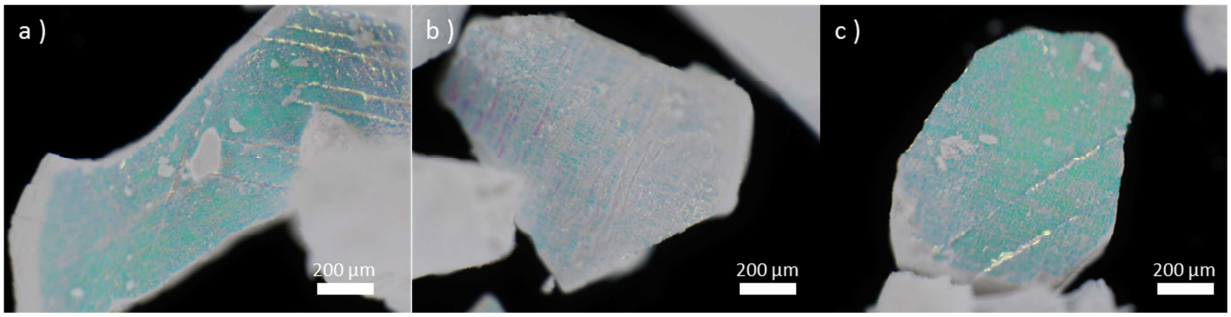


Figure 6.2 : Microscopie optique des trois opales inverses en dioxyde de titane de taille de sphère de 250 nm et présentant une iridescence jaune-verte dopées à 3 At.% en a) niobium b) tantale et c) hafnium.

Les différentes opales inverses ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse pour déterminer le band gap électronique et leur capacité d'absorption lumineuse. Les spectres des échantillons broyés ont été mesurés desquels l'absorbance a été déduite. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 6.3. Macroscopiquement, les opales dopées au niobium, au tantale et au hafnium présentent une couleur blanche tandis que les opales inverses dopées au vanadium présentent une couleur jaune (Figure 6.3B). Les échantillons dopés à 1 et 3 At.% au tantale, au niobium et au hafnium possèdent une absorption inférieure à 400 nm, donc toujours dans la partie UV du spectre électromagnétique. Une importante variation de l'absorption est observée dans le cas du 5 At.% en hafnium, avec un déplacement vers le visible d'environ 40 nm.

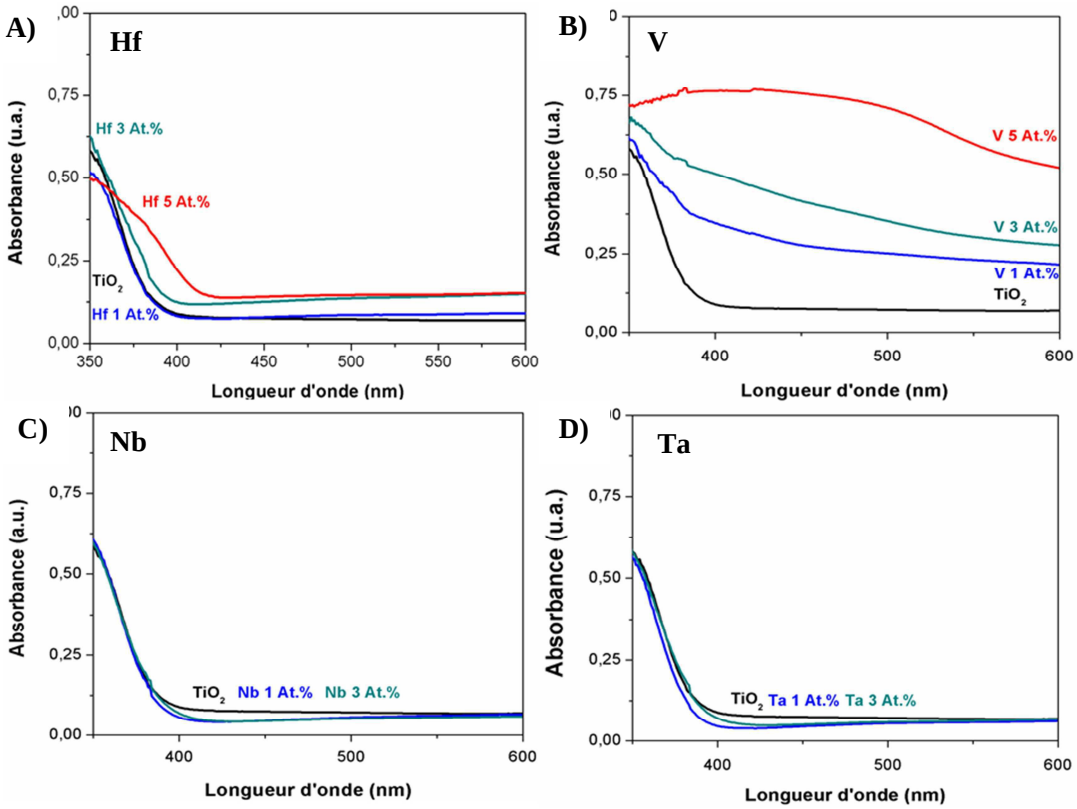


Figure 6.3 : Mesure d'absorbance pour le dioxyde de titane pour les opales inverses dopées A) 1, 3 et 5 At.% en hafnium B) 1, 3 et 5 At.% en vanadium C) 1 et 3 At.% en niobium D) 1 et 3 At.% en tantale.

À partir des mesures de réflectance diffuse, il est possible de calculer le band gap électronique en utilisant la formule de Kubelka-Munk $K = \frac{(1-R)^2}{2R}$ où R est la réflectance mesurée et K est la réflectance calculée. Le band gap électronique est obtenu en extrapolant la tangente à la pente de la réflectance calculée jusqu'à ce qu'elle intercepte l'axe des X. La valeur sur l'axe des abscisses, l'énergie en eV, indique une valeur approximée du band gap électronique.

Cette méthode montre quelques limitations d'application: le matériau doit absorber moins de 50 % de l'énergie incidente, ce qui fait que la valeur pour les échantillons dopés avec 3 et 5 At.% en vanadium, qui absorbent respectivement 60 et 80 % de l'énergie incidente, n'a pas pu être déterminée.

Tableau 6.2 : Énergies du band gap électronique (eV) pour les opales inverses dopées et non dopées, calculés grâce à la méthode de Kubelka-Munk[43] (nd = non déterminé).

Matériau		Énergie du band gap électronique (eV)
IO TiO_2 non dopé		3,16 (± 0,08)
Degussa P25		2,94 (± 0,07)
Dopage au Hf	1 At.%	3,16 (± 0,08)
	3 At.%	3,11 (± 0,08)
	5 At.%	2,82 (± 0,07)
Dopage au V	1 At.%	3,21 (± 0,09)
	3 At.%	nd
	5 At.%	nd
Dopage au Nb	1 At.%	3,17 (± 0,08)
	3 At.%	3,13 (± 0,08)
Dopage au Ta	1 At.%	3,18 (± 0,08)
	3 At.%	3,15(± 0,08)

Les énergies du band gap électronique, calculés à partir de la méthode Kubelka-Munk, sont reprises dans le Tableau 6.2. Pour le Degussa P25, la combinaison des deux phases cristallines, anatase et rutile, a pour effet de créer une hétérojonction entre les 2 matériaux et de réduire le band gap. De plus, le rutile possède un band gap plus faible que l'anatase. L'énergie du band gap électronique mesurée varie peu lors de l'incorporation de l'ion dopant, à l'exception du vanadium et du dopage à 5 At.% en hafnium. La réduction du band gap électronique est de 0,34 eV pour le dopage à 5 At.% de hafnium par rapport à l'opale inverse en pur dioxyde de titane. Elle est probablement due à un élargissement de la bande de conduction par l'hybridation des orbitales Ti_{3d} et Hf_{5d} et une descente du minimum de la bande de conduction [19]. Si le décalage du minimum de la bande de conduction par rapport à l'évolution de la valeur maximale de la bande de valence est plus important, une réduction de la largeur du band gap électronique est observée. Dans le cas du tantale et du niobium, il y aussi une hybridation entre le Ti_{3d} et le Ta_{5d}/Nb_{4d}, mais cette interaction n'affecte pas fortement le band gap électronique du matériau car les niveaux énergétiques du Ti_{3d} et du Nb_{4d}/Ta_{5d} sont très proches, plus proches que celle du Hf_{5d} [21]. Dans les autres cas, les changements sur la bande de valence et de conduction ne sont pas assez importants pour modifier le band gap. Dans les cas du dopage au vanadium, des états localisés situé à 2,7 eV issus de l'interaction entre les V_{3d} et les O_{2p} se forment et permettent la réduction du band gap électronique [188]

[189]. La forte absorption lumineuse empêche malheureusement de confirmer ces résultats par la méthode de Kubelka-Munk.

6.2.2 Analyse de la structure microscopique, observation par microscopie électronique

Afin de confirmer l'organisation supposée suite à l'observation par microscopie optique, les opales inverses synthétisées sont analysées par microscopie électronique à balayage. La Figure 6.4 présente des opales inverses avec des tailles de sphère similaires allant de 260 à 285 nm. Comme supposé après l'analyse optique, l'incorporation des ions dopants lors de la synthèse n'influence pas la qualité de la structure opaline. Les mêmes conclusions à propos de la qualité, de la présence des défauts et de la contraction du réseau peuvent être tirées des analyses MEB. Les opales inverses présentent à nouveau des zones de contact entre les sphères d'environ 100 nm. Des tests ont été effectués sur différentes sources de billes avec des dopages variables en vanadium, niobium, tantale et hafnium. Toutes les structures obtenues présentaient une grande qualité (peu de défauts, taille des billes assez homogène) et une bonne organisation. Deux exceptions sont à noter, 5 At. % en niobium et en tantale déjà citées précédemment où l'infiltration se limite à une ou deux couches en surface et forme une croute solide en surface de l'échantillon probablement à cause de la haute viscosité du sol.

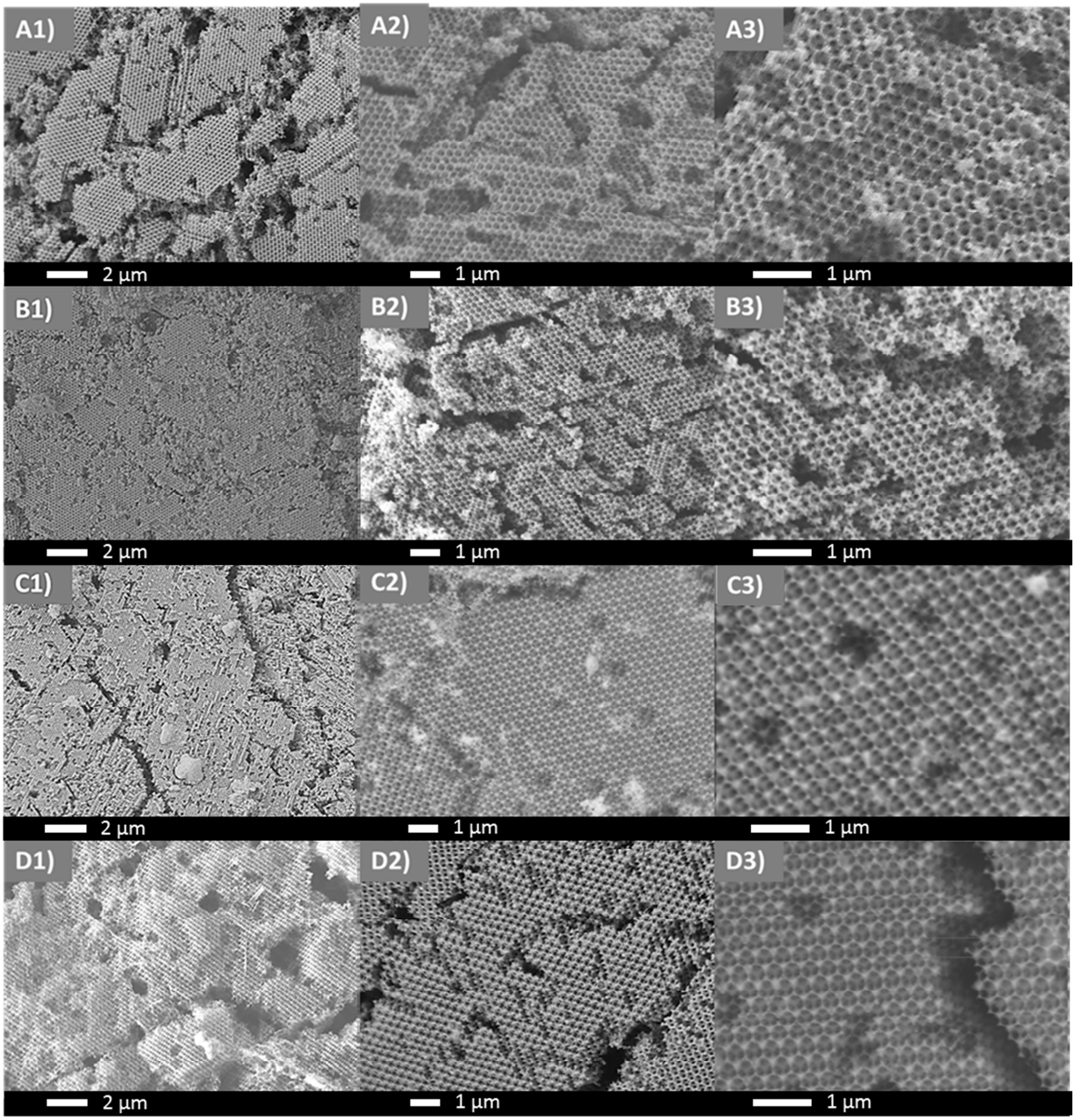


Figure 6.4 : Micrographies MEB d'opale inverse dopées à 3 At.% A) en vanadium B) en tantale C) en niobium D) en hafnium. Grossissement 1) 5 000 X 2) 10 000 X et 3) 20 000 X.

Si l'organisation à l'échelle micrométrique est préservée, la structure des cristallites peut subir des variations lors de l'incorporation des ions dans la structure. Afin de vérifier la taille des nanoparticules de dioxyde de titane, des analyses par microscopie électronique en transmission et par diffraction de rayons X ont été effectuées. L'analyse par microscopie électronique en transmission montre une bonne organisation des différents échantillons dopés (Figure 6.5). La taille des différentes cristallites a été mesurée et sera par la suite comparée à la taille calculée à partir des mesures DRX et de l'équation de Scherrer. Le diamètre apparent des sphères peut aussi être mesuré grâce à cette méthode. Par exemple, la taille moyenne des sphères dans les opales inverses pour l'échantillon dopé à 3 At.% en niobium est de 300 nm et pour celui dopé à 3 At.% en tantale est de 315 nm. Les parois pour les différents échantillons sont d'environ 50 nm, allant ainsi de 45 à 60 nm en fonction des zones analysées.

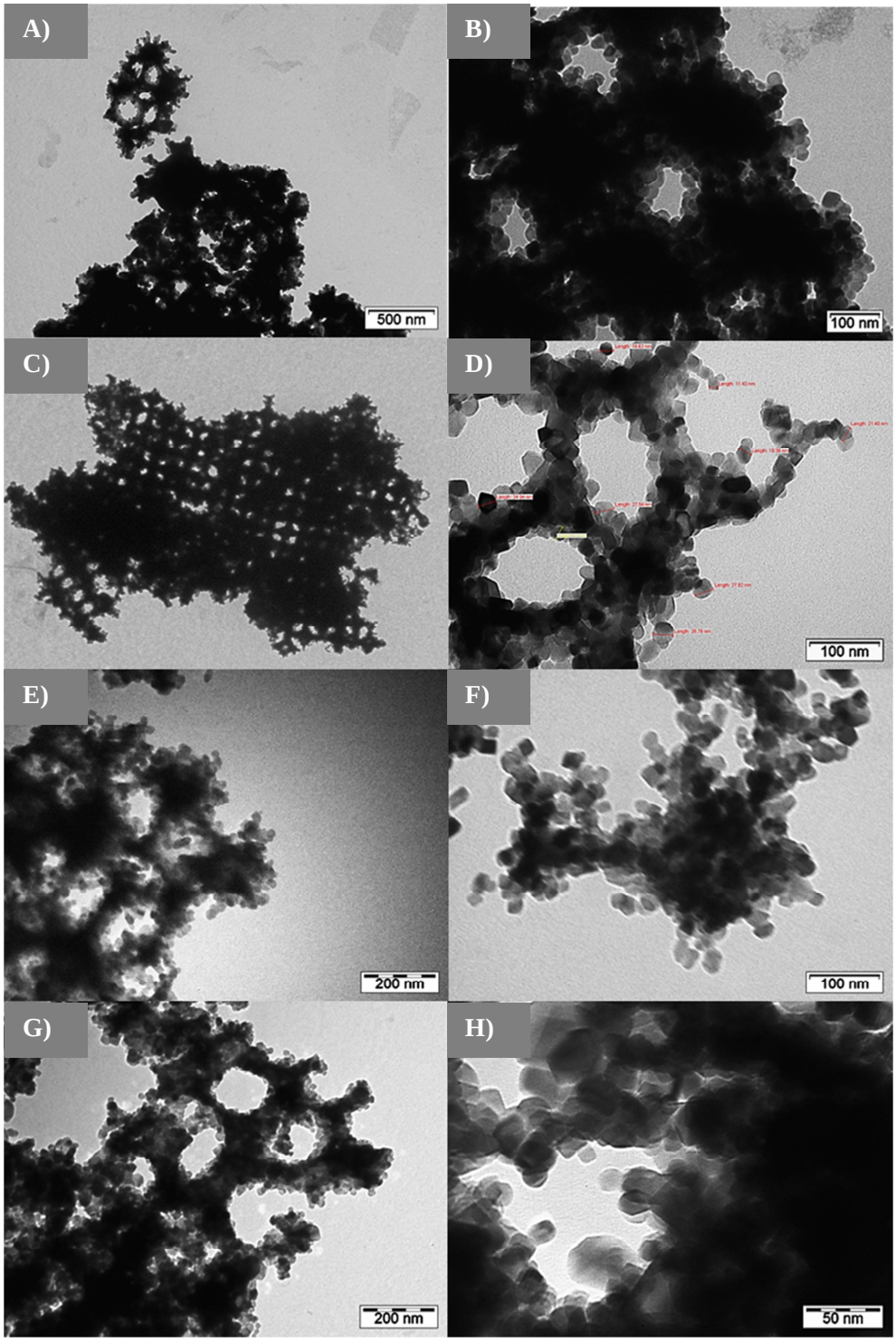


Figure 6.5 : Micrographies MET des opales inverses en dioxyde de titane dopé à 3 At.% A,B) en vanadium C,D) en niobium E,F) en hafnium et G,H) en tantale.

Le dopage aux ions métalliques va influencer la taille des cristallites la réduisant (de 30 nm pour celle en pur dioxyde de titane à 12 (V 3At. %) à 25 nm (Ta et Hf 1 At. %) pour les échantillons dopés) en déstabilisant la structure cristalline. L'incorporation des ions modifiera la stabilité de la maille cristalline de deux manières. La première est liée à l'incorporation d'élément de plus petite ou de plus grande taille au sein de la maille [22]. Cette incorporation peut modifier les paramètres de maille de l'anatase. La seconde déstabilisation est due aux perturbations induites par l'incorporation d'ions possédant des étages d'oxydation différents des éléments initiaux [23]. La neutralité de la maille devant être maintenue, il va y avoir des modifications dans la maille avec des changements d'étage d'oxydation pour contrebalancer la charge supplémentaire.

À partir des observations effectuées en MET, la taille des cristallites a été mesurée. Une trentaine de particules au minimum ont été mesurées et la taille moyenne a été déterminée à partir de ces mesures. Dans le cas du dopage à 3 At.% en tantale, la taille moyenne des cristallites est d'environ 19 nm ± 5 nm Pour le dopage à 3 At.% en hafnium, les particules ont une taille moyenne de 21 nm ± 6 nm. Dans le cas du dopage au niobium à 3 At. %, la taille moyenne est de 18 nm ± 6 nm. Celle du 3 At.% en vanadium est de 15 nm ± 4 nm. La structure globale de l'opale ne semble pas subir de variations suite à cette réduction de taille.

6.2.3 Détermination de la phase cristalline et de la taille des cristallites

Vu que la structure opaline est conservée lors du dopage, la question de la cristallinité devient importante et la diffraction des rayons X peut y répondre. La Figure 6.6 reprend les diffractogrammes obtenus pour les opales inverses dopées aux ions métalliques. L'analyse des différents échantillons permet d'observer un maintien de l'anatase comme phase cristalline principale. Les pics de diffraction principaux de l'anatase, la phase d'intérêt pour la photocatalyse, ont été assignés : 25 °- (101), 38 °- (004), 48 °- (200), 54 °- (105), 56 °- (211). Des traces de sels de sulfates, vers 30 °, sont observées sur chaque échantillon car le lavage n'a pas été effectué avant la mesure par diffraction de rayons X.

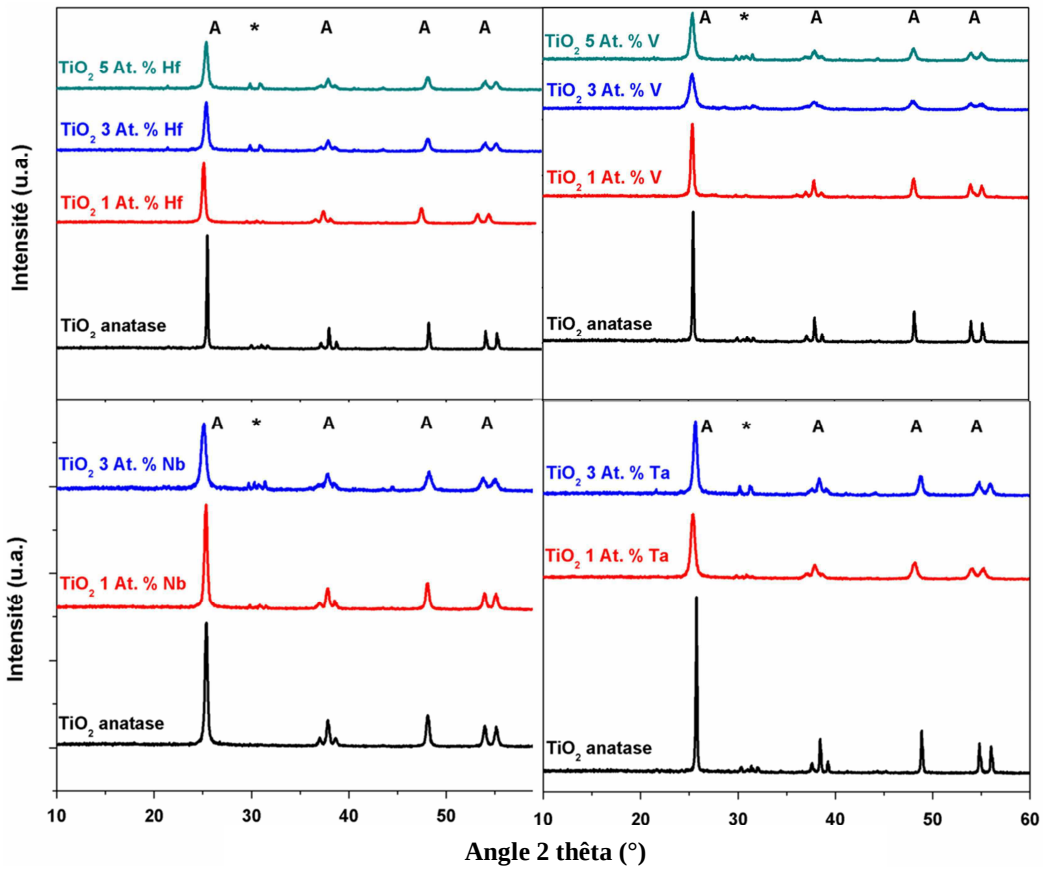


Figure 6.6 : Diffractogrammes des différentes opales inverses sous forme de poudre en dioxyde de titane dopées aux ions métalliques (hafnium, vanadium, niobium et tantale) A - anatase, * - reste de sulfate.

Suite au dopage, les pics de diffraction principaux de l'anatase sont observés pour tous les échantillons. Le vanadium est un ion présentant un rayon ionique plus petit que celui du titane et le hafnium, le niobium et le tantale possèdent des rayons ioniques plus grands. Dans les quatre cas, l'ion présente une coordination capable de substituer le titane dans la maille initiale du titane. Dans tous les cas, aucun déplacement significatif des pics de diffraction n'est observé qui serait une indication de la perturbation de la maille cristalline. L'incorporation de niobium, de tantale et de hafnium, devrait en théorie augmenter la taille de la maille cristalline car les liaisons entre ces éléments et l'oxygène sont plus longues. L'analyse permet de mettre en évidence la formation de l'anatase pour tous les dopages en raison du faible taux de dopage. Il est probable qu'il existe une faible quantité de phase amorphe qui n'a pas été détectée lors de cette analyse ce qui peut influencer l'activité photocatalytique des échantillons. Afin de déterminer la taille des nanocristallites, l'équation de Sherrer a été appliqué sur le pic de diffraction le plus intense et les tailles obtenues sont référencées dans le Tableau 6.3. Le dopage entraîne

progressivement une réduction de la taille des particules entre 1 et 3 At.% et cela pour tous les éléments dopants. Une augmentation de la taille des cristallites est cependant observée lors du dopage à 5 At.% pour le vanadium et le hafnium, peut-être due à une stabilisation de la maille cristalline lorsque le dopage atteint un niveau important avec la formation de liaison entre les ions dopants.

Dans le cas du niobium et du tantale, l'incorporation de l'élément entraîne des modifications avec soit la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} pour compenser la charge supplémentaire, soit la lacune d'un site Ti^{4+} pour chaque groupe de 4 atomes introduits. De plus, l'incorporation de ces éléments a pour effet de réduire la taille des cristallites, ce qui a déjà été mis en évidence pour le dopage au niobium [24]. Cette réduction peut être due à la formation de plus de sites de nucléation [25].

Tableau 6.3 : Comparaison de la taille des cristallites des différentes échantillons mesurée par DRX et par MET.

Matériaux	Taille des cristallites (nm) ± 3 nm Équation de Scherrer	Taille moyenne des cristallites (nm) MET
TiO_2 non dopé	30	30 ± 4
Degussa P25	20	21 ± 3
Dopage au Hf 1 At.%	25	23 ± 3
Dopage au Hf 3 At.%	19	20 ± 2
Dopage au Hf 5 At.%	27	nd
Dopage au V 1 At.%	24	25 ± 2
Dopage au V 3 At.%	12	15 ± 2
Dopage au V 5 At.%	17	nd
Dopage au Nb 1 At.%	23	21 ± 3
Dopage au Nb 3 At.%	14	18 ± 3
Dopage au Ta 1 At.%	25	24 ± 3
Dopage au Ta 3 At.%	17	19 ± 4

La comparaison des résultats obtenus par DRX et par MET montre une très bonne corrélation en ce qui concerne la taille moyenne des cristallites. Dans le cas de la DRX, la taille obtenue est la taille moyenne des particules sur l'ensemble de l'échantillon. L'équation de Sherrer donne accès à une seule valeur est obtenue et n'est donc pas représentative de la distribution de la taille des particules au sein de l'échantillon.

Pour confirmer la formation d'anatase dans les échantillons, des analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées. Ces mesures ont permis de mettre en évidence la présence de la seule phase cristalline anatase, dans les opales inverses en dioxyde de titane ainsi que dans les opales inverses dopées aux ions métalliques. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 6.7.

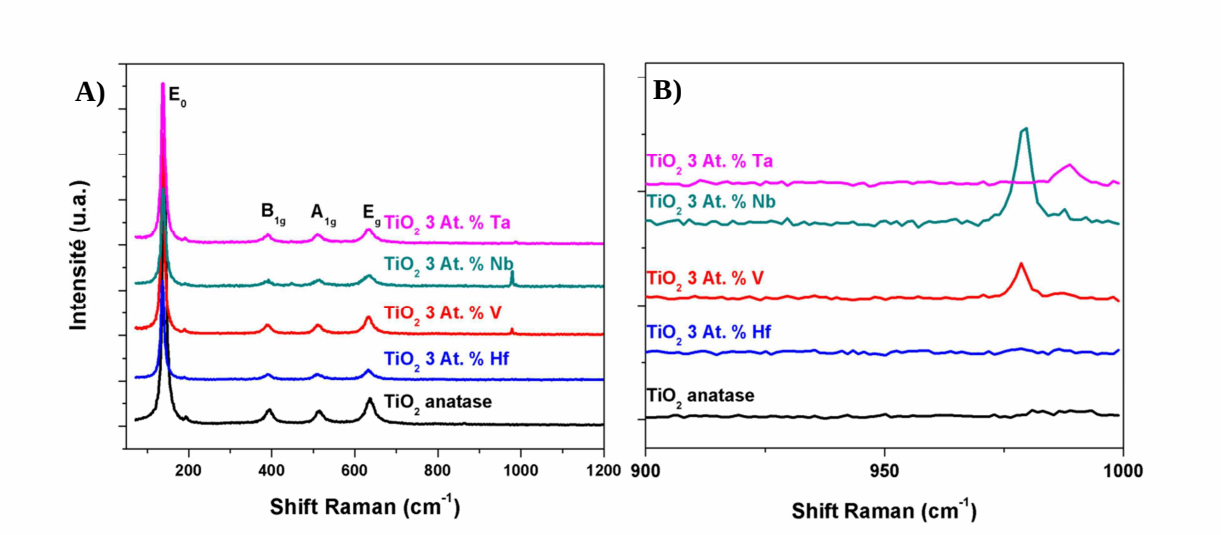


Figure 6.7 : Spectre Raman des opales inverses dopées aux ions métalliques à 3 At. % A) entièreté du spectre B) zoom sur la 900 -1 000 cm^{-1}.

Les quatre excitations spécifiques de l'anatase sont observées pour tous les échantillons (E_0 141 cm^{-1} , B_{1g} 389 cm^{-1}, A_{1g} 509 cm^{-1}, E_g 638 cm^{-1}). De plus, les échantillons dopés à 3 At.% en vanadium, 3 At.% en niobium et 3 At.% en tantale montrent un pic supplémentaire autour de 980 cm^{-1} qui pourrait indiquer la formation d'une double liaison métal-oxygène à la surface de l'échantillon [26]. Cette nouvelle liaison serait due à la présence de M^{5+} à la surface des échantillons à base de vanadium, niobium et tantale. La formation de cette double liaison pourrait être très utile dans le cadre de la photocatalyse en permettant une meilleure séparation des charges formées lors de l'excitation comme Klosek l'a observé dans le cas du vanadium [27]. Cette conclusion pourrait être étendue pour le niobium et le tantale. Le processus de séparation supposé fonctionnerait comme suit :

$$V^{5+} = O^{2-} \xrightarrow{h\nu} (V^{4+} - O^{-})^{\bullet}$$

L'exciton ainsi généré et séparé sur le vanadium et l'oxygène, pourrait ensuite être transféré au travers du matériau et permettrait l'oxydation des espèces organiques.

6.2.4 Détermination de la composition chimique par spectrométrie photoélectronique X et analyse dispersive en énergie X

Des mesures par XPS et par analyse EDX ont été effectuées pour quantifier le taux d'ions dopants en surface et au cœur du matériau. L'analyse XPS va permettre de déterminer à la fois la quantité d'ions dopants en surface (réponse provenant des dix premiers nanomètres de l'échantillon) mais aussi leur étage d'oxydation. Pour rappel, dans le cas du dioxyde de titane, on observe sur le spectre de l'oxygène trois pics : un à 529,7 eV est relatif à la liaison entre l'oxygène et le titane, le deuxième à 531,3 eV, correspond à des liaisons hydroxyles O-H et finalement celui à 533,2 eV est lié à l'O_2 adsorbé à la surface du matériau. Le spectre du titane présente un doublet avec un pic à 458,5 eV et un autre à 464,2 eV, caractéristiques de l'étage d'oxydation IV^+ du titane [7].

Le dopage amènera la détection de nouveaux éléments au sein de l'échantillon. L'analyse permettra de déterminer l'étage d'oxydation des éléments au sein du dioxyde de titane. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons dopés à 3 At. % pour pouvoir comparer l'effet des différents éléments entre eux. Dans les quatre cas, le spectre du titane pour l'opale dopée ne montre pas de variation avec celui du dioxyde de titane pur, l'environnement chimique et les liaisons directes du titane ne changeant quasiment pas. La différence d'environnement pour le titane n'étant pas assez importante, aucune variation n'est détectée lors de la mesure par XPS. La littérature indique que des dopages de 10 % [29] sont nécessaires pour observer la formation d'un faible pic, indiquant la variation de l'environnement chimique du titane.

Le vanadium présente un seul pic à 516,8 eV, qui est une combinaison des composantes du V^{4+} (516,2 eV) et du V^{5+} (516,9 eV) qui sont probablement insérés dans la maille cristalline et à la surface de la cristallite [28] (Figure 6.8). La détection du V^{5+}, présumée suite à l'analyse Raman, permet de supposer la présence de liaisons V=O en surface des échantillons. Le spectre de l'oxygène présente trois composantes. La première composante à 529,7 eV est spécifique aux liaisons Ti-O-Ti et Ti-O-V. La deuxième (531,3 eV) et la troisième (533,2 eV) composants présentent une intensité assez faible, elles sont spécifiques au Ti-O-H et aux O_2 adsorbés en surface. La présence du V^{5+} est probablement la raison de la réduction de ces pics. Ce vanadium, situé principalement en surface et présentant déjà une double liaison avec l'oxygène, ne peut pas adsorber l'O_2 atmosphérique.

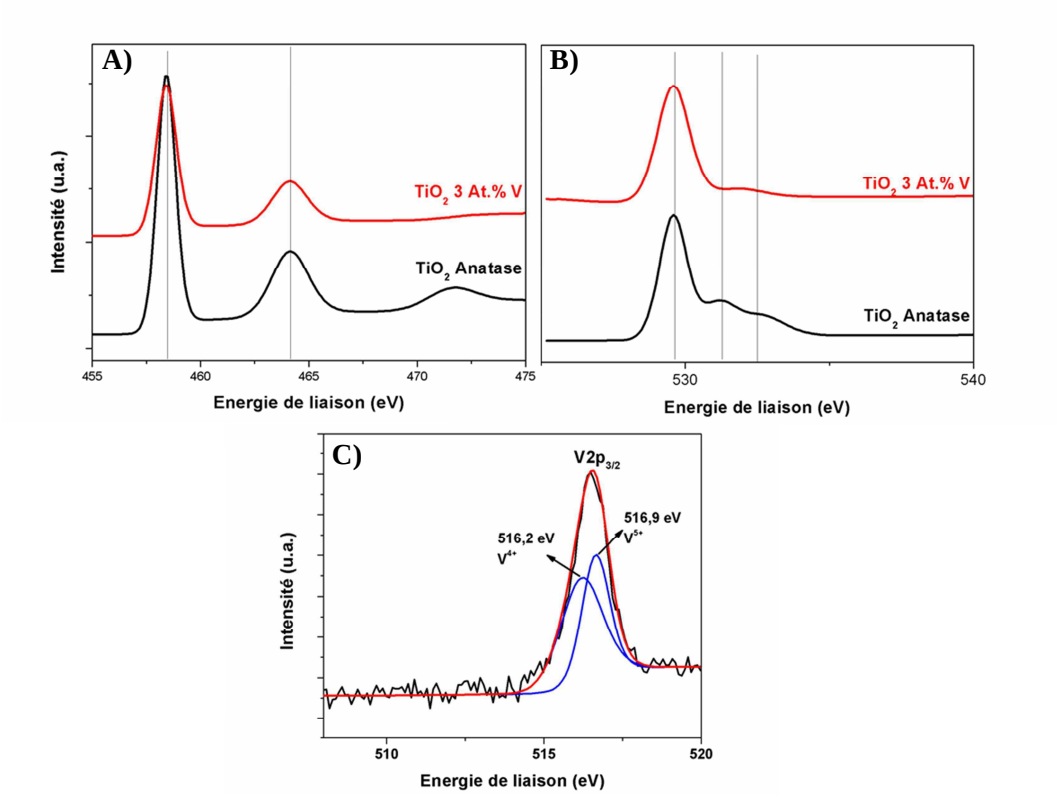


Figure 6.8 : Spectres XPS d'une opale inverse dopée à 3 At.% en vanadium, spectre A) du Ti, B) de l'O et C) du V.

L'analyse de l'échantillon dopé au niobium montre un doublet spécifique au Nb^{5+} à 209,8 eV et 207,0 eV [29] (Figure 6.9). La seule présence de Nb^{5+} semble indiquer une présence majoritaire du niobium en surface des cristallites, cette position en surface réduisant ainsi la taille des cristallites par rapport au dioxyde de titane pur en réduisant les possibilités de croissance des cristallites. Finalement l'analyse de l'oxygène indique la présence importante d'une liaison métal oxygène (Ti-O-Ti, Ti-O-Nb) et d'une présence moins importante de OH, que l'on peut attribuer au Nb=O en surface, ce qui réduit le nombre de sites Ti-O-H. La dernière observation est la réduction de la quantité d'O_2 détectée, la contamination étant probablement moins importante (nettoyage des sulfates plus efficace, moins d'adsorption d'O_2 car réduction du nombre de Ti de surface).

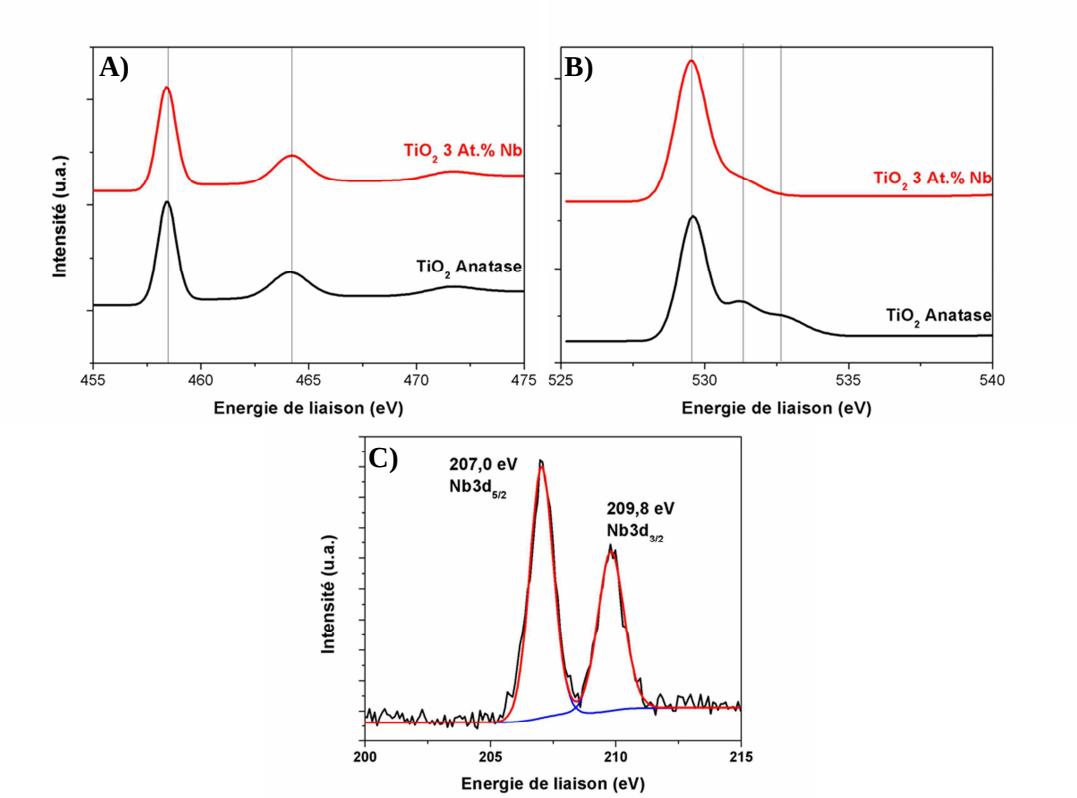


Figure 6.9 : Spectres XPS d'une opale inverse dopée à 3 At.% en niobium, spectre A) du Ti, B) de l'O et C) du Nb.

Le tantale présente un doublet à 27,7 eV et à 26,1 eV (Figure 6.10). Ce doublet est spécifique à l'ion Ta^{5+} [30]. Le spectre de l'oxygène est aussi similaire à ceux obtenus pour les opales dopées au vanadium et au niobium. Les composantes liées aux liaisons O-H et O_2 sont réduites par rapport au dioxyde de titane pur. On peut supposer que les opales dopées au tantale se comportent comme les opales dopées au niobium, avec l'incorporation de Ta=O en surface de l'échantillon réduisant ainsi les O-H en surface et l'adsorption de l'O_2.

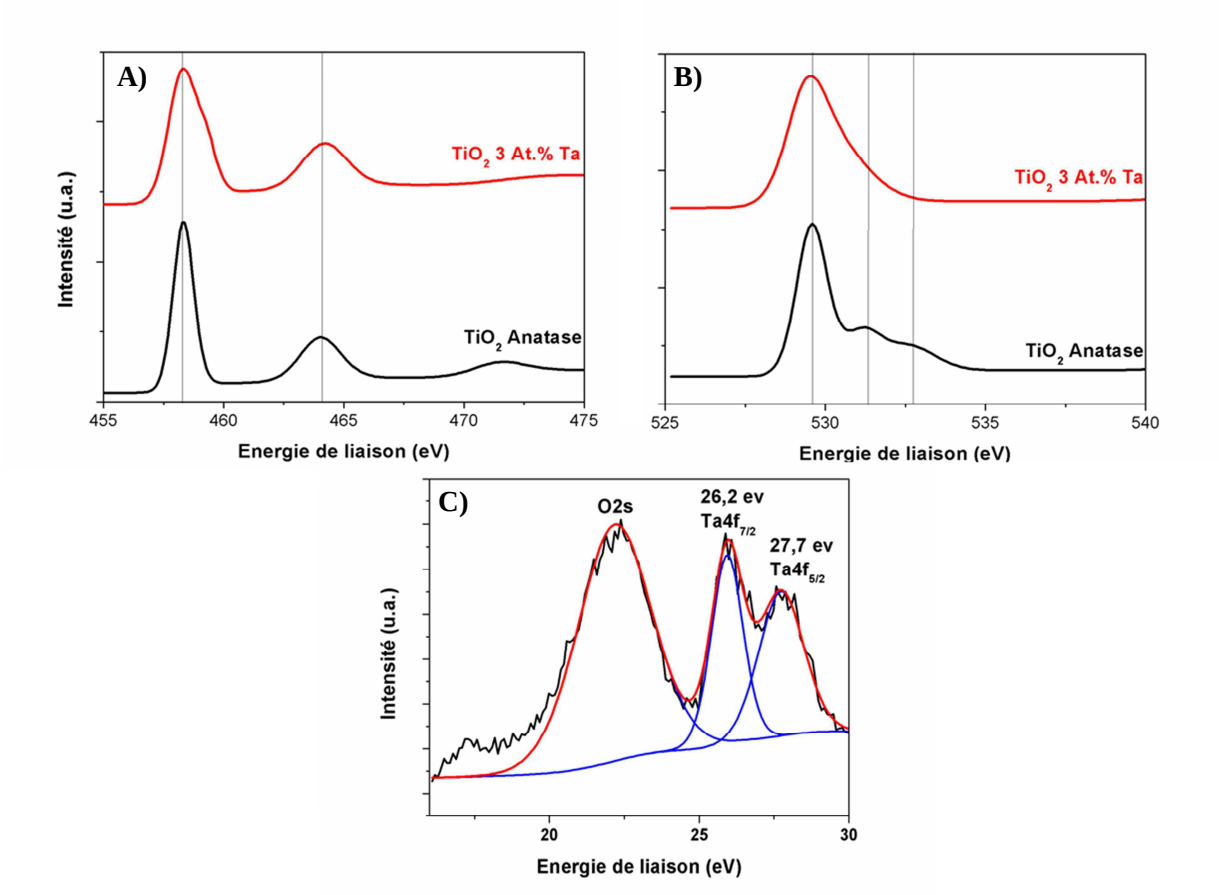


Figure 6.10 : Spectres XPS d'une opale inverse dopée à 3 At.% en tantale, spectre A) du Ti, B) de l'O et C) du Ta.

Dans le cas de l'opale inverse dopée au hafnium, un doublet à 18,0 eV et à 16,6 eV est observé et est lié à du Hf^{4+} sous forme d'oxyde [31] (Figure 6.11). Le hafnium peut se disperser de manière homogène dans la maille, en substituant le titane qui présente le même étage d'oxydation IV^{+}. Le spectre de l'oxygène présente les trois composantes déjà observées. Dans le cas du hafnium, les trois composantes sont notées, le hafnium permettant la formation des liaisons O-H et l'adsorption de l'O_2 en surface du matériau.

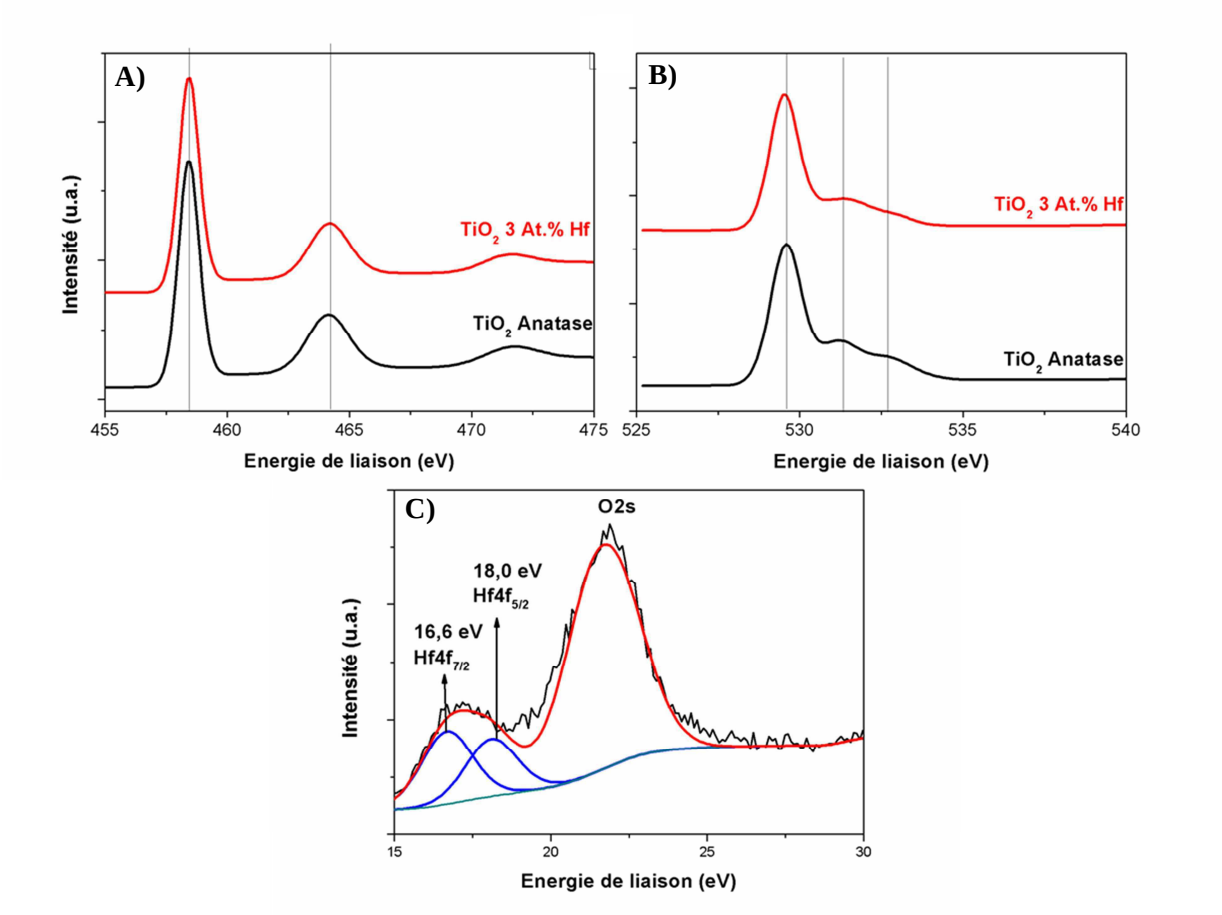


Figure 6.11 : Spectres XPS d'une opale inverse dopée à 3 At.% en hafnium, spectre A) du Ti, B) de l'O et C) du Hf.

Les concentrations atomiques mesurées par XPS en ions dopants, titane et oxygène des différents échantillons sont référencées dans les Tableau 6.4, Tableau 6.5, Tableau 6.6 et Tableau 6.7 et comparées aux valeurs obtenues lors des analyses EDX. Cette comparaison permet ainsi de vérifier si le taux de dopage expérimental est cohérent avec le taux de dopage attendu ainsi que de déterminer la distribution des éléments dans l'échantillon, car l'analyse XPS ne mesure que les éléments présents dans les dix premiers nanomètres de profondeur tandis que l'analyse EDX permet une analyse pénétrant à un micromètre de profondeur.

Dans le cas des opales inverses dopées aux ions métalliques, le ratio entre les ions métalliques et l'oxygène est inférieure à (1:2). La valeur de l'oxygène est surévaluée à cause de la présence des oxydes contaminants.

Dans les tableaux référençant les éléments détectés, le potassium, l'argent et le soufre n'ont pas été repris afin de se concentrer sur le taux de dopage des opales inverses. L'argent a été utilisé pour fixer les échantillons. Le potassium et le soufre proviennent des sels de sulfates utilisés lors la synthèse des billes de polystyrène. Les sulfates ne sont pas brulés lors de la calcination et des traces restent présentes malgré le nettoyage des opales inverse à l'eau distillée. La mesure du taux de dopage se fait selon la formule suivante : $\%_{dopage} = \frac{\%_{métal\ dopant}}{\%_{titane} + \%_{métal\ dopant}}$.

Les analyses par EDX (Figure 6.12) et par XPS du dopage à 3 At.% en vanadium indiquent qu'il y a une bonne dispersion de l'élément au sein du dioxyde de titane. Le taux de dopage déterminé par EDX est de 3,54 At.% et celui obtenu suite à l'analyse XPS est de 6,81 At.% (Tableau 6.4). Cette différence indique la présence d'une quantité importante de vanadium dans les dix premiers nanomètres de l'échantillon. Il y probablement ségrégation entre le titane et le vanadium lors du vieillissement et de la calcination du matériau. Les dispersions sont révélées similaires pour les différents éléments dopants testés. Les mapping EDX des autres matériaux ne sont donc pas repris dans ce manuscrit.

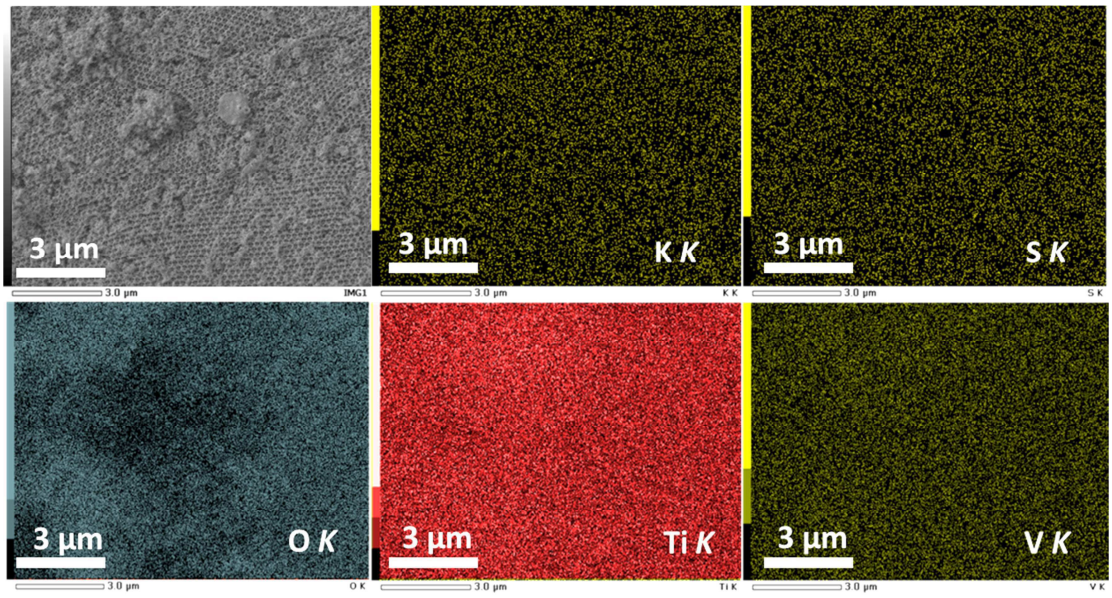


Figure 6.12 : Mapping élementaire d'une opale inverse dopée à 3 At.% en vanadium, distribution du potassium, du soufre, de l'oxygène, du titane et du vanadium dans l'échantillon.

Tableau 6.4 : Comparaison des pourcentages atomiques obtenus par XPS et EDX pour un pourcentage théorique de 3 % en vanadium par rapport au titane.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*19,54 (± 3,1)*	*27,2 (± 2,8)*
O	*56,24(± 7,2)*	*67,1(± 6,1)*
V	*1,43 (±0,7)*	*1,0(±0,2)*
V / (Ti + V)	*6,81*	*3,84*

Les résultats pour le niobium mettent en évidence (Tableau 6.5) un taux de dopage en niobium, plus important en surface qu'au sein de l'échantillon. L'analyse EDX donne un taux de dopage de 2,85 At.% tandis que l'analyse XPS montre un taux de 4,25 At.%. La présence supposée du niobium en surface est donc confirmée. Il s'insère dans la maille mais reste principalement en surface, l'étage d'oxydation V^+ ne favorisant pas l'incorporation à l'intérieur du dioxyde de titane. Il a donc un phénomène de ségrégation entre le titane et le niobium.

Tableau 6.5 : Comparaison des pourcentages atomiques obtenus par XPS et EDX pour un pourcentage théorique de 3 % en niobium par rapport au titane.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*23,21 (±1,5)*	*30,6 (±2,4)*
O	*63,27(±5,2)*	*66,0(±5,3)*
Nb	*1,03 (±0,4)*	*0,9(±0,3)*
Nb / (Ti + Nb)	*4,25*	*2,85*

Lors du dopage, la quantité de tantale insérée est d'environ 3 At. % par rapport au titane. Le taux détecté par EDX (3,6 At. %) est cohérent avec cette valeur, avec un léger excès. L'analyse XPS montre un enrichissement de la surface par les cations tantale, amenant à un taux de dopage de 5,84 At. % par rapport aux ions métalliques (Ti + Ta).

Tableau 6.6 : Comparaison des pourcentages atomiques obtenus par XPS et EDX pour un pourcentage théorique de 3 % en tantale par rapport au titane.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*19,98(±1,6)*	*26,8(±2,2)*
O	*73,32(±6,5)*	*70,1(±5,2)*
Ta	*1,24(±0,5)*	*1,0(±0,3)*
Ta / (Ti + Ta)	*5,84*	*3,60*

Le dopage au hafnium présente un taux de dopage de 2,58 At.% pour l'ensemble du matériau et de 3,72 At.% pour la surface. La différence est faible par rapport aux autres ions métalliques, probablement dû à une meilleure incorporation du hafnium dans le dioxyde de titane. Le hafnium est l'élément utilisé dont la structure électronique de la couche externe est la plus proche du titane. Cette proximité permet une meilleure insertion de l'élément dans le cristal. La maille, subissant moins de contrainte électronique (pas de changement d'étage d'oxydation), est moins perturbée et plus stable que dans les autres cas.

Tableau 6.7 : Comparaison des pourcentages atomiques obtenus par XPS et EDX pour un pourcentage théorique de 3 % en hafnium par rapport au titane.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*19,38(±1,5)*	*26,3(±1,9)*
O	*54,55(±5,4)*	*71,6(±6,3)*
Hf	*0,75(±0,2)*	*0,7(±0,2)*
Hf / (Ti + Hf)	*3,72*	*2,58*

Les échantillons dopés à 3 At. % théorique, étudiés pour la détermination du taux de dopage par EDX, donne des taux de 3,54 % pour le vanadium, de 2,85 % pour le niobium, de 3,60 % pour le tantale et de 2,58 % pour le hafnium. Ces taux de dopage sont relativement proches des valeurs désirées. L'analyse XPS montre un enrichissement de la surface par les ions dopants, probablement lié à la ségrégation entre les éléments durant la nuit de vieillissement et la calcination. Un traitement thermique plus rapide permettrait de réduire ce phénomène qui entraine un excès de site de recombinaison en surface et de favoriser l'incorporation des éléments dans la maille [24]. Ce traitement pourrait aussi être néfaste à la qualité des opales inverses car le sol ne pourra pas le temps de former un réseau de qualité autour du moule opalin.

6.2.5 Étude de la porosité des matériaux par adsorption et désorption d'azote et par porosimétrie au mercure

L'analyse des différentes opales inverses dopées par des ions métalliques par adsorption/ désorption d'azote, Figure 6.13, présente un isotherme d'adsorption de type II qui est caractéristique des matériaux macroporeux (taille de pores > 50nm). La surface spécifique des échantillons varie de 15,4 à 30,2 m^2/g, valeur cohérente avec les opales inverses synthétisées dans la littérature avec des valeurs de surface spécifique variant de 15 à 44 m^2/g [32] [197]. La valeur de la surface spécifique dépend entièrement de la structure de type opale inverse et non pas du dopage. La taille des pores ne pouvant être déterminée par l'absorption/désorption d'azote, une analyse par porosimétrie au mercure a été effectuée.

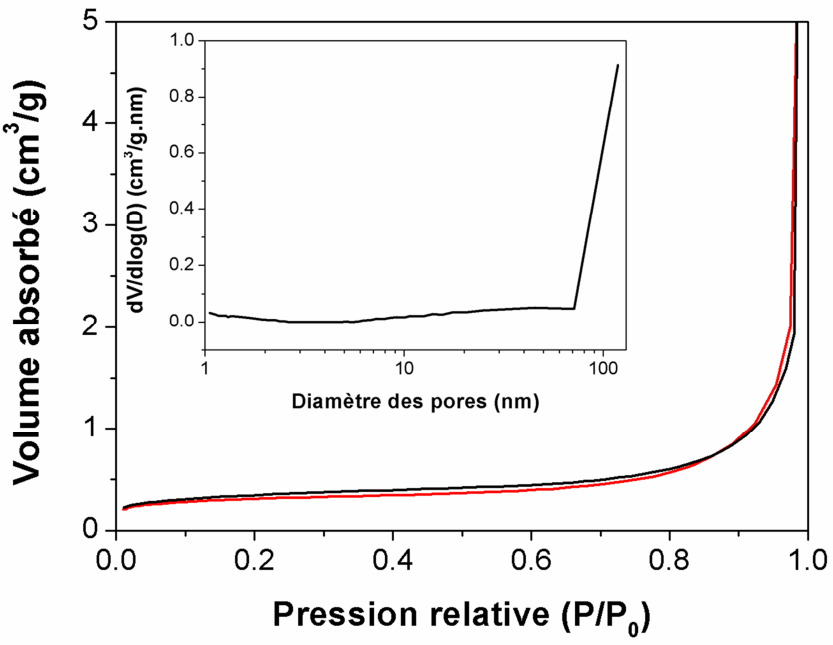


Figure 6.13 : Adsorption et désorption d'azote d'une opale inverse dopée à 3 At.% en tantale inset Distribution de la taille des pores entre 1 et 100 nm.

La mesure par porosimétrie au mercure d'un échantillon dopé au niobium 3 At. %, présentée sur la Figure 6.14, donne deux tailles de pores différentes au sein de l'échantillon. Les pores de plus petite taille, 100 nm, sont les pores entre les sphères. La deuxième taille, de 260 nm, correspond au diamètre des cavités sphèriques. Des résultats similaires ont été obtenus pour des opales dopées avec les différents ions dopants et les différentes quantités de dopage. Les résultats sont cohérents avec les observations faites par MEB et MET.

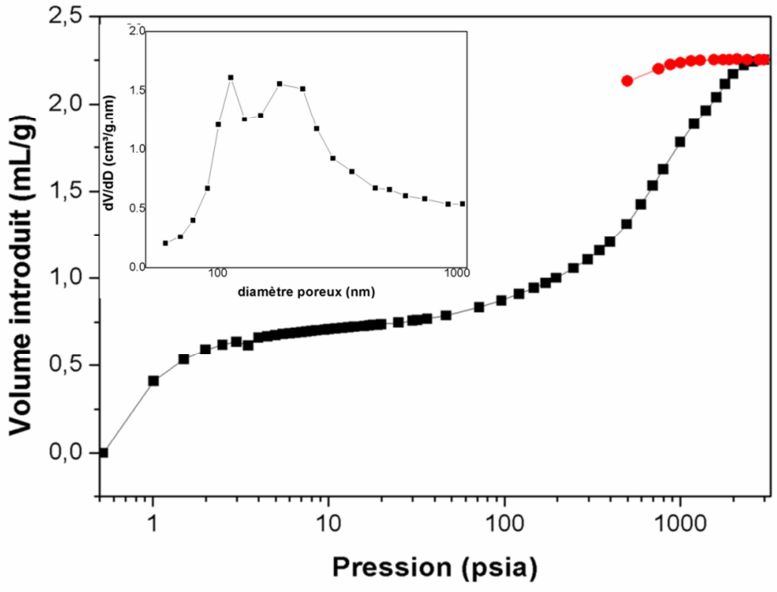


Figure 6.14 : Analyse par porosimétrie à mercure d'une opale inverse à base de dioxyde de titane dopé à 3 At.% en niobium.

6.2.6 Étude des propriétés photocatalytiques des opales inverses et mise en évidence de l'effet des ions métalliques dopants

Les différentes opales inverses dopées aux ions métalliques ont été testées sous lumière UV et irradiation par des LED bleus et verts. Les LED jaunes et rouges n'ont pas été testés car leur énergie d'émission est en dehors du spectre d'absorption lumineuse des opales inverses dopées (1, 3 et 5 At.% en vanadium ; 1, 3 et 5 At.% en hafnium ; 1 et 3 At.% en niobium ; 1 et 3 At.% en tantale). Toutes les opales inverses dopées ont été testées sous irradiation UV et seules les opales dopées à 3 At. % ont été utilisées sous lumière bleue et verte afin d'avoir une vision d'ensemble de leur activité sous les différentes longueurs d'onde. Des tests plus spécifiques ont été effectués pour les dopages en hafnium et en vanadium en fonction des résultats précédents et de la quantité disponible des différentes opales inverses. Des tests blancs ont été effectués en absence de photocatalyseur pour mesurer la dégradation naturelle des colorants lors de leur irradiation par des photons.

Suite aux différentes analyses, le dopage peut se faire différemment en fonction des éléments incorporés dans les structures. La Figure 6.15 présente de manière schématique les possibilités d'incorporation des ions dopants au sein de la maille cristalline. Le vanadium va s'incorporer principalement sous la forme V^{5+} en surface et sous la forme V^{4+} dans la maille. Le hafnium, qui se présente sous la forme Hf^{4+}, va substituer le titane en surface et dans la masse sans induire de modification importante dans la maille. Le niobium et le tantale vont s'incorporer de manière similaire au V^{5+} en formant des doubles liaisons en surface et en forçant soit la réduction d'un Ti^{4+} en Ti^{3+} dans la maille, soit en induisant l'absence d'un Ti^{4+} pour quatre Nb^{5+}/Ta^{5+}. Pour les quatre éléments dopants, il y a un phénomène de ségrégation qui favorise leur présence en surface de l'échantillon.

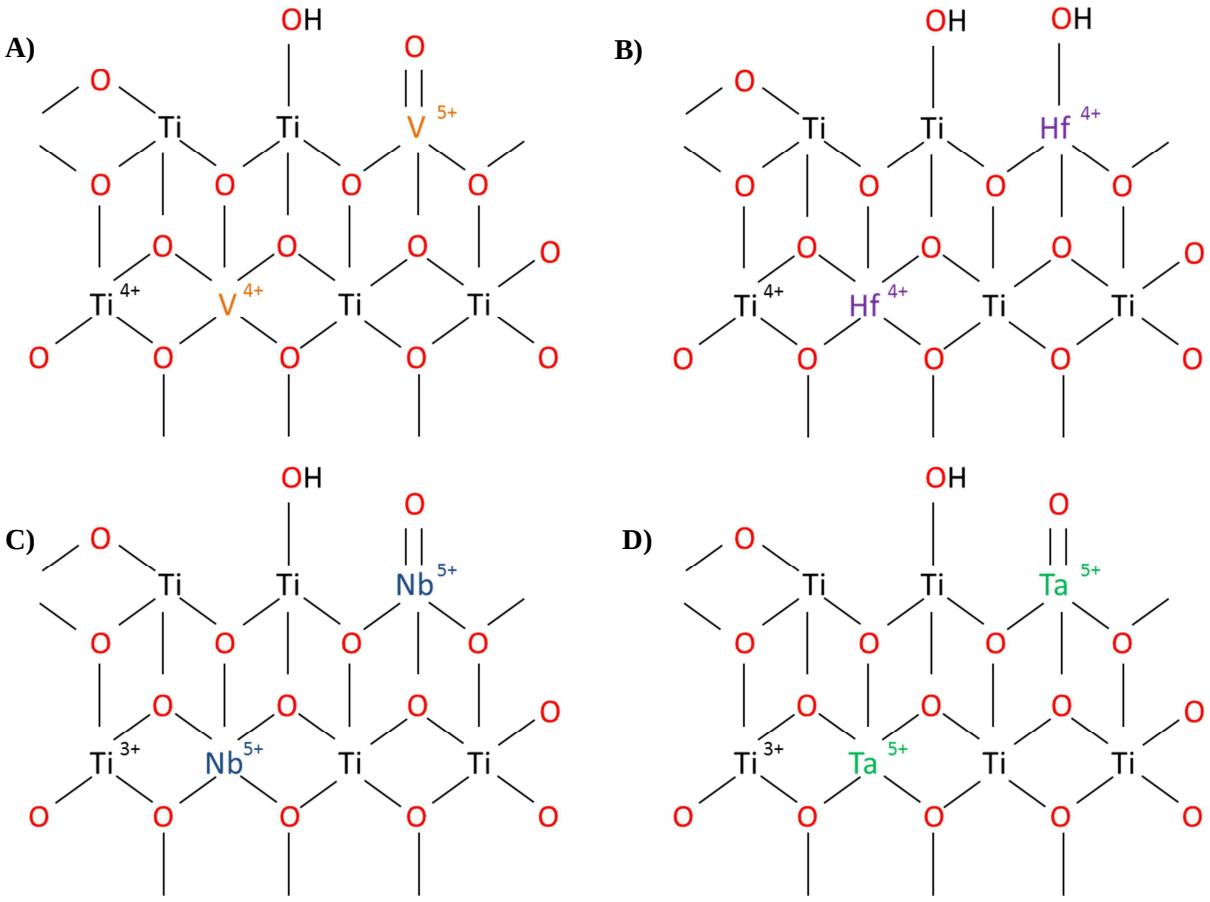


Figure 6.15 : Incorporation des différents éléments dopants dans le dioxyde de titane A) vanadium B) hafnium C) niobium et D) tantale.

6.2.6.1 Test de photocatalyse sous lumière UV

Les premiers tests effectués sur les opales inverses dopées ont été réalisés en utilisant une lumière UV comme source de photons. La lumière UV correspond à l'énergie d'excitation de l'anatase pure et les opales dopées présentent majoritairement un band gap électronique dont l'énergie se situe dans le domaine UV comme les mesures de réflectance diffuse l'ont montré.

Tableau 6.8 : Valeurs des constantes de vitesse de différentes opales inverses dopées aux ions métalliques pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière UV, le nombre de test effectué pour chaque matériau est repris en italique et entre parenthèses.

Matériaux	K_{UV} (min^{-1}) *(nombre de tests effectués)*
Blanc	0,0014 ± 0,0004 *(2)*
Opale inverse en dioxyde de titane P25	0,0614 ± 0,0039 *(4)*
	0,0232 ± 0,0042 *(3)*

	1 At. %	3 At. %	5 At. %
Opale inverse dopée au Hf	0,0568 ± 0,0042 *(2)*	0,0446 ± 0,0035 *(3)*	0,0394 ± 0,0027 *(2)*
Opale inverse dopée au Ta	0,0058 ± 0,0014 *(2)*	0,0113 ± 0,0024 *(2)*	/
Opale inverse dopée au Nb	0,0354 ± 0,0026 *(2)*	0,0151 ± 0,0019 *(3)*	/
Opale inverse dopée au V	0,0003 ± 0,0001 *(3)*	0,0005 ± 0,0002 *(4)*	0,0008 ± 0,0002 *(3)*

Le Tableau 6.8 reprend les valeurs mesurées des constantes de vitesse pour les différentes opales inverses synthétisées. Elles sont présentées sur la Figure 6.16 pour une meilleure compréhension de l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction du taux de dopage.

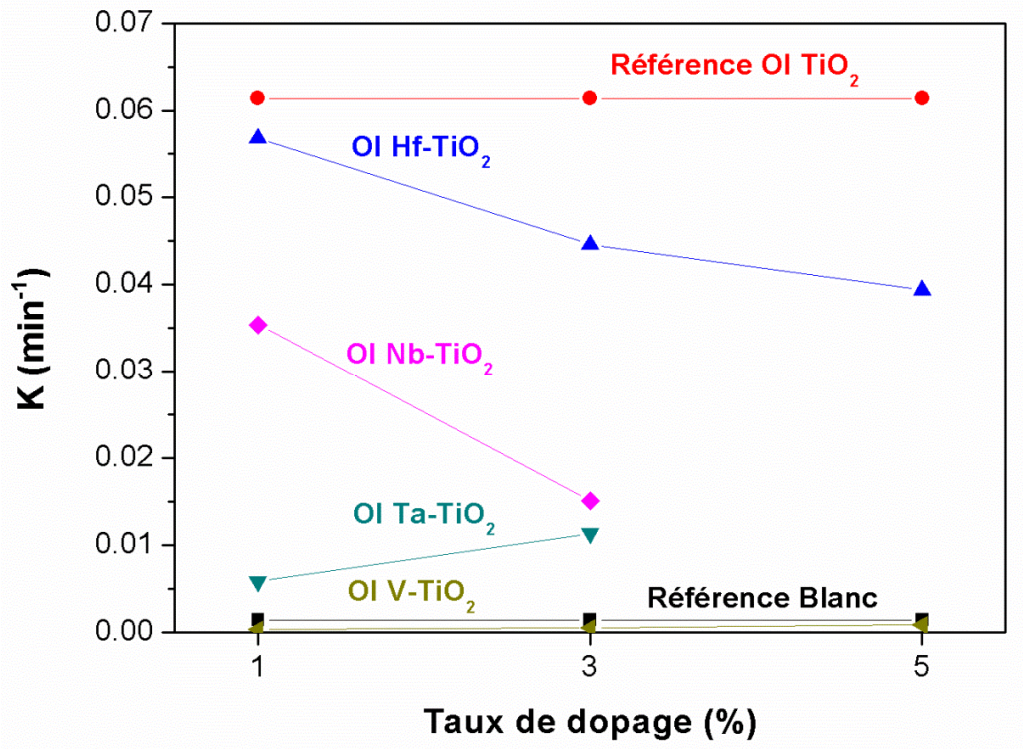


Figure 6.16 : Évolution de l'activité photocatalytique en fonction du taux de dopage.

La première constatation est que toutes les opales inverses dopées aux ions métalliques présentent une activité photocatalytique inférieure à l'opale inverse en dioxyde de titane pur. Pour chaque ion, le dopage modifie fortement les propriétés photocatalytiques des échantillons en agissant directement sur la physico-chimie des surfaces. Cette modification affecte de manière significative les capacités des différents matériaux testés.

La première observation est la grande activité photocatalytique pour les échantillons dopés au hafnium. Cette activité inférieure à celle des opales inverses en dioxyde de titane pur et décroît de manière quasi-linéaire avec l'augmentation du taux de dopage en hafnium au sein de la maille cristalline. Cette réduction d'activité est probablement due à l'incorporation du hafnium dans la maille, sa présence réduisant simplement le nombre de site actif en surface. Le Hf^{4+} n'étant pas capable de se réduire ou de s'oxyder, il ne participera pas à la photoréaction. La comparaison des résultats par EDX et XPS a mis en évidence que le hafnium était plus riche en surface de l'échantillon que dans la masse. L'utilisation du hafnium devrait en théorie accroître la gamme d'activité avec une capacité d'absorption lumineuse étendue au domaine visible du spectre lumineux due à la réduction de son band gap électronique ce qui a été testé par la suite. Une quantité de hafnium supérieur à 3 At. % est nécessaire pour observer ce déplacement comme le montre les mesures en spectroscopie UV/visible en réflectance diffuse.

La deuxième observation est que l'activité photocatalytique des opales inverses dopées au tantale augmente avec le taux de dopage malgré une activité largement inférieure à celle d'une opale inverse en dioxyde de titane pur. L'activité photocatalytique est multipliée par deux entre le dopage à 1 At. % (0,0058 $min^{-1)}$ et le dopage à 3 At. % (0,0113 min^{-1}). La présence du tantale dans l'échantillon déstabilise la formation des nanocristallites avec une réduction progressive de leur taille avec l'augmentation du taux de dopage. Cette réduction de taille a déjà été mis en évidence lors de dopage au tantale [33] et elle serait à la base de l'accroissement de l'activité entre l'opale dopée à 1 et à 3 At.% du dioxyde de titane En parallèle, la surface spécifique des opales inverses dopées varie légèrement avec une valeur de 21 m^2/g pour l'opale dopée à 1 At. % et de 26 m^2/g pour celle dopée à 3 At. %. Les activités photocatalytiques sont similaires à celles obtenues dans la littérature pour l'oxydation de l'acide salicylique par du dioxyde de titane dopé au tantale [34] et la surface spécifique pourrait jouer un rôle avec une plus grande surface accessible pour les réactifs. La réduction d'activité photocatalytique entre l'opale inverse à base de dioxyde de titane et celle dopée à 1 At.% en tantale pourrait être liée à la présence de phase amorphe dans l'échantillon. Cette phase amorphe, non détectable par DRX et spectroscopie Raman, a été mise en évidence par les auteurs de l'étude précédente lors d'analyses par microscopie électronique à haute résolution. La présence de cette phase amorphe réduirait la quantité d'anatase active et de sites actifs pour la photocatalyse.

La troisième constatation est que l'activité des opales inverses à base de niobium décroît avec l'incorporation de l'ion dopant dans la maille cristalline. Ces résultats sont en contradiction avec la majorité des résultats de la littérature. Des tests effectués sur des sphères à base de dioxyde de titane dopé au niobium à 2 et 5 At.% ont présenté des activités photocatalytiques accrues d'un facteur deux pour la dégradation de bleu de méthylène que ce soit sous lumière visible ou lumière UV [35]. L'utilisation de films en dioxyde de titane dopé au niobium a aussi montré une amélioration des propriétés photocatalytiques des matériaux [36]. À nouveau, l'activité est deux fois plus importante que celle du dioxyde de titane pur. La raison supposée de ces accroissements d'activité serait la formation de pièges à électrons qui augmenterait la durée de vie des excitons et la réduction de la taille des cristallites qui présenterait alors plus de sites actifs pour la dégradation. En parallèle, les études de Mattsson et ses collaborateurs [37] ont mis en évidence une réduction de l'activité d'un facteur 10 pour la décomposition de l'acétone suite au dopage du dioxyde de titane par du niobium. L'activité photocatalytique réduite des matériaux dopés au niobium lors de l'irradiation sous lumière UV serait due à la présence des sites Nb = O qui, en trop grande quantité, ferait office de sites de recombinaison des paires électron-trou. Dans notre cas, selon les résultats XPS, le niobium s'incorpore uniquement sous la forme Nb^{5+} au sein des opales inverses, principalement en surface, et forme des doubles liaisons avec l'oxygène. La quantité de

niobium insérée en surface est trop importante et les sites Nb = O deviennent alors des sites de recombinaison. Ce phénomène s'accentue avec le taux de dopage, réduisant encore l'activité des opales inverses.

La dernière observation est que le dopage au vanadium entraîne une perte totale d'activité photocatalytique, la valeur de constante de vitesse obtenue étant même plus faible que la dégradation « naturelle » de la rhodamine par la lumière. Les opales inverses dopées au vanadium montrent une importante capacité d'adsorption des colorants à leur surface (points noirs sur la figure) lors de l'équilibrage de la solution. 80 % du colorant est adsorbé sur la surface des matériaux au moment de la mise en route des lampes (présenté sur la Figure 6.17). Les points rouges sont liés à la dégradation photocatalytique. Cette observation est surprenante et inattendue au niveau de son importance.

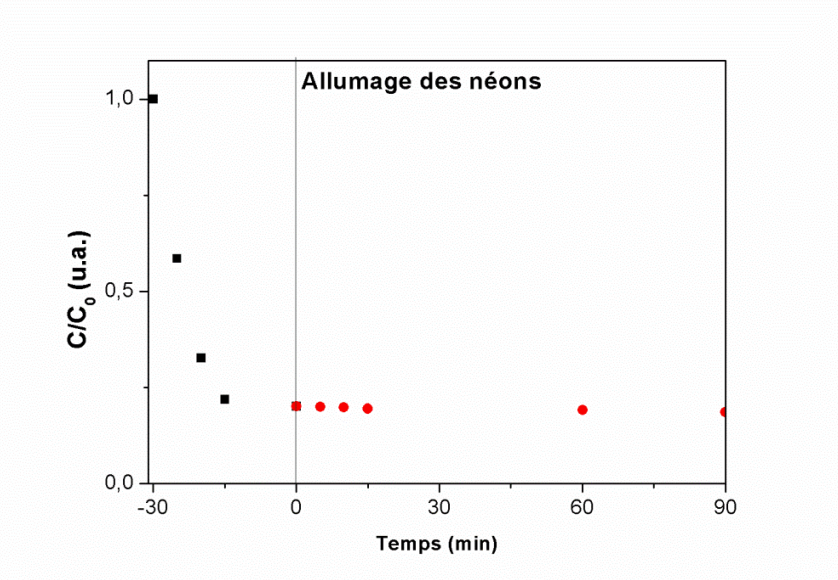


Figure 6.17 : Étude de l'adsorption et de la photodégradation de la rhodamine B à la surface d'une opale dopée à 3At. % en vanadium, évolution de C/C_0 en fonction du temps.

Dans la littérature de nombreuses recherches ont porté sur l'accroissement de l'activité photocatalytique du dioxyde de titane par l'incorporation d'ion vanadium [38] [39] [40]. Le vanadium permet un accroissement de l'activité en formant des sites pièges pour les électrons et les trous et favoriser leur séparation dans le matériau. Ces sites sont des ions V^{4+} dont l'oxydation en V^{5+} permet la capture des trous et la réduction en V^{3+} celle des électrons. La présence de ces deux espèces permet ainsi d'accroître le temps de séparation de la paire électron-trou et de favoriser la formation des radicaux utilisés lors de la photocatalyse. Cette augmentation est particulièrement efficace lors de l'irradiation sous

lumière visible avec des activités qui ont été multipliées par 10 lors de la dégradation du colorant « congo red » [41]. Il faut aussi noter que le taux de dopage idéal pour le vanadium a été déterminé et se situe à 0,5 % afin d'éviter la recombinaison entre les électrons et les trous [42] au niveau des sites V^{5+}. Suite à ces résultats, il est donc surprenant de ne pas observer de dégradation, car des ions V^{4+} et V^{5+} ont été détectés en surface de l'opale lors de l'analyse XPS. Une des raisons possibles de cette absence d'activité pourrait être la présence d'un taux trop important de V^{5+} en surface de l'échantillon. Cela entraînerait une augmentation du taux de recombinaison des paires électrons-trou formées. L'absence de dégradation se combine avec une importante capacité d'adsorption du colorant, la concentration en colorant chutant de 80 % en 15 minutes avant de se stabiliser. Ce colorant se fixe sur l'opale inverse dopée qui présente alors une coloration importante : coloration rose, suite à l'utilisation de la rhodamine B, bleu dans le cas du bleu de méthylène et orange dans celui du méthylorange. Des études avaient montré que la présence de V^{5+} favorisait l'adsorption. La présence de cet élément est relativement importante dans les opales inverses dopées [43]. L'adsorption étant importante, le colorant va former une couche qui réduira le contact entre la surface de l'échantillon et l'oxygène nécessaire pour la réaction photocatalytique.

En conclusion, lors de l'irradiation UV, les opales inverses dopées aux ions métalliques ont montré un comportement très variable en fonction de l'élément dopant utilisé. L'incorporation du hafnium a pour effet de réduire l'activité proportionnellement à la quantité d'ions incorporés. Le tantale présenterait une activité réduite par rapport au TiO_2 à cause de l'existence de phase amorphe dans la structure. La réduction de la taille des cristallites, induite par l'incorporation du tantale, serait plutôt favorable à l'activité photocatalytique de l'opale. Le niobium forme des sites Nb = O au sein de l'échantillon. Ces sites seraient à la base de la réduction de l'activité des opales dopées et leur impact est dépendant de la concentration de niobium présent dans l'échantillon. Finalement, le vanadium montre un comportement particulier en présentant une activité photocatalytique nulle. L'absence d'activité des opales inverses à base de vanadium est probablement due à l'adsorption du colorant au niveau des ions V^{5+} en surface du matériau, combiné à un effet de recombinaison important des excitons. Afin d'améliorer les activités photocatalytiques de ces matériaux sous lumière UV, il serait intéressant de moduler à la fois le taux de dopage et la température et la vitesse de calcination pour adapter la taille des cristallites et la dispersion des éléments. Une calcination à plus haute température permettrait une plus grande croissance des cristallites tandis qu'une calcination plus rapide permettrait une ségrégation moins importante des deux ions ce qui réduirait la présence des sites de recombinaison en surface.

6.2.6.2 Test sous lumière visible, bleue et verte

La motivation derrière le dopage des opales inverses est la réduction du band gap électronique vers des énergies plus faibles et donc de fournir aux matériaux la capacité d'absorber dans le domaine visible. Cette réduction devrait permettre d'obtenir des matériaux capables de photocatalyser dans le domaine visible du spectre solaire. Bien que cette réduction du band gap électronique ne soit observée que pour certains dopages, des tests sous lumière visible (entièreté du spectre), LED bleus et LED verts ont été réalisés. L'absence d'activité sous lampe verte et les bands gaps électroniques mesurés supérieurs à 2,8 eV font que les matériaux n'ont pas été testés sous les LED jaunes et rouges. Les résultats sont repris dans le Tableau 6.9.

Tableau 6.9 : Valeurs des constantes de vitesse de différentes opales inverses dopées à 3 At. % aux ions métalliques pour la dégradation du bleu de méthylène sous lumière verte et bleue, le nombre entre parenthèse indique le nombre de tests effectués.

Matériaux	$K_{visible}$ (min^{-1})	K_{bleu} (min^{-1})	K_{vert} (min^{-1})
Blanc	0,0014 ± 0,0006 *(2)*	0,0009 ± 0,0004 *(2)*	0,0008 ± 0,0004 *(2)*
Opale inverse en dioxyde de titane	0,0027 ± 0,0007 *(3)*	0,0013 ± 0,0005 *(2)*	0,0007 ± 0,0003 *(2)*
P25	0,0037 ± 0,0009 *(3)*	0,0014 ± 0,0004 *(2)*	0,0008 ± 0,0004 *(2)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en Hf	0,0024 ± 0,0007 *(2)*	0,0009 ± 0,0002 *(2)*	0,0004 ± 0,0003 *(2)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en Ta	0,0026 ± 0,0009 *(2)*	0,0012 ± 0,0003 *(2)*	0,0009 *(1)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en Nb	0,0017 ± 0,0006 *(2)*	0,0013 ± 0,0005 *(2)*	0,0001 *(1)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en V	0,0002 ± 0,0002 *(2)*	0,00002 ± 0,00002 *(2)*	0,00001 ± 0,00001 *(2)*

Le premier point à mettre en avant concerne les matériaux en dioxyde de titane pur (opale inverse et P25). Une faible activité est détectée lors du test sous lumière visible pour les deux échantillons. Le spectre d'émission des néons visibles contient une faible partie d'UV. Ces photons UV permettent au dioxyde de titane de présenter une activité photocatalytique. Lors des tests effectués avec les LED, aucune activité n'est décelable, la constante de dégradation du colorant étant similaire à celle du blanc réactionnel. Cette absence d'activité sous lumière bleue et verte est cohérente car le dioxyde de titane, que ce soit sous sa forme rutile (BGE 3,0 eV = 410 nm) que sous sa forme anatase (BGE 3,2 eV = 380 nm), possède un band gap électronique dans le domaine UV du spectre électromagnétique. L'énergie des photons visibles n'est pas suffisante pour permettre l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Deuxièmement, l'opale dopée à 3 At.% en hafnium ne montre qu'une faible activité lors de l'irradiation visible et ne présente pas cette activité sous excitation bleue et verte. Cette absence d'activité est liée au band gap électronique trop large des opales dopées à 3At.%. Vu que l'opale inverse dopée à 5 At.% en hafnium présente un band gap électronique de 2,82 eV, elle a été testée sous lumière visible et sous lumière bleue pour déterminer son activité. Les valeurs mesurées pour la constante de vitesse sont présentées dans le Tableau 6.9.

Tableau 6.10 : Valeurs des constantes de vitesse pour les opales inverses dopées à 3 At. % et 5 At. % en hafnium pour les néons visibles, les LED bleus et les LED verts, le nombre entre parenthèse indique le nombre de tests effectués (nd = non déterminé).

Matériaux	$K_{visible}$ (min^{-1})	K_{bleu} (min^{-1})	K_{vert} (min^{-1})
Opale inverse dopée à 3 At. % en Hf	0,0024 ± 0,0007 *(2)*	0,0009 ± 0,0002 *(2)*	0,0004 ± 0,0003 *(2)*
Opale inverse dopée à 5 At. % en Hf	0,0084 ± 0,0010 *(2)*	0,0008 ± 0,0002 *(2)*	nd
Opale inverse en dioxyde de titane	0,0027 ± 0,0007 *(3)*	0,0013 ± 0,0005 *(2)*	0,0007 ± 0,0003 *(2)*

Suite à ces tests, on peut remarquer le dioxyde de titane dopé avec 5 At. % en hafnium est le matériau le plus actif lorsqu'il est utilisé sous lumière visible, avec une activité 3,1 fois supérieure à celle des opales en dioxyde de titane. Comme supposé suite à la réduction du band gap électronique, l'activité photocatalytique de l'opale inverse dopée est déplacée dans le domaine du visible due à la création d'un niveau énergétique intermédiaire lors de l'incorporation de l'élément. Lorsque le matériau est soumis à une énergie d'excitation inférieure à celle du band gap électronique, l'activité devient similaire à celle du test blanc. Vu l'absence d'activité sous les lampes bleues, les tests sous les lampes vertes n'ont pas été réalisés. Contrairement aux trois autres éléments dopants, le hafnium ne semble pas au final présenter la capacité d'impacter la formation et le temps de vie des excitons formés. Le hafnium n'étant pas capable se réduire, il n'a pas la capacité de former les paires électron-trou et donc d'intervenir dans la photoréaction.

Les opales dopées au tantale et au niobium ont une réponse face à la lumière visible similaire à celle du dioxyde de titane. Si on considère le band gap électronique des deux matériaux, la gamme d'activités de cette opale est similaire à celle du dioxyde de titane pur. Dans le cas du tantale, les cristallites d'anatase sont plus petites ce qui pourrait justifier une plus grande activité cependant la quantité de matière cristallisée est probablement plus faible, réduisant au final l'activité globale de l'échantillon. La somme de ces différents effets implique un comportement similaire aux opales en dioxyde de titane pur. Dans le cas du niobium, la présence des clusters Nb = O réduit l'activité par la formation de sites de recombinaison des paires électrons-trous.

Finalement, les opales à base de vanadium ne présentent aucune activité. À nouveau, le bleu de méthylène et la rhodamine B s'adsorbent de manière très importante sur la surface de l'opale, le V^{5+} favorisant l'adsorption des colorants. Du fait de l'absence d'activité sous lampes bleues, les tests n'ont pas été réalisés sous irradiation verte. Les résultats des opales dopées au vanadium sont présentés sur le Tableau 6.11.

Tableau 6.11 : Valeurs des constantes de vitesse pour les opales inverses dopées à 1 At. %, 3 At. % et 5 At. % en vanadium pour les néons visibles, les LED bleus et les LED verts , le nombre entre parenthèse indique le nombre de tests effectués.

Matériaux	$K_{visible}$ (min^{-1})	K_{bleu} (min^{-1})	K_{vert} (min^{-1})
Opale inverse dopée à 1 At. % en V	0,0015 ± 0,0006 *(3)*	0,0011 ± 0,0004 *(2)*	nd
Opale inverse dopée à 3 At. % en V	0,0002 ± 0,0002 *(2)*	0,00002 ± 0,00002 *(2)*	0,00001 ± 0,00001 *(2)*
Opale inverse dopée à 5 At. % en V	0,0003 ± 0,0002 *(2)*	0,0007 ± 0,0005 *(2)*	nd

6.3 Conclusion

Des opales inverses à base de dioxyde de titane dopées aux ions métalliques (V, Nb, Ta, Hf) ont été obtenues en utilisant la technique Sol-Gel. Elles présentent une bonne organisation tridimensionnelle et une iridescence assez importante. La couleur réfléchie par la BIP va dépendre essentiellement de la taille des cavités de la structure et dans une moindre mesure du matériau car l'indice de réfraction du matériau n'est pas significativement modifié par l'incorporation de la faible fraction d'ions dopants. Cette incorporation des ions dopants permet de réduire le band gap électronique dans le cas du hafnium et du vanadium. Peu de différences sont observées dans le cas du dopage au niobium et au tantale. Les opales présentent une double porosité liée aux connexions intersphériques et aux sphères creuses. La surface spécifique est relativement faible et d'environ 20 m^2/g. La structure cristalline est de l'anatase dans tous les cas. Les analyses XPS et Raman mettent en évidence la présence d'une double liaison entre l'oxygène et le vanadium, le niobium ou le tantale. Ces doubles liaisons se situent essentiellement en surface des cristallites, réduisant la taille de ces dernières. Le taux de dopage réel, estimé par EDX (2,58 à 3,60 At.%) est très proche du taux de dopage voulu (3 At.%).

Le dopage aux ions métalliques s'avère peu efficace pour l'accroissement de l'activité photocatalytique (V < Ta < Nb < Hf) des opales inverses à base de dioxyde de titane que ce soit dans les domaines UV et visible du spectre électromagnétique, à l'exception notable du dopage à 5 At.% en hafnium dans le domaine visible. Les raisons de cette faible efficacité sont très variables et dépendent de l'élément dopant.

Le hafnium semble occuper la place de site de titane en surface, réduisant le nombre de sites actifs sur les échantillons lors des tests sous irradiation UV. En parallèle, son incorporation à un taux de 5 At. % permet de réduire le band gap électronique suffisamment que pour observer une activité 3,1 fois supérieure à celle des opales inverses en dioxyde de titane dans le domaine visible. L'activité des opales inverses dopées au tantale est limitée par la plus faible cristallinité du dioxyde de titane dopé par rapport aux opales inverses en pur dioxyde de titane. Le niobium présente des clusters Nb = O qui font office de piège à excitons et favorisent la recombinaison des paires électron-trou. Finalement, le vanadium ne présente à nouveau aucune activité, probablement liée à un excès de V^{5+} dans l'échantillon qui favorise l'adsorption du colorant et la recombinaison des paires électron-trou. Cette absorption qui s'avère peu intéressante dans le cas de la photocatalyse pourrait permettre un accroissement d'activité dans les traitements par adsorption permettant une rapide extraction des molécules organiques même si des études en profondeur sont nécessaires.

Au final, le dopage aux ions métalliques présentent une activité photocatalytique très différente de celle attendue suite aux études théoriques qui ont menés au choix de ces ions en particulier ce qui montre l'importance d'autres facteurs que l'ion en lui-même sur l'activité photocatalytique. Afin d'améliorer les performances photocatalytiques de ces matériaux, ils seraient nécessaires de mieux contrôler leur dispersion au sein de l'échantillon en favorisant leur incorporation dans la maille par une calcination plus rapide et à une température adaptée pour chaque ion. De plus, dans le cas du vanadium, l'incorporation sous la forme V^{5+} semble être à la base de la forte adsorption qui réduit l'activité photocatalytique. Une réduction de ces ions en V^{4+} durant ou après la synthèse pourrait permettre de réduire ce phénomène d'adsorption et réduire aussi la ségrégation en surface de l'ion. La dernière piste envisageable serait d'optimiser le taux de dopage avec des variations plus fines dans les taux de dopage.

Chapitre 7

Opale inverse à base de dioxyde de titane dopée à l'azote

Après le dopage métallique, le dopage à l'azote sera réalisé. Les deux types d'incorporation de l'azote au sein de la structure seront détaillés.

Les opales inverses seront dopées de deux manières différentes en utilisant le dopage synthétique et le dopage post-synthétique.

Dans un second temps, le développement d'opales inverses codopées azote-métal sera détaillé dans ce chapitre.

La cristallinité, la qualité de leur structure, les propriétés optiques et la composition chimique des différentes opales inverses seront analysées. Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour les opales inverses en dioxyde de titane.

Les opales inverses seront testées pour la dégradation de rhodamine B sous lumière UV et visible. Des tests sous lumière bleue et verte pour la dégradation de bleu de méthylène seront aussi effectués pour déterminer la gamme d'activité photocatalytique des opales inverses. Cette activité sera corrélée aux propriétés physico-chimiques des opales inverses.

7.1 Dopage à l'azote, pourquoi ?

En plus des dopages à base d'ions métalliques, de nombreuses équipes se sont intéressées au dopage à base d'anions à la place des cations. Parmi les anions utilisés, le plus employé est l'azote qui, selon Asahi et ses collaborateurs [44], est l'ion le plus efficace pour la photocatalyse car la substitution de l'oxygène par l'azote permet le rétrécissement du band gap électronique en élargissant la bande de valence du dioxyde de titane. Cette diminution intervient suite au mélange des orbitales électroniques N_{2p} et d'O_{2p}. L'énergie des bandes de valence et de conduction est directement dépendante de l'énergie des orbitales qui interagissent pour les former. Les différents groupes qui ont travaillé sur le dopage à l'azote ont mis en évidence l'existence de plusieurs espèces chimiques dans les matériaux dopés : de l'azote interstitiel (oxydes d'azote NO_x) [45] et de l'azote substitutionnel Ti-N [46]. En fonction du type de dopage, interstitiel ou substitutionnel, l'activité photocatalytique va être influencée. Dans la littérature, il n'y a pas d'entente sur la raison de l'activité accrue du dioxyde de titane dopé à l'azote sous lumière visible. Deux grandes hypothèses se distinguent : soit le band gap est réduit par élargissement des bandes de valence et de conduction par le mélange des orbitales de l'azote avec celle de l'oxygène [47] [48], soit il y a création de nouveaux niveaux d'énergie localisés dans le band gap électronique [46] [49]. Il est probable que les deux hypothèses se rencontrent en réalité.

Dans le cas du dopage substitutionnel, Figure 7.1, l'activité serait liée à l'occupation des niveaux N_{2p} situés au-dessus de la bande de valence combinée à la création de niveaux énergétiques intermédiaires localisés sous la bande de conduction. Certains groupes [50] [51] ont observé par photoluminescence et par résonance paramagnétique électronique un ensemble d'états d'énergie situés à 2,9 eV sous la bande de conduction. Ce sont ces états qui semblent être à la base de l'activité photocatalytique dans le visible comme le groupe de Di Valentin l'a souligné [52]. Ses études théoriques ont mis en évidence les effets des deux types de dopage à l'azote. Dans le dopage substitutionnel, l'azote remplace l'oxygène au sein de la maille. Les liaisons Ti-N (2,33 Å) sont plus longues que les liaisons Ti-O (1,95Å) [53]. L'azote modifie donc la maille cristalline et les interactions entre les éléments et réduit le band gap électronique.

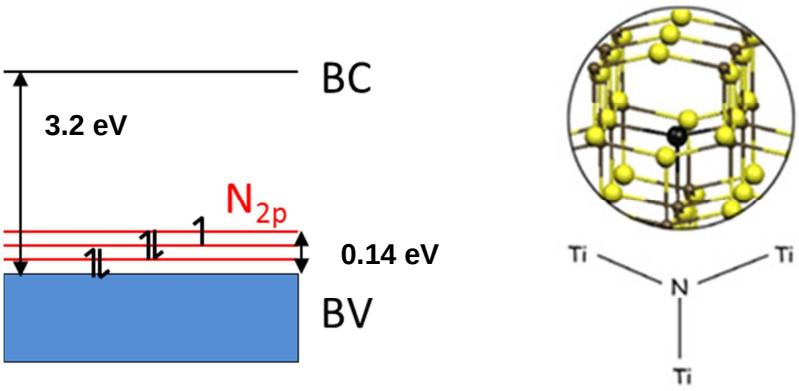


Figure 7.1 Schéma des bandes du dioxyde de titane dopé à l'azote de manière substitutionnelle et de l'insertion au sein de la maille [52].

Dans le cas du dopage interstitiel, Figure 7.2, l'azote est lié à un atome d'oxygène et interagit au travers de sa liaison π avec le titane. Le band gap électronique est réduit par la formation des orbitales π^* du NO.

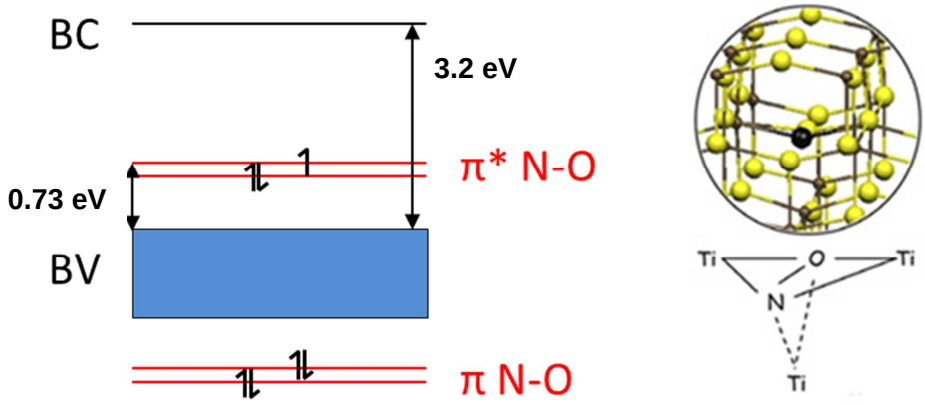


Figure 7.2 : Schéma des bandes du dioxyde de titane dopé à l'azote de manière interstitielle et de l'insertion au sein de la maille [52].

De nombreuses méthodes de dopage ont été développées pour obtenir du dioxyde de titane dopé à l'azote. On peut les séparer en trois grandes catégories :

- La méthode sol-gel [54]. Cette méthode exploite le principe d'hydrolyse et de condensation des précurseurs de titane. En présence d'amine et d'eau, le pH de la solution devient basique et la réaction de condensation est accélérée. Des nanoparticules [55] et des gels [54] de dioxyde de titane dopés à l'azote ont été obtenus. Les matériaux synthétisés sont colorés en jaune indiquant une incorporation de type interstitielle. Efficace pour obtenir des poudres et des gels, cette voie de synthèse ne permet pas, en utilisant les protocoles de la littérature, de synthétiser des sols stables car un gel ou des précipités se forment rapidement.
- La calcination en présence de précurseurs azotés. Il existe deux possibilités pour obtenir des matériaux grâce à cette méthode. La première [56] consiste en la calcination d'une poudre de dioxyde de titane, sous une atmosphère riche en ammoniac (NH_3), à une température comprise entre 500 et 700 °C. La seconde, développée par Nosaka *et al.* [57], est la calcination d'un mélange de poudre de dioxyde de titane avec une source azotée (urée, guanidine, etc.) pour favoriser l'incorporation de l'azote.

- La CVD activée par traitement plasma [58]. Le principe de cette méthode est proche de la CVD. Dans une première chambre, le précurseur de titane est porté en température (100 °C) et vaporisé sous un flux d'argon. Dans une chambre en parallèle, l'ammoniac est transféré sous un plasma pour être ionisé. Les deux flux sont ensuite guidés vers un four dans lequel ils réagissent et forment l'oxynitrure de titane (TiN_xO_y). Le but de ce montage est d'activer l'ammoniac avant de le mettre en contact avec le titane, pour favoriser la réaction entre ce dernier et l'azote. Le schéma du montage est décrit sur la Figure 7.3. En utilisant cette méthode, le titane est mis en présence de l'azote avant de former le réseau d'oxyde de titane. Par conséquent, le phénomène de ségrégation est peu présent.

  Cette voie de synthèse est efficace et permet un contrôle aisé du taux de dopage mais nécessite un appareillage conséquent pour contrôler le flux de gaz et permettre la vaporisation des composés.

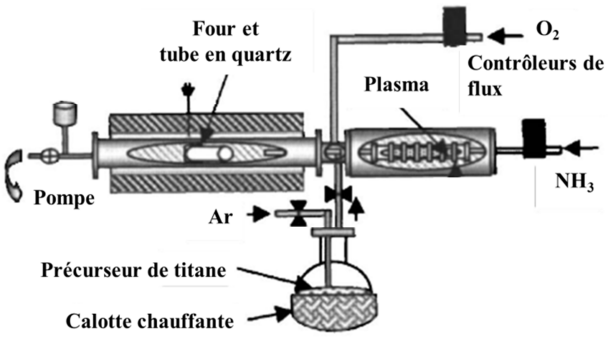


Figure 7.3 : Schéma du système de *Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition* [58].

Des méthodes électrochimiques [59], d'oxydation de nitrure de titane (TiN) [60] et d'implantation ionique [61] ont aussi été développées, mais sont moins courantes pour la synthèse de matériaux dopés.

7.2 Résultats

7.2.1 Analyse des propriétés optiques par microscopie optique et spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse

Afin d'observer l'iridescence et la couleur des matériaux dopés, des analyses par microscopie optique ont été réalisées. Le dioxyde de titane est de couleur blanche, due à son absorption lumineuse dans le domaine UV. Une fois dopé, en fonction de la méthode de dopage, le matériau présente soit une coloration blanche, Figure 7.4A, si la première méthode de dopage est utilisée, soit jaunâtre, Figure 7.4B, si la troisième méthode est utilisée. Dans les deux cas, de l'iridescence est observée et la couleur réfléchie dépend de la taille des cavités sphériques dans la structure. Par exemple, la Figure 7.4 présente différentes opales inverses en dioxyde de titane dopé avec les deux méthodes de synthèse employées. Les moules opalins utilisés pour la formation de ces opales étaient issues de deux synthèses différentes ce qui explique la variation dans la couleur de l'iridescence. La couleur réfléchie par le matériau, dont l'énergie correspond à celle de la bande interdite photonique, indique à la fois la taille des sphères creuses dans la matrice et la bonne organisation de la structure microscopique. Sur tous les échantillons, il existe des zones qui ne présentent pas le phénomène d'iridescence, probablement due à des défauts dans la structure, défauts issus d'un mauvais assemblage des billes de polystyrène et à une contraction du réseau lors de la calcination du moule opalin.

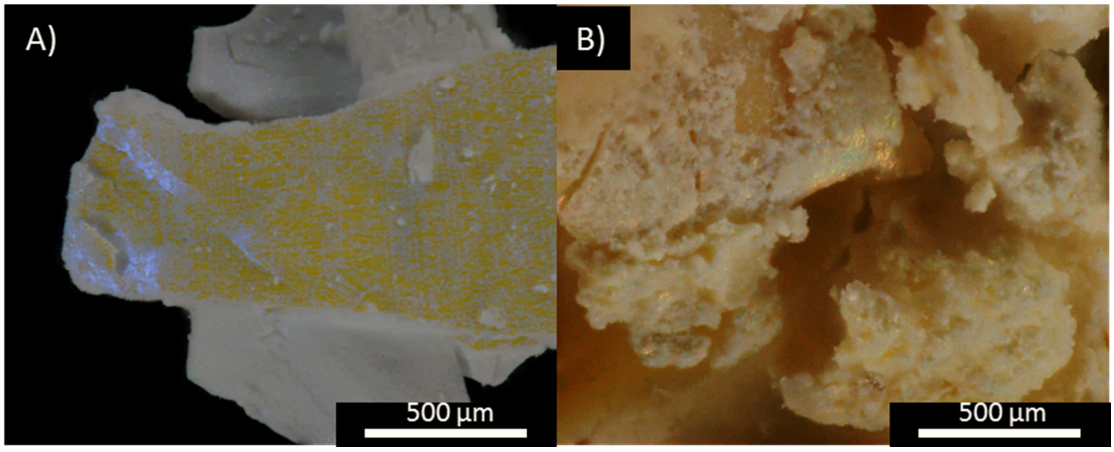


Figure 7.4 : Microscopies optiques A) d'une opale inverse en dioxyde de titane dopé à l'azote de manière synthétique (source : NH_4Cl) B) d'une opale inverse en dioxyde de titane dopé à l'azote de manière post-synthétique (source : $CO(NH_2)_2$).

Dans le cas des opales inverses en dioxyde de titane dopées à l'azote de manière synthétique, l'analyse par spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse ne met pas en évidence de déplacement important dans la bande d'absorption. Elle se situe vers 400 nm, à la limite du domaine UV (Figure 7.5). Au-delà de longueur d'onde, la majorité de la lumière est réfléchie par le matériau. La valeur de band gap électronique pour l'opale inverse dopée de manière synthétique mesurée grâce à la méthode de Kubelka-Munk, déjà utilisé dans le cas des opales dopées aux ions métalliques et non dopées, est de 3,05 ± 0,1 eV . Cette valeur est légèrement inférieure à celle référencée pour l'anatase pure qui est de 3,2 eV [4]. Elle est en accord avec la réduction théorique du band gap électronique de 0,14 eV induite par le dopage substitutionnel.

Dans le cas du dopage post-synthétique, le matériau est de couleur jaune et présente un déplacement important dans son absorption lumineuse vers le domaine visible. Ce déplacement indiquerait une forte réduction du band gap électronique. La différence de band gap électronique entre l'anatase pure et l'anatase dopée par méthode post-synthétique pourrait être due à l'incorporation d'azote interstitiel sous la forme de monoxyde. Son incorporation au sein de l'anatase créerait ainsi des niveaux d'énergie intermédiaires dans la structure des bandes de l'échantillon.

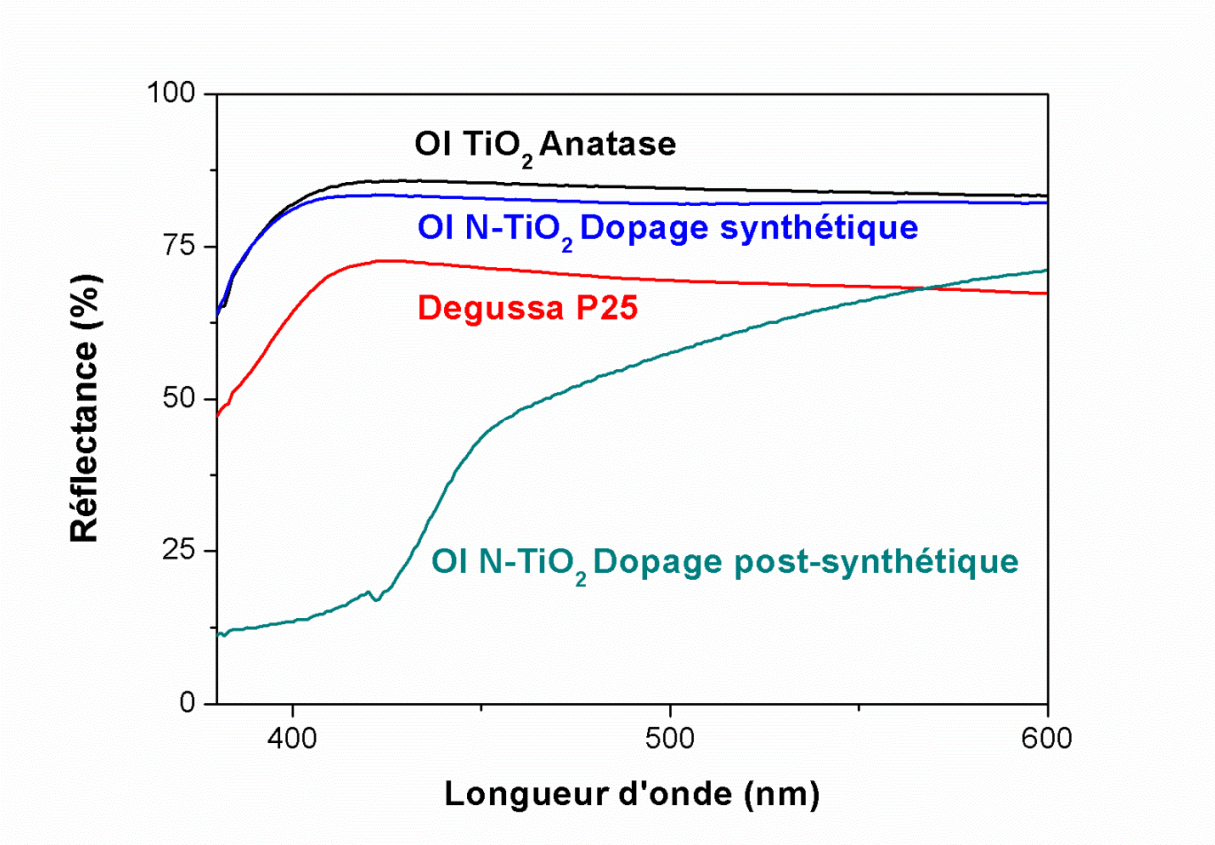


Figure 7.5 : Spectre de réflectance diffuse d'une opale inverse à base de dioxyde de titane pur, du Degussa P25, d'une opale inverse dopée de manière synthétique à l'azote et d'une opale inverse dopée de manière post-synthétique.

7.2.2 Vérification microscopique de la qualité de la structure opaline par microscopie électronique

Les opales inverses synthétisées ont été analysées par microscopie électronique à balayage pour mesurer la taille des sphères et vérifier l'organisation microscopique des échantillons. La Figure 7.6 présente une opale inverse dont la taille des pores est de 300 nm. Dans les deux cas, les opales inverses synthétisées présentent une contraction du réseau et des fractures sont observées sur les échantillons suite à cette contraction. Les sphères subissent une réduction de presque 100 nm suite à la formation de la structure en oxyde métallique [5] [6]. Une structure de bonne qualité est décelable sur plusieurs micromètres carrés et sur plusieurs couches (3 à 4 couches sont visibles). Grâce à ses trois couches décelables, il est possible de mettre en avant l'organisation cubique à faces centrées de la structure. Dans le cas de l'opale obtenue de manière post-synthétique, des dépôts sont initialement observés, à cause d'un

surplus d'urée et du dépôt de sous-produits azotés (acide isocyanique, mélamine) formés lors de la calcination. Un simple lavage à l'eau distillée permet d'en ôter une bonne partie et de libérer la structure opale inverse, présentée sur la Figure 7.6B. La mélamine étant peu soluble dans l'eau, des restes de sous-produits sont toujours présents dans la structure.

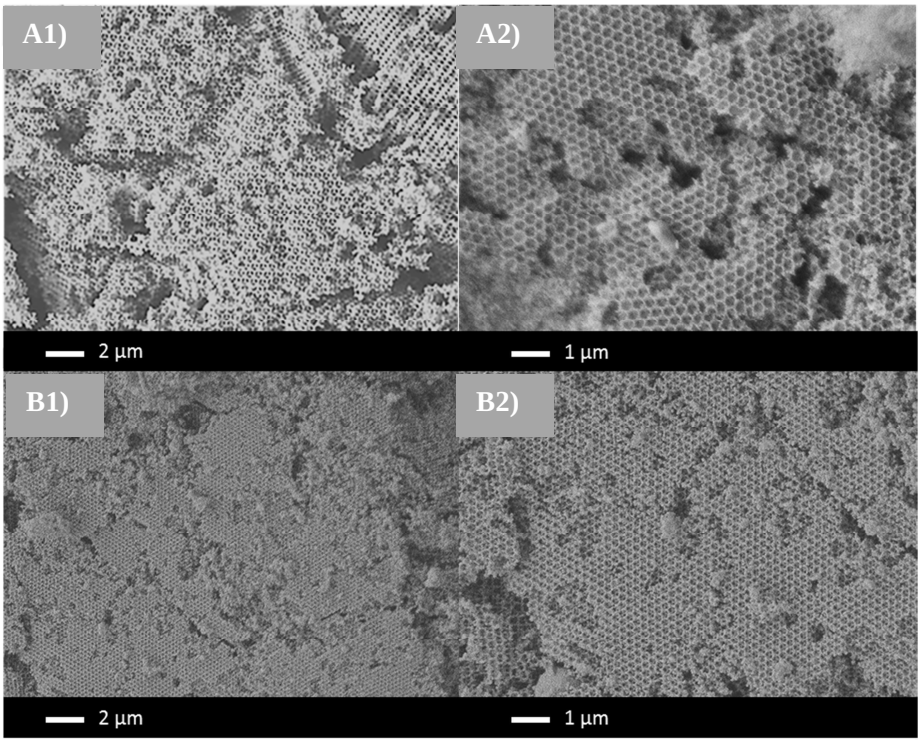


Figure 7.6 : Micrographies MEB d'opale inverse dopées à l'azote A) de manière synthétique B) de manière post-synthétique. Grossissement 1) 5 000 X 2) 10 000 X.

En utilisant la loi de Bragg modifiée avec les tailles des sphères creuses mesurées et avec l'indice de réfraction effectif théorique de l'anatase (n_{eff} = *1,39*), la longueur d'onde principale réfléchie par la bande interdite photonique peut être déterminée. Pour l'opale inverse dopée de manière post-synthétique, avec des billes de 360 nm, la longueur d'onde serait de 820 nm tandis que celle de l'opale dopée de manière synthétique, avec des billes de 285 nm, serait de 650 nm. Dans les deux cas, une structure de bonne qualité est obtenue et les longueurs d'onde réfléchies par la bande interdite photonique dépendent de la taille des cavités sphériques.

Les propriétés optiques du matériau vont être modifiées par la présence des défauts. Les fractures vont entraîner une réduction de l'indice de réfraction effectif du matériau car elles vont insérer plus d'air dans la structure réelle que dans la structure théorique. Néanmoins, un lien entre la taille des sphères et la bande interdite photonique est présent. Les défauts observés sont essentiellement issus du moule utilisé.

Ils correspondent à l'absence de billes et des désorganisations locales de leur assemblage, ainsi qu'aux fractures suite à la contraction du réseau.

L'observation des opales inverses, par la microscopie électronique en transmission, permet de visualiser les cristallites formant les parois de l'opale inverse. Les cristallites, dans le cas des opales inverses dopées de manière synthétique (Figure 7.7), présentent une taille moyenne de 25 nm, plus petite que ceux de l'opale inverse en pur dioxyde de titane (30 nm) à cause de l'incorporation de l'azote dans le cristal. La taille des vides est de 290 nm dans la structure. Dans le cas du dopage post-synthétique, la taille des pores de 350 nm de diamètre et celles des cristallites est d'environ 24 nm, avec une dispersion assez large. Les parois ont une taille de 40 nm au point le plus étroit de la structure pour tous les échantillons. Ces différentes mesures peuvent être mises en parallèle avec des analyses DRX.

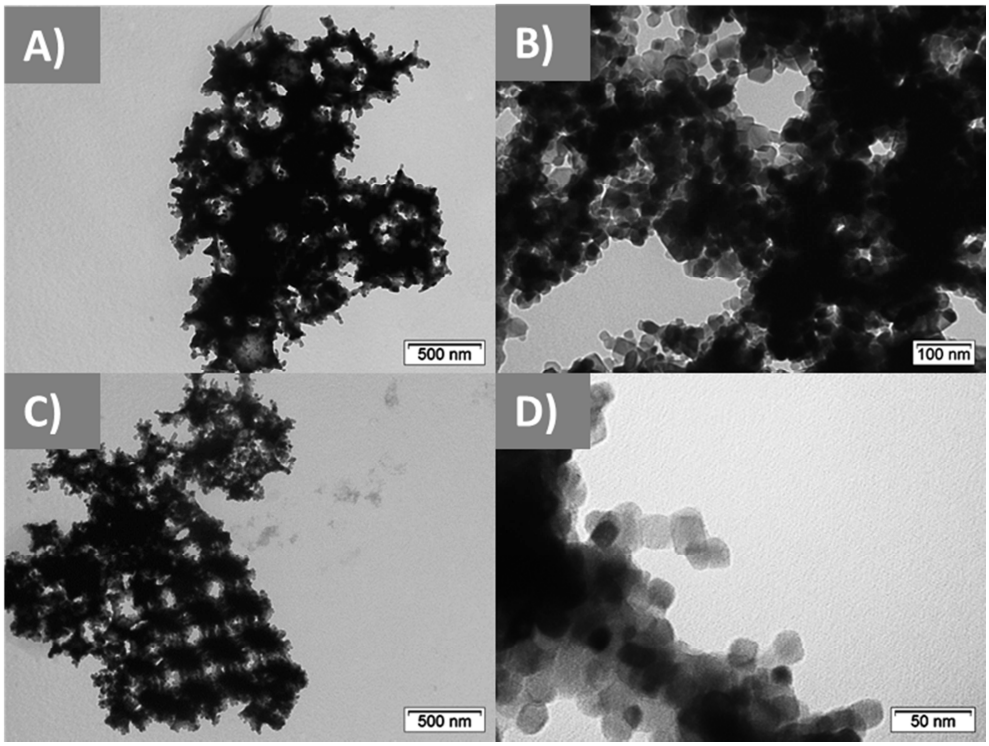


Figure 7.7 : Micrographies MET des opales inverses en dioxyde de titane dopé à l'azote A,B) de manière synthétique (NH_4Cl) C,D) de manière post synthétique ($CO(NH_2)_2$).

7.2.3 Étude de la cristallinité des opales inverses par la technique de diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman

Les échantillons en dioxyde de titane dopé à l'azote de manière synthétiques et post synthétiques ont été analysés par DRX (Figure 7.8). La phase cristalline de l'échantillon synthétique est de type anatase avec les pics principaux à 25 °- (101), à 38 °- (004), à 48 °- (200), à 54 °- (105) et à 56 °- (211) sans perturbation du diffractogramme.

L'insertion substitutionnelle se traduit par le remplacement d'un atome d'oxygène (de rayon ionique de 1,36 Å) par un atome d'azote (de rayon ionique de 1,46 Å) ce qui peut perturber la maille. Le rayon ionique de l'azote, plus grand, peut forcer un éloignement des atomes voisins, allongeant les longueurs de liaison et se répercuter au travers de la maille. Dans le cas de l'opale inverse dopée de manière synthétique, le taux d'azote incorporé est trop faible pour réellement perturber la maille cristalline.

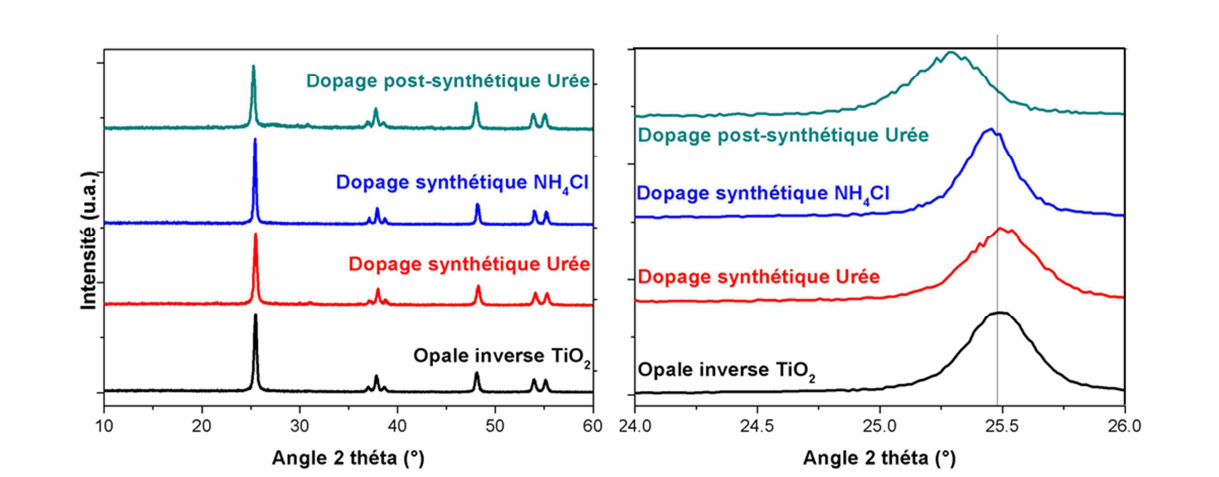


Figure 7.8 : Diffractogrammes des différentes opales inverses dopées de manière synthétique et post-synthétique à l'azote et zoom sur le pic (101).

Dans le cas de l'opale inverse dopée de manière post-synthétique, le diffractogramme est caractéristique du schéma de diffraction de l'anatase. Cependant, un léger décalage (0,3 °) vers des plus petits angles est observé. Ce déplacement peut indiquer que l'insertion de l'azote perturbe la maille cristalline de l'anatase en accroissant les distances interatomiques et en augmentant la taille des cristallites. Dans le cas de l'insertion interstitielle, l'azote s'ajoute dans un interstice de la maille d'anatase. Son insertion locale force la structure cristalline et ne se répète pas de manière périodique, elle accroit légèrement la maille mais n'amène pas à la détection de nouveaux pics dans le diffratogramme.

Les différents échantillons présentent une taille de cristallite similaire, comprise entre 22 et 24 nm, estimée à partir de l'équation de Scherrer.

L'analyse par spectroscopie Raman des opales inverses dopées de manière synthétique et post-synthétique ne montre pas de différence dans le déplacement des raies spécifiques à l'anatase. Dans la littérature, Yang a mis en évidence l'absence de variation dans les analyses Raman lors de tests sur de poudres d'anatase dopée à l'azote [62].

7.2.4 Détermination de la composition chimique des opales inverses dopées par spectrométrie photoélectronique X et analyse dispersive en énergie X

L'analyse XPS permet de déterminer les atomes présents en surface de l'échantillon ainsi que leur étage d'oxydation. Les Tableau 7.1 et Tableau 7.2 présentent les pourcentages atomiques mesurés par XPS et par EDX pour les échantillons dopés de manière synthétique au chlorure d'ammonium et de manière post-synthétique à l'urée.

Dans le cas du dioxyde de titane dopé à l'azote de manière synthétique, spectre XPS sur la Figure 7.9, les atomes d'oxygène présentent deux pics, un à 529,5 eV, caractéristique du dioxyde de titane et le second à 531,1 eV correspondant à une liaison O-H. Il s'agit probablement de groupement hydroxyles liés au titane présent en surface. L'analyse du titane présente un doublet avec un pic à 458,5 eV et un autre à 464,2 eV, caractéristiques du dioxyde de titane. L'azote présente un seul pic à 398,4 eV, spécifique à des N-Ti, dopant de manière interstitielle la structure. Ces agents dopants peuvent être des sources actives pour la photocatalyse agissant soit comme des photosensibilisateurs (en captant les photons avant de transféré les excitons au matériau) soit comme des pièges pour les charges photogénérées [63] [64]. Le taux de dopage de l'échantillon est assez faible, l'analyse EDX est la seule technique à avoir quantifié l'azote dans l'échantillon. Il vaudrait 0,97 At.% ce qui est légèrement inférieur à la quantité incoporée (de 2 % d'azote). Dans le cas du titane et de l'oxygène, la réponse est similaire pour les deux analyses (XPS : O/Ti = 1,82 et EDX : O/Ti = 1,98) et est très proche de la valeur théorique d'un titane pour deux oxygènes. L'analyse XPS a permis de mettre en évidence l'étage d'oxydation -3 et l'environnement chimique de l'azote. La quantité d'azote n'a pas pu être déterminée car la réponse était trop faible pour la sensibilité de l'appareil.

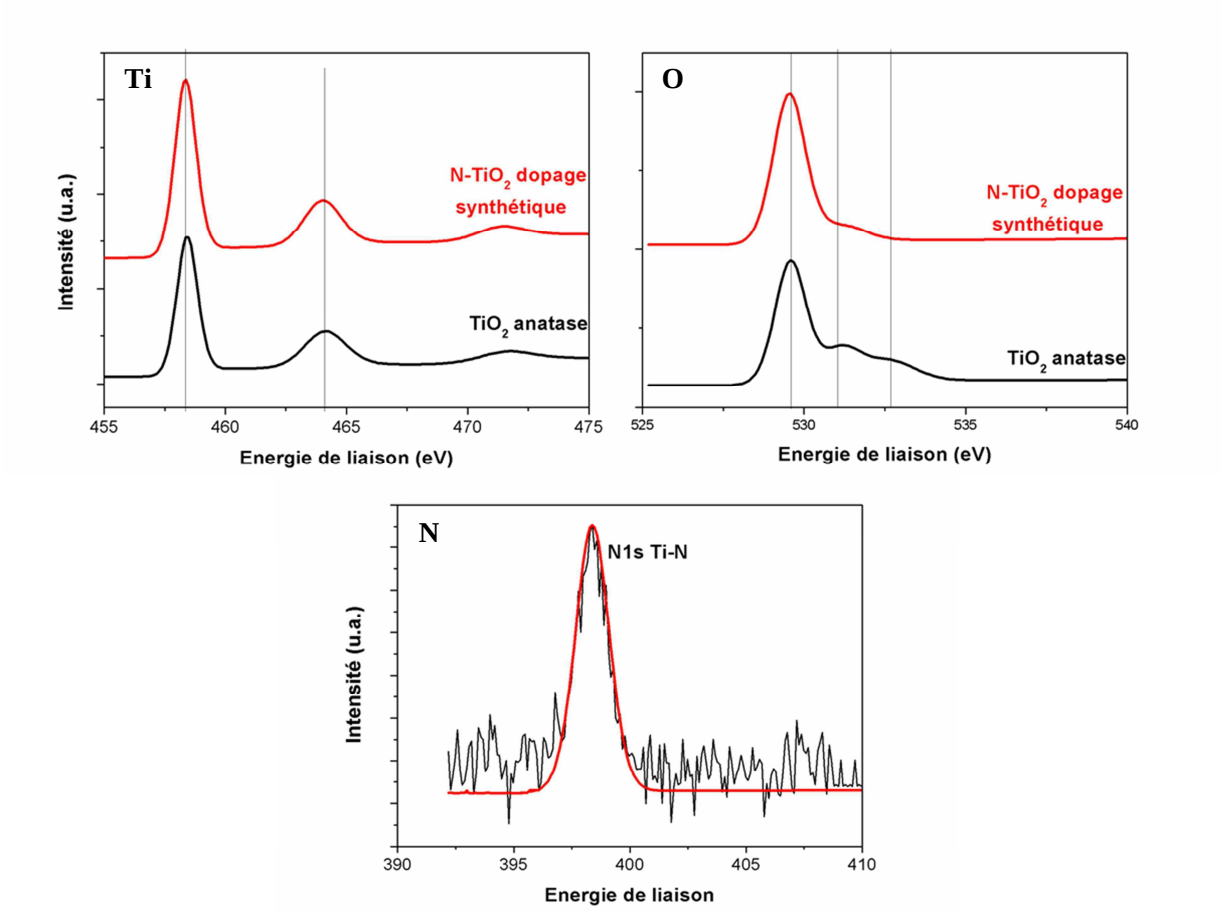


Figure 7.9 : Spectres XPS d'une opale inverse dopée à l'azote de manière synthétique (source : NH_4Cl), spectre du Ti, de l'O et du N.

Tableau 7.1: Analyse XPS comparée à l'analyse EDX d'une opale inverse en dioxyde de titane dopée à l'azote de manière synthétique. nd = non déterminé.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*34,1 (± 4,5)*	*31,0 (± 3,2)*
O	*62,1 (± 7,1)*	*61,4 (± 7,7)*
N	*nd*	*0,6*
N/N+O	*nd*	*0,97*

L’opale inverse dopée de manière post-synthétique, avec une incorporation interstitielle de l’azote, présente un taux de dopage plus important. La quantité d’azote mise en contact est beaucoup plus élevée à cause de la proximité entre le précurseur azoté et le dioxyde de titane. L’analyse du spectre XPS de l’azote révèle la présence de deux composantes, Figure 7.10. La première composante, la plus importante, apparaît à 399,2 eV est due à la présence de liaison Ti-O-N et d’azote pyrrolique. La deuxième composante, à 401,3 eV, est liée aux azotes quaternaires. Ces résultats permettent de mettre en évidence la formation des sous-produits (mélamine et acide isocyanique) qui n’ont pas pu être enlevés entièrement du milieu. De plus, la présence des liaisons Ti-O-N n’est pas mise en évidence avec certitude parce que l’azote pyrrolique répond avec la même énergie. Le spectre du titane comme celui de l’oxygène sont est similaire à ceux obtenu pour le dioxyde de titane.

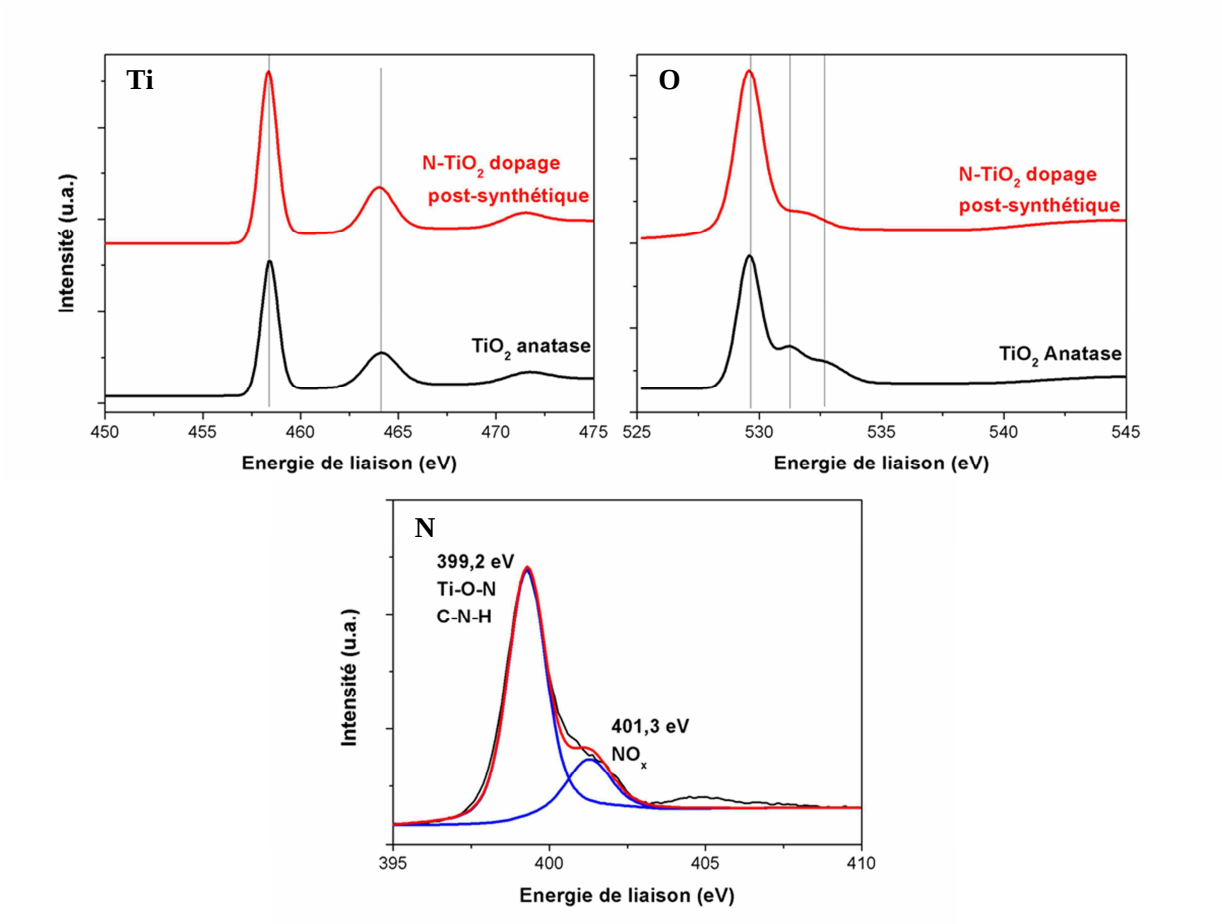


Figure 7.10 : Spectres XPS d'une opale inverse dopée à l’azote de manière post-synthétique (source : $CO(NH_2)_2$), spectre du Ti, de l'O et du N.

Tableau 7.2 : Analyse XPS comparée à l'analyse EDX d'une opale inverse en dioxyde de titane dopé à l'azote de manière post-synthétique (source : $CO(NH_2)_2$).

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*22,3 (± 3,9)*	*28,4 (± 5,2)*
O	*30,1 (± 4,7)*	*56,3 (± 6,8)*
N	*27,1 (± 5,1)*	*7,6 (± 1,3)*
N/N+O	*47,38*	*11,9*

Dans le cas du dopage synthétique, Figure 7.11, les quantités atomiques détectées par EDX sont d'environ 0,6 % pour l'azote, de 31,0 % pour le titane et de 61,4 % pour l'oxygène. Un bon ratio titane/oxygène est observé. Dans le cas du dopage post-synthétique, la mesure indique des quantités atomiques de 28,4 % pour le titane, de 56,3 % pour l'oxygène et de 7,6 % pour l'azote. Un très bon ratio d'environ 1 pour 2, entre le titane et l'oxygène/l'azote, est à nouveau obtenu.

Le taux de dopage à l'azote dans le dopage post-synthétique est donc de 11,9 At. % ce qui est beaucoup plus important que dans le cas du dopage synthétique où il est de 0,97 At.%. Cependant, la valeur réelle, dans le cas du dopage post-synthétique, est probablement plus faible car la présence des sous-produits azotés faussent les résultats obtenus.

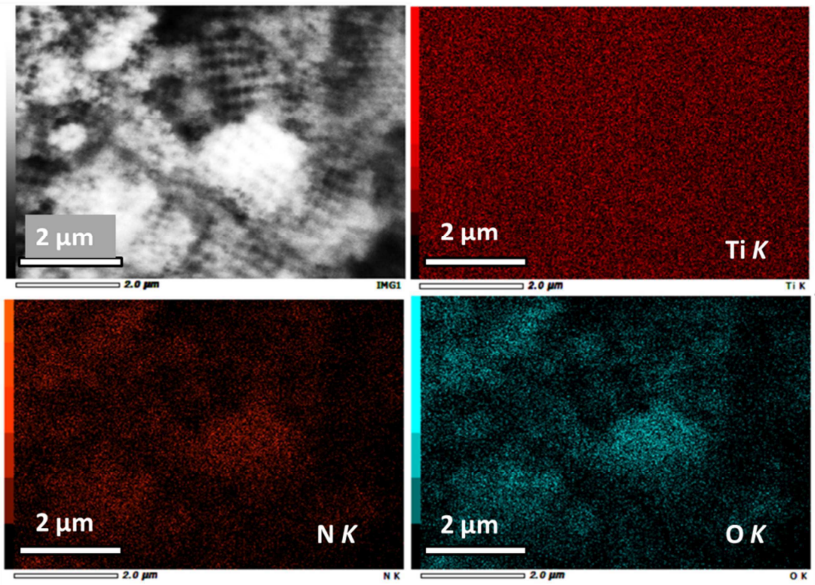


Figure 7.11 : Mapping élementaire d'une opale inverse dopée de manière synthétique à l'azote (source : NH_4Cl).

L'homogénéité des matériaux a été évaluée en effectuant un mapping des différents éléments. Dans les deux cas, les éléments sont répartis de manière homogène sur plusieurs centaines de micromètres carrés. La présence de potassium dans la mesure est due à l'utilisation du peroxodisulfate de potassium comme initiateur de la polymérisation du moule opalin en polystyrène. Du carbone, non présenté, a aussi été détecté avec 6,9 % dans l'échantillon. Cette présence est liée aux sous-produits formés lors du dopage (mélamine) et au CO_2.

7.2.5 Étude de l'impact du dopage sur la porosité des opales inverses par adsorption et désorption d'azote et par porosimétrie au mercure

L'analyse par absorption et désorption d'azote, Figure 7.12, fournit un isotherme d'adsorption de type II qui est caractéristique des matériaux macroporeux (taille de pores > 50 nm). La surface spécifique de l'échantillon est de 17,4 m^2/g pour l'opale dopée de manière synthétique et de 17,3 m^2/g pour l'opale dopée de manière post-synthétique. Le dopage, qu'il soit synthétique et post-synthétique, n'impacte pas suffisamment la structure physique pour perturber la surface spécifique des opales inverses. La différence observée entre les deux valeurs de surface spécifique est négligeable.

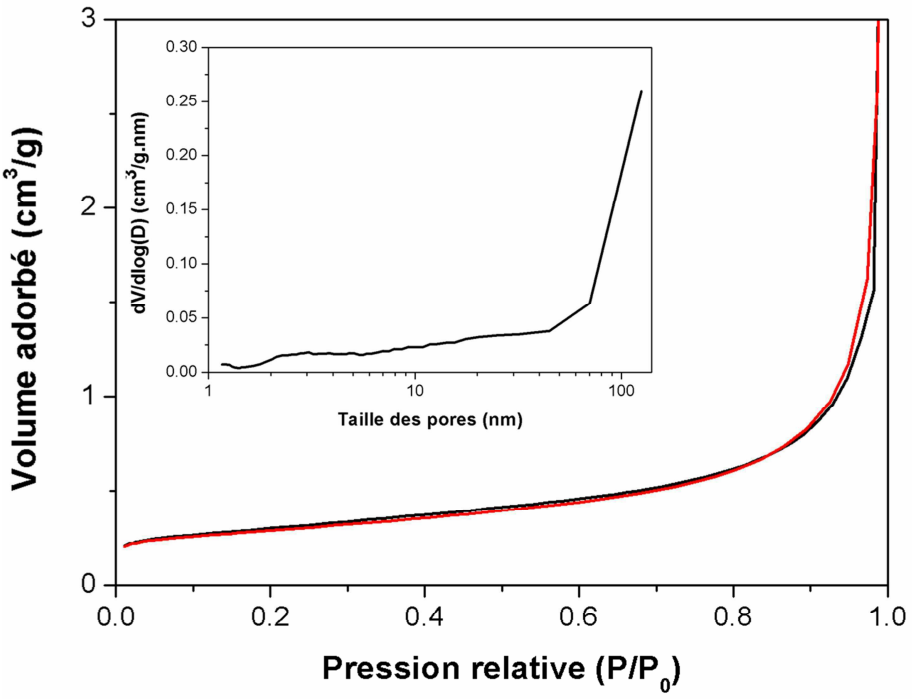


Figure 7.12 : Analyse par adsorption et désorption d'azote d'une opale inverse dopée de manière post-synthétique inset distribution de la taille des pores de l'échantillon.

Seul l'échantillon dopé de manière post synthétique a été analysé par porosimétrie au mercure (Figure 7.13). Les résultats indiquent la présence de deux tailles de pores au sein de la matrice de 110 nm et 250 nm, la première correspondant aux connexions inter-sphériques déjà observées sur la Figure 7.6 et la Figure 7.7 prises par microscopie électronique. La deuxième taille de pores observée est liée directement aux cavités sphériques composant la structure de l'opale inverse.

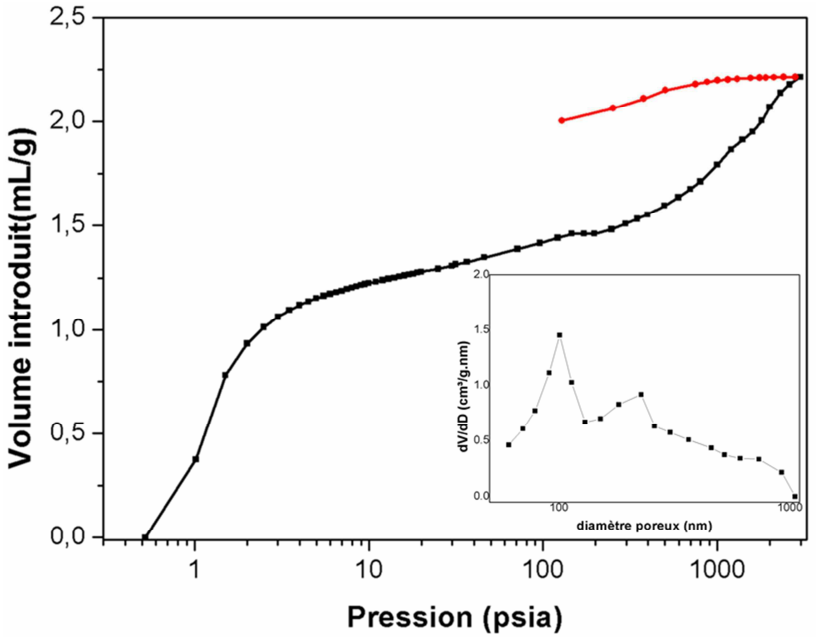


Figure 7.13 : Analyse par porosimétrie au mercure d'une opale inverse à base de dioxyde de titane dopée à l'azote de manière synthétique avec une taille de pore théorique de 260 nm inset distribution de la taille des pores.

7.2.6 Impact de l'incorporation de l'azote sur les propriétés photocatalytiques

Deux types d'opales inverses dopées à l'azote ont été synthétisés. La première série d'opales inverses a été dopée de manière substitutionnelle par dopage synthétique comme l'indique l'analyse XPS et présente un band gap électronique légèrement réduit, se situant toujours dans le domaine UV (3,1 eV = 400 nm). La seconde série a été dopée de manière interstitielle avec la formation de NO dans la maille cristalline du dioxyde de titane. Ces matériaux ont été préparés en suivant la voie de dopage post-synthétique. Le band gap électronique de ce matériau est réduit fortement avec une valeur théorique de 2,47 eV.

Ces deux séries d'opales inverses ont été testées photocatalytiquement sous lumière UV, sous lumière visible, sous LED bleus et sous LED verts. Les constantes de vitesse mesurées et les valeurs de band gap électronique sont reprises sur le Tableau 7.3.

Tableau 7.3 : Valeurs des constantes de vitesse de différentes opales inverses dopées à l'azote pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière UV et sous lumière visible et pour la dégradation du bleu de méthylène sous lumière bleue et verte. Valeurs des BGE mesurées par la méthode de Kubelka-Munk à partir des mesures de réflectance.

Matériau	K_{UV} (min^{-1})	$K_{visible}$ (min^{-1})	K_{bleu} (min^{-1})	K_{vert} (min^{-1})	BGE (eV)
IO TiO2	0,0614 *(3)* ± 0,0046	0,0027 *(3)* ± 0,0007	0,0013 *(2)* ± 0,0005	0,0007 *(2)* ± 0,0003	3,16 (± 0,08)
P25	0,0232 *(3)* ± 0,0024	0,0037 *(3)* ± 0,0009	0,0014 *(2)* ± 0,0004	0,0008 *(2)* ± 0,0004	2,95 (± 0,08)
TiO_2 synthétique	0,0686 *(2)* ± 0,0039	0,0032 *(2)* ± 0,0009	0,0012 *(1)*	nd	3,06 (± 0,08)
TiO_2 post-synthétique	0,0146 *(1)*	0,0365 *(2)* ± 0,0024	0,0250 *(2)* ± 0,0021	0,0215 *(2)* ± 0,0022	2,47 (± 0,06)

Le dopage à l'azote semble être la meilleure solution pour améliorer l'activité photocatalytique des opales inverses par rapport au dopage métallique. Les valeurs de constantes de vitesse sont les plus élevées mesurées sur les matériaux à base de dioxyde de titane au cours de ce travail, peu importe la source utilisée.

Le dopage synthétique permet l'incorporation d'une faible quantité d'azote de manière substitutionnelle dans la maille cristalline. L'activité de l'opale inverse (0,0686 min^{-1}) est supérieure d'un facteur trois par rapport à celle du P25 (0,0232 min^{-1}). Elle est aussi légèrement supérieure par rapport à l'opale en dioxyde de titane (0,0614 min^{-1}). L'incorporation de l'azote au sein de la maille cristalline a permis de réduire le band gap électronique (0,1 eV) du dioxyde de titane ce qui entraine l'exploitation d'une plus grande quantité de longueurs d'ondes (et donc de plus de photons) pour la photocatalyse. Lors des tests sous lumière visible, l'opale inverse dopée à l'azote (0,0032 min^{-1}) a présenté une activité similaire à celle de l'opale en dioxyde de titane pur (0,0027 min^{-1}) car l'énergie nécessaire pour former les paires électron- trou est supérieure à celle des photons du domaine visible.

Dans le cas du dopage post-synthétique, l'activité photocatalytique des différents échantillons est déplacée dans le domaine du visible. Les activités mesurées lors des tests sous lampes visibles (0,0365 min^{-1}), bleues (0,0250 min^{-1}) et vertes (0,0215 min^{-1}) sont les plus élevées obtenues lors de nos recherches sur le dioxyde de titane. Elles sont largement supérieures à celles des opales inverse en dioxyde de titane pur (visible = 0,0027 min^{-1}, bleu = 0,0013 min^{-1} et vert = 0,0007 min^{-1}). Cette activité accrue est due à l'incorporation d'azote sous la forme interstitielle au sein de la maille cristalline. Un niveau énergétique intermédiaire se formerait selon les études théoriques du groupe de Di Valentin à 0,7 eV au-dessus de la bande de valence du dioxyde de titane, réduisant le band gap électronique à 2,47 eV (= 500 nm), ce qui permet l'absorption des photons dans le domaine visible et la formation des paires électron-trou.

La Figure 7.14 présente les représentations schématiques du dioxyde de titane suite aux deux dopages à l'azote (synthétique et post-synthétique).

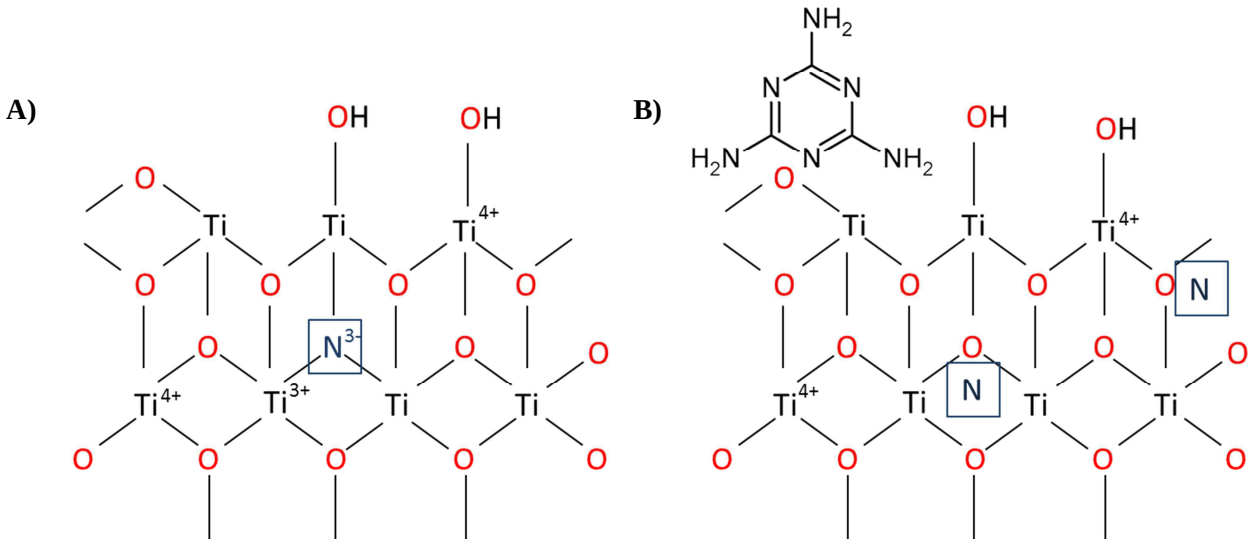


Figure 7.14 : Représentation schématique de A) la structure du dioxyde de titane suite au dopage à l'azote de manière synthétique B) la structure du dioxyde de titane suite au dopage à l'azote de manière post-synthétique.

7.3 Conclusion

Le dopage à l'azote peut se faire de deux manières différentes, le dopage de type substitutionnel et le dopage de type interstitiel. Les deux voies de dopage ont été développées soit par incorporation de l'azote durant la préparation du précurseur, soit par contact entre les opales inverses en dioxyde de titane précédemment synthétisées et de l'urée à 500°C. La première méthode a donné lieu à une incorporation substitutionnelle et la seconde, à une incorporation interstitielle, confirmées par analyse XPS. Les deux méthodes ont permis l'obtention d'opales inverses de bonne qualité avec une belle iridescence dont la couleur dépend de la taille des sphères creuses des matériaux. La phase cristalline est de l'anatase, la phase cristalline d'intérêt. Une double taille de pore est observé par MEB, MET et porosimétrie au mercure. Elles sont propres aux connexions intersphériques et aux cavités sphériques des opales inverses.

Le dopage substitutionnel permet une faible réduction du band gap électronique (0,1 eV) ce qui donne un matériau présentant une coloration blanche dû à l'absence d'absorption dans le visible. La DRX n'indique pas de variation par rapport au dioxyde de titane et la quantité d'azote incorporée, mesurée par EDX, est assez faible (< 1 At.% par rapport à l'oxygène).

Le dopage interstitiel entraine une importante réduction du band gap électronique et la coloration en jaune du matériau. La DRX indique un léger déplacement (0,3 °) vers les plus petits angles indiquant un élargissement faible de la maille lors de l'insertion de l'azote. La quantité d'azote détectée par EDX est assez importante (12 At.% par rapport à l'oxygène). Cependant, cet azote provient à la fois du dopage de la structure et de la réponse des sous-produits formés lors du dopage (principalement de la mélamine).

Les tests photocatalytiques effectués sur les opales inverses dopées à l'azote ont montré des résultats très intéressants. Les opales inverses dopées de manière synthétique (0,0686 min^{-1}) présente une activité accrue dans le domaine UV par rapport aux opales inverses non dopées (0,0614 min^{-1}) avec une activité supérieure de 10 %. En parallèle, les opales inverses dopées de manière post-synthétique possèdent une activité très importante dans le domaine du visible (0,0365 min^{-1}) avec des activités 10 fois supérieures aux références (P25 0,0037 min^{-1} - IO TiO_2 0,0027 min^{-1}). L'incorporation d'azote dans le matériau permet dans les deux cas d'accroitre la gamme d'énergie absorbable par le matériau et augmente ainsi sa capacité à former des paires électron-trou.

Ces résultats montrent que l'activité photocatalytique est très dépendante du type d'incorporation des ions au sein de la maille cristalline. Le type d'interaction et la quantité d'ion incorporé au sein d'un échantillon peut entrainer des variations importantes dans les activités photocatalytiques.

7.4 Opale inverse à base de dioxyde de titane codopée à l'azote-ion métallique

Afin d'accroitre davantage l'activité des matériaux, des opales inverses ont été synthétisées en combinant le dopage à l'azote et le dopage aux ions métalliques. Les dopages métalliques (piège à exciton, réduction du band gap électronique) et les dopages à l'azote (réduction importante du band gap électronique) modifient de manière différente les propriétés du photocatalyseur. Leur combinaison peut s'avérer utile avec un accroissement de l'activité photocatalytique sous la lumière visible grâce à un band gap électronique fortement réduit et une meilleure séparation des charges photogénérées.

7.4.1 Analyse des propriétés optiques

Les matériaux codopés ont tout d'abord été caractérisés par microscopie optique. La première observation est la coloration jaune des opales inverses codopées provenant de l'incorporation de l'azote dans la structure de l'opale. Cette observation, confirmée par une analyse en réflectance diffuse, indique un changement dans le band gap électronique. Cette diminution permet, en théorie, d'accroître la gamme d'absorption lumineuse du matériau et de pouvoir exploiter plus d'énergie. L'entièreté du bleu et du violet étant absorbé par le matériau, la couleur finale détectée est donc le jaune.

Dans le cas de l'opale codopée vanadium/azote, le matériau présente une coloration plus sombre, à cause de la combinaison de l'impact de l'azote et du vanadium sur la quantité de photons absorbée par le matériau. Il y a un effet synergétique entre le vanadium et l'azote qui va entrainer la formation d'une bande intermédiaire dans la structure, augmentant la capacité d'absorption lumineuse Le vanadium va . De plus, l'iridescence du matériau est visible, sur l'entièreté du matériau, avec des reflets rouges-orangées principalement. Sur la Figure 7.15, les différentes opales inverses en dioxyde de titane codopées sont exposées. La couleur réfléchie par la bande interdite photonique indique à la fois la taille des sphères vides dans la structure photonique et la bonne organisation de la structure microscopique. Certaines zones ne présentent aucune iridescence, ceci est probablement dû à des défauts dans la structure. Ces défauts sont principalement dus à une désorganisation des sphères lors de la formation du moule en polystyrène et à une contraction du réseau lors des calcinations.

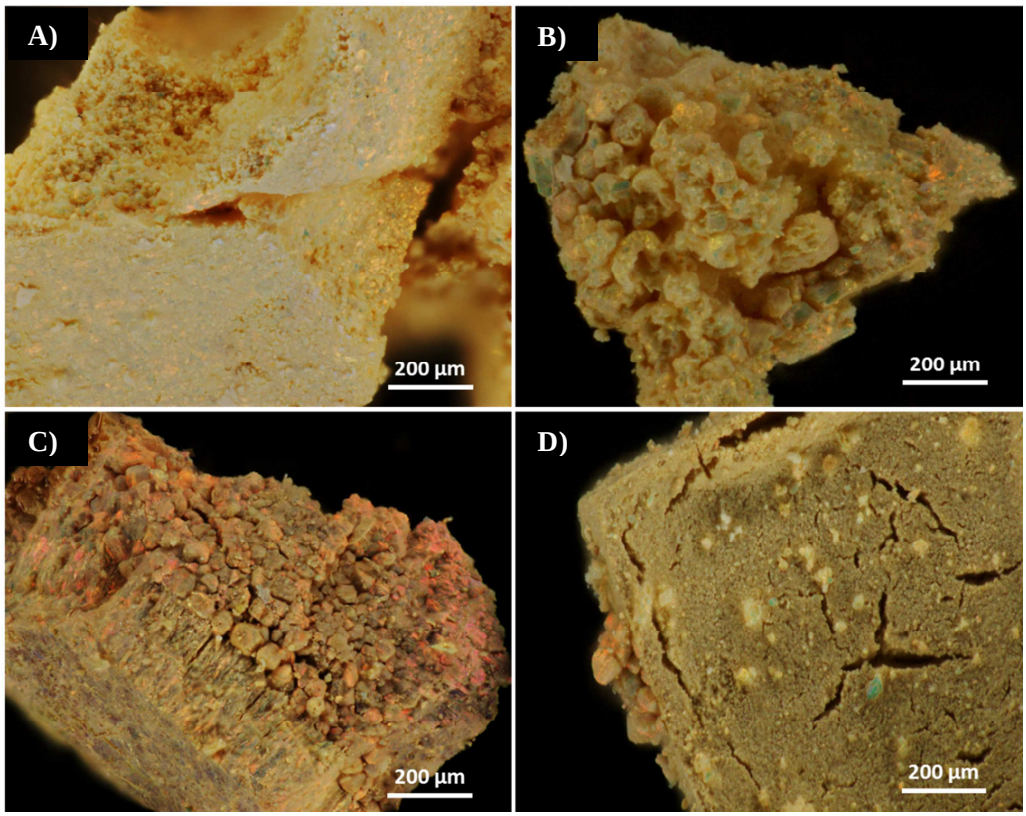


Figure 7.15 : Photographies par microscopie optique des opales inverses codopées A) azote- 3 At.% en hafnium B) azote- 3 At.% en tantale C) azote- 3 At.% en vanadium et D) azote- 3 At.% en niobium.

Sur les spectres de réflectance, sur la Figure 7.16, on observe une réflectance importante des échantillons au-delà de 600 nm avec la valeur minimum mesurée à 380 nm. Les quatre échantillons présentent une réduction similaire de leur réflectance par rapport aux opales simplement dopées avec les ions métalliques. La présence de l'azote entraine une augmentation de l'absorbance du matériau et s'additionne aux effets des éléments métalliques seuls. À cause de l'absorbance importante des opales codopées, on ne peut pas déterminer le band gap électronique en utilisant l'équation de Kubelka-Munk. On peut supposer une réduction similaire à celle qu'induit l'incorporation de l'ion azote interstitiel dans le dioxyde de titane pur, c'est-à-dire de 0,74 eV.

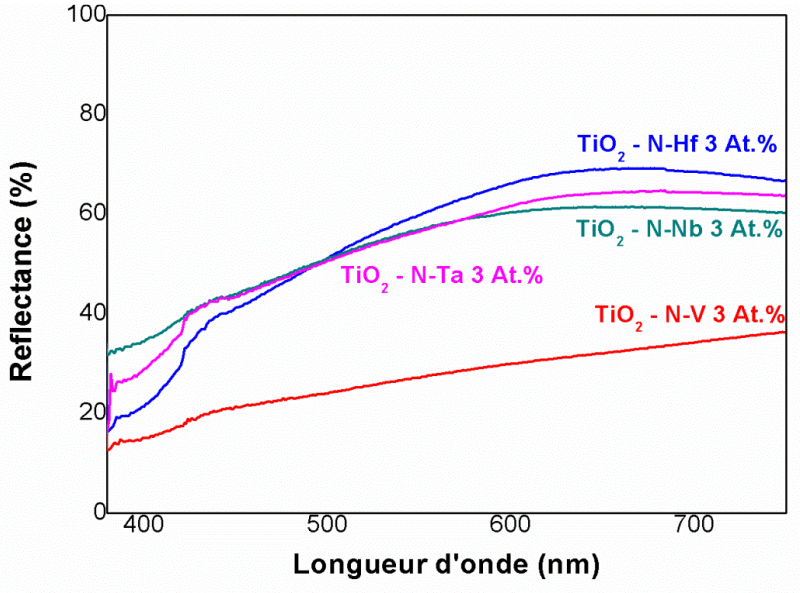


Figure 7.16 : Réflectance des opales inverses codopées à 3 At. % en ions métalliques à l'azote.

7.4.2 Vérification de la microstructuration des opales inverses

Afin de vérifier l'impact du codopage sur la structure opale inverse, des analyses par microscopie électronique à balayage des différents échantillons ont été effectuées. La Figure 7.17 présentent des opales inverses codopées azote-hafnium (A,B) et azote-niobium (C,D) avec des tailles de cavité sphérique de 310 ± 10 nm. L'incorporation de l'azote ne perturbe pas la structure tridimensionnelle des cristaux photoniques. Les matériaux présentent une bonne organisation, avec les fractures dues à la contraction du réseau lors de la calcination. On observe aussi, sur les échantillons, la présence d'un dépôt sous forme de voile. Ce voile est lié à la calcination en présence de l'urée et est probablement constitué de dépôts de mélamine qui n'ont pas pu être oxydés suite à l'absence d'oxygène dans le milieu. En appliquant la loi de Bragg modifiée avec la taille mesurée des sphères creuses et en utilisant un indice de réfraction effectif théorique de 1,39, la longueur d'onde maximale de la bande interdite photonique, spécifique à la structure, peut être calculée et vaudrait 700 nm. Cette taille est similaire pour toutes les opales codopées étudiées car le moule utilisé pour obtenir les opales inverses est identique. La méthode est donc applicable pour obtenir des opales codopées de toutes tailles.

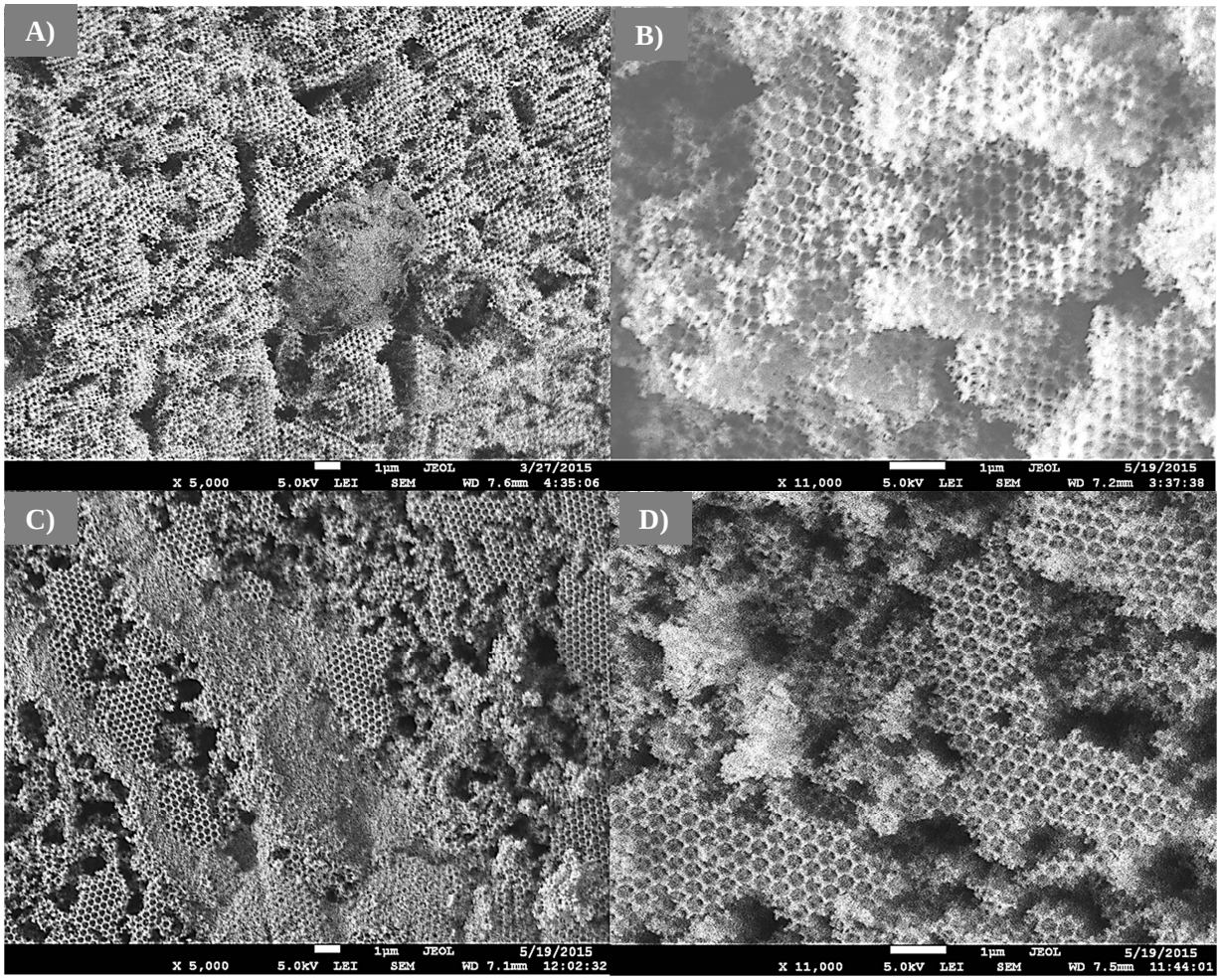


Figure 7.17 : Micrographies MEB A B) d'une opale inverse codopée azote-hafnium C D) d'une opale inverse codopée azote-niobium.

L'analyse par microscopie électronique en transmission permettra l'observation de la taille des particules qui compose les parois des opales. Elle permet aussi d'estimer la taille des sphères et l'épaisseur des parois. La taille des nanocristallites, observés sur la Figure 7.18, est d'environ 19 nm pour le niobium, 21 nm pour le hafnium et de 18 nm pour le tantale. Les parois font à peu près 20 nm d'épaisseur au point le plus fin et la taille des sphères creuses de l'échantillon analysé font 290 nm (± 10 nm en fonction des échantillons). Cette mesure est très proche de celle obtenue lors des mesures par microscopie électronique à balayage.

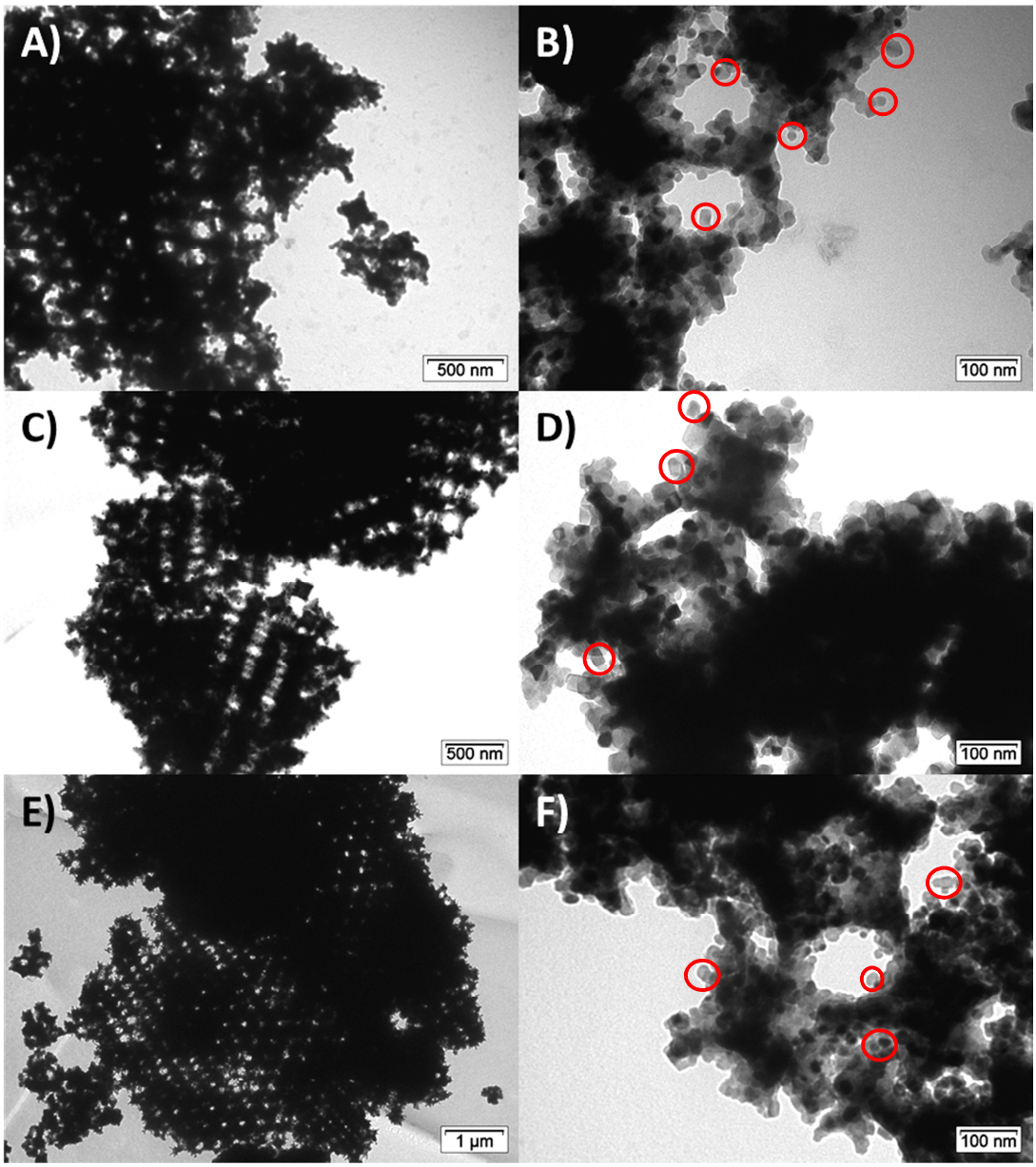


Figure 7.18 : Micrographies MET des opales inverses codopées à l'azote A, B) 3 At.% en niobium C,D) 3 At.% en hafnium et E,F) 3 At.% en tantale.

7.4.3 Détermination de la phase cristalline

Les diffractogrammes obtenus pour les différents échantillons sont présentés sur la Figure 7.19 et sont comparés à ceux des opales inverses dopées aux ions métalliques. Leur analyse met en avant la présence de la seule phase cristalline de type anatase. L'incorporation des deux éléments maintient la phase cristalline d'intérêt pour la photocatalyse.

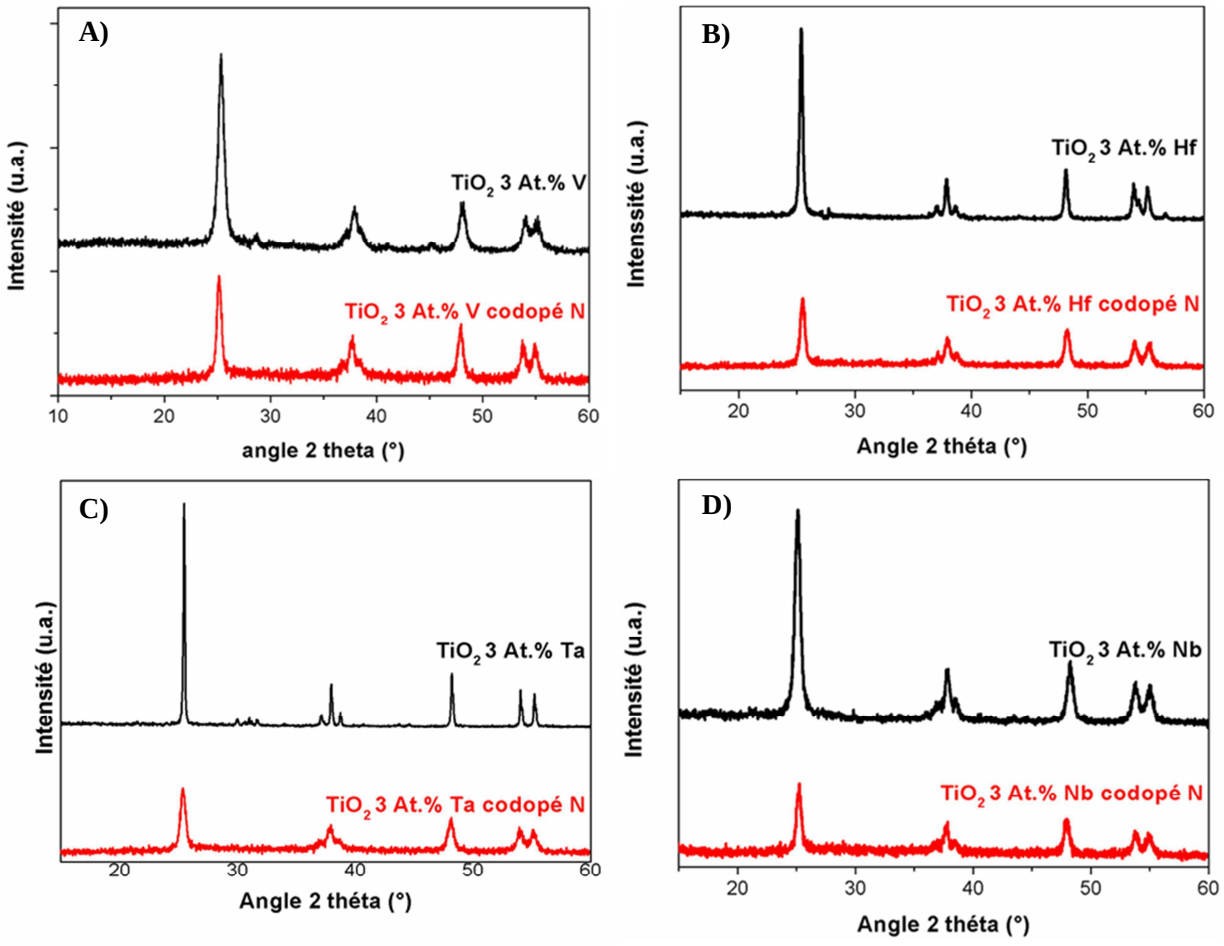


Figure 7.19 : Diffractogrammes de poudre des opales inverses A) 3 At. % en vanadium et codopé vanadium-azote B) 3 At. % en hafnium et codopé hafnium-azote C) 3 At. % en tantale et codopé tantale-azote D) 3 At. % en niobium et codopé niobium-azote.

7.4.4 Détermination de la composition chimique des matériaux

Afin de mettre en évidence les éléments composant les opales inverses codopées, des analyses XPS et EDX ont été réalisées.

Les spectres XPS titane et de l'oxygène ont été comparés à celle des opales dopées aux ions métalliques. Aucune variation significative n'est observée pour les différents éléments présents dans les opales inverses. La Figure 7.20 montre les spectres XPS obtenus pour une opale codopée azote-vanadium comme illustration de cette absence de variation.

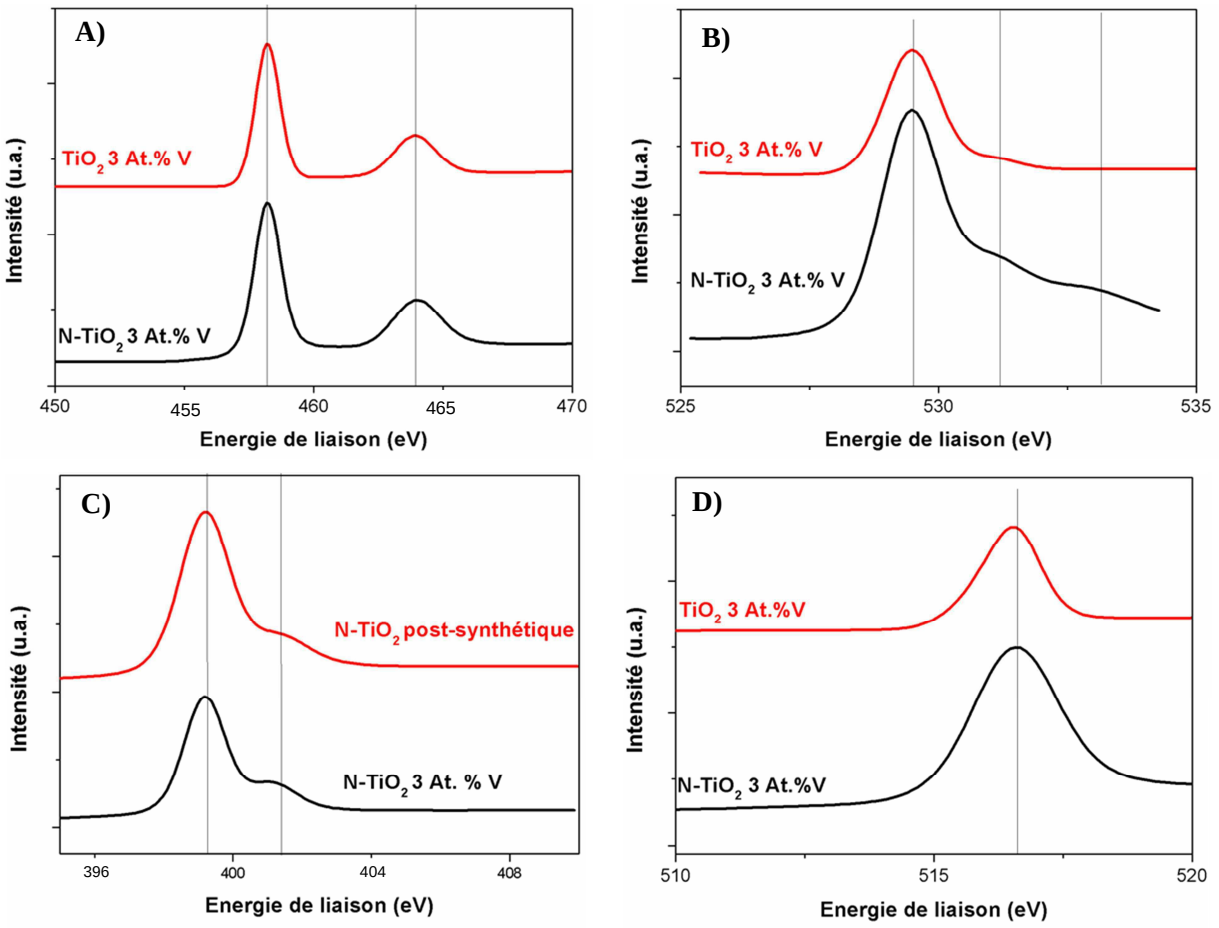


Figure 7.20 : Spectres XPS d'une opale inverse codopée à l'azote et à 3 At.% en vanadium, spectres A) du Ti, B) de l'O, C) du N et D) du V.

Tableau 7.4 : Comparaison des pourcentages atomiques pour les résultats XPS et EDX du Ti, de l'O, du V et du N au sein d'une opale inverse codopée azote/ 3 At.% en vanadium.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*24,2 (± 2,1)*	*28,5(± 3,1)*
O	*28,2 (± 2,7)*	*58,3(± 5,4)*
V	*1,4(± 0,3)*	*1,0(± 0,2)*
N	*27,1(±3,0)*	*7,2(±1,1)*

L'analyse du vanadium, sur la Figure 7.20D, ne montre pas de variation entre l'opale dopée au vanadium et celle codopée vanadium azote pour la réponse du vanadium et du titane. Les interactions azote-titane et azote-vanadium ne sont pas assez importantes en termes de quantité que pour apparaître dans les mesures XPS. La comparaison entre les résultats de la mesure EDX et la mesure XPS (Tableau 7.4) indique la présence extrêmement importante de l'azote en surface et celle en excès par rapport à la masse de celle du vanadium. Ces résultats sont liés à la présence de la mélamine en surface, au dopage à l'azote qui se fait depuis la surface vers l'intérieur de la maille et la ségrégation du vanadium lors du vieillissement. Ces résultats peuvent être généralisés aux différentes opales inverses codopées. Ils ne seront donc pas présentés dans la suite de ce travail.

Tableau 7.5 : Comparaison des pourcentages atomiques pour les résultats XPS et EDX du Ti, de l'O, du Nb et du N au sein d'une opale inverse codopée azote/ 3 At.% en niobium.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*21,2(± 1,9)*	*31,8(± 3,2)*
O	*39,2(± 3,4)*	*55,9(± 4,8)*
Nb	*1,0(± 0,1)*	*1,0 (± 0,2)*
N	*23,1*	*5,5*

Lorsque les résultats XPS sont comparés aux résultats EDX, grâce au Tableau 7.5, deux conclusions peuvent être mises en évidence. L'azote se situe principalement en surface de l'échantillon, probablement les sous-produits et un dopage venant de la surface vers l'intérieur du matériau. Le niobium se trouve aussi de manière plus importante à la surface à cause du phénomène de ségrégation des éléments lors de la synthèse de l'opale inverse.

Tableau 7.6 : Comparaison des pourcentages atomiques pour les résultats XPS et EDX du Ti, de l'O, du Hf et du N au sein d'une opale inverse codopée azote/ 3 At.% en hafnium.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*23,8 (± 2,3)*	*29,4 (± 2,4)*
O	*31,2 (± 1,9)*	*55,7 (± 4,2)*
Hf	*0,6 (± 0,1)*	*0,7 (± 0,1)*
N	*24,5*	*6,2*

La comparaison des mesures XPS et des mesures EDX montre la présence en grande quantité de l'azote et du hafnium en surface suite aux dopages et à la ségrégation des éléments. Les pourcentages atomiques des différents éléments sont repris sur le Tableau 7.6.

Tableau 7.7 : Comparaison des pourcentages atomiques pour les résultats XPS et EDX du Ti, de l'O, du Ta et du N au sein d'une opale inverse codopée azote/ 3 At.% en tantale.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Ti	*20,7 (± 2,0)*	*26,1 (± 1,8)*
O	*33,9 (± 2,1)*	*64,1 (± 4,3)*
Ta	*0,8 (± 0,1)*	*0,9 (± 0,2)*
N	*25,4*	*7,2*

Lorsque les résultats XPS sont comparés aux résultats EDX, voir le Tableau 7.7, on observe que l'azote se situe principalement en surface de l'échantillon. Cette présence en surface est due aux sous-produits et au fait que le dopage se fait de l'extérieur de la structure vers l'intérieur. Le tantale se trouve aussi en surface à cause du phénomène de ségrégation.

L'analyse des échantillons par EDX permet d'obtenir une information sur la quantité des différents éléments dans le matériau à une profondeur d'un micromètre. Les différents échantillons montrent un taux de dopage métallique de 3,39 % pour le vanadium, de 3,04 % pour le niobium, de 2,33% pour le hafnium et de 3,33 % pour le tantale, ce qui est assez proche du dopage théorique. L'azote est détecté à hauteur de 6 % (± 1%) dans les mesures de tous les échantillons. De plus le ratio entre les éléments métalliques et les anions est proche du ratio 1:2.

En effectuant un mapping, l'homogénéité de la distribution des éléments au sein de l'échantillon peut être établie. Dans les quatre cas, l'azote et l'élément métallique dopant sont répartis de manière homogène sur les différentes zones testées et sur de larges zones de mesures. La présence de potassium dans la mesure est due à l'utilisation de peroxodisulfate de potassium comme initiateur de la polymérisation du moule opalin en polystyrène. Du carbone a aussi été détecté provenant des sous-produits de la réaction de l'urée lors du dopage à l'azote. Le nettoyage effectué à l'eau distillé réduit la quantité de carbone présent mais des restes sont toujours piégés dans la matrice. Le carbone et le potassium n'ont pas été présentés dans les Tableau 7.4 à Tableau 7.7 et le potassium n'est pas montré dans la Figure 7.21. Cette dernière figure est représentative des résultats obtenus par mapping EDX dans le cas des codopages.

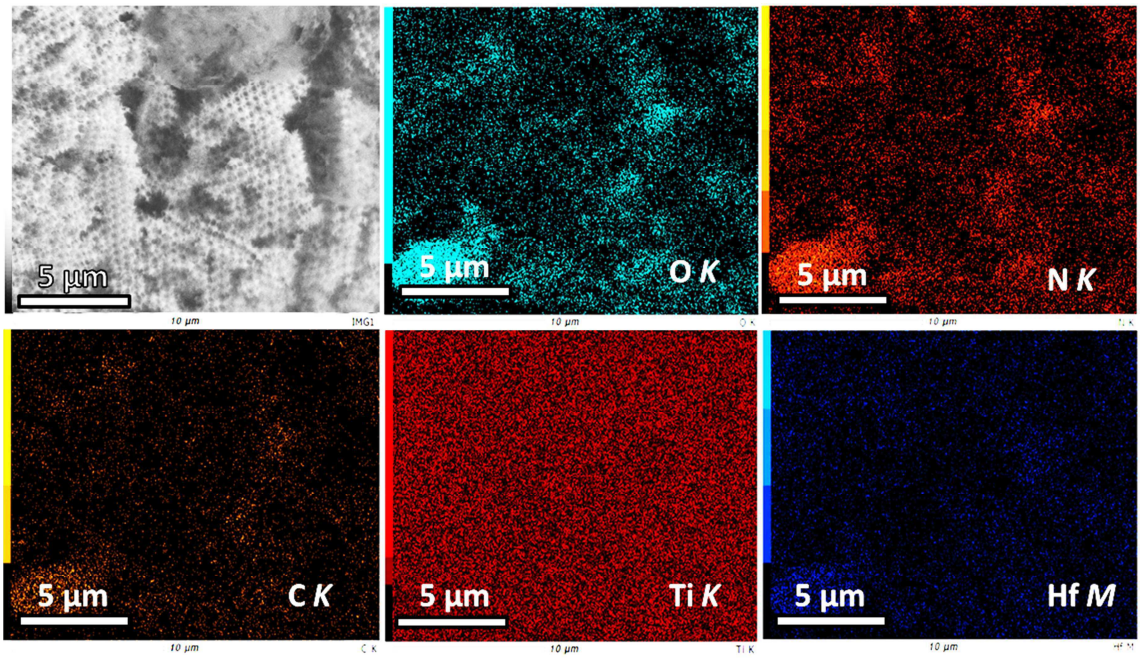


Figure 7.21 : Mapping élémentaire d'une opale inverse codopée au hafnium (3 At.%) et à l'azote (source : $CO(NH_2)_2$).

7.4.5 Étude de la porosité

Tout comme les opales inverses en dioxyde de titane et les opales inverses dopées, l'analyse par adsorption/désorption d'azote a montré des isothermes de type II, caractéristique des matériaux macroporeux (Figure 7.22A). La mesure de la surface spécifique a donné des résultats allant de 12,5 m^2/g à 24,3 m^2/g. Les valeurs sont inférieures aux opales inverses dopées aux ions métalliques. Cette réduction de surface spécifique est probablement due aux dépôts de carbone observés sur les images de microscopie électronique à balayage.

La mesure d'un échantillon codopé tantale 3 At. % et azote post-synthétique est présenté sur la Figure 7.22B. Deux tailles de pores différentes sont à nouveau détectées au sein de l'échantillon.

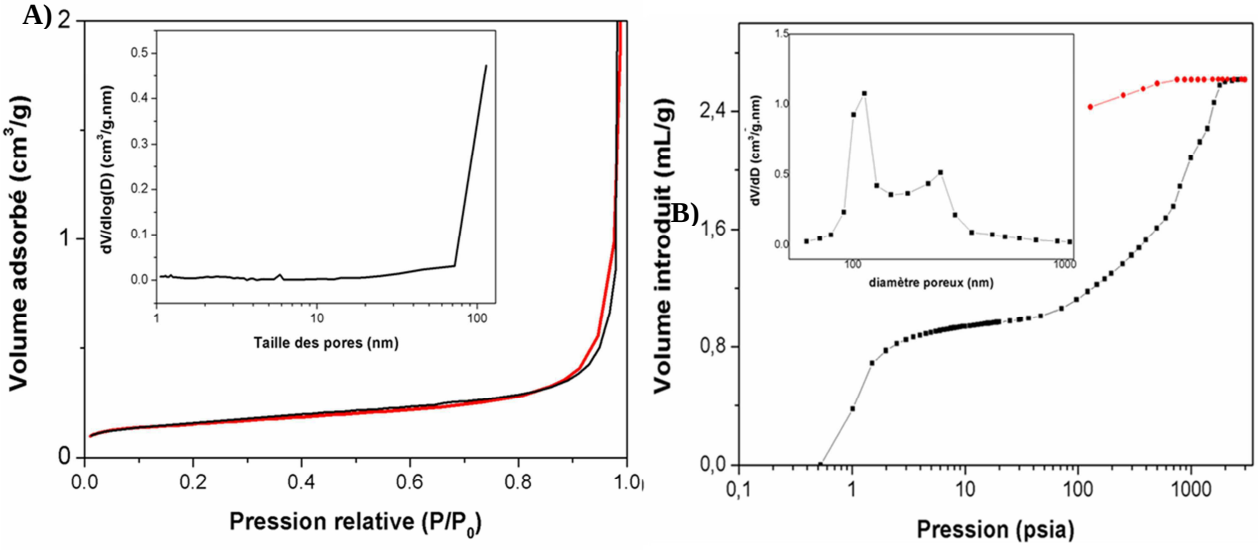


Figure 7.22 : Analyse par A) adsorption-désorption d'azote inset distribution de la taille des pores B) porosimétrie au mercure inset distribution de la taille des pore d'une opale inverse à base de dioxyde de titane codopé à l'azote et à 3 At.% en tantale.

7.4.6 Étude de l'activité photocatalytique des opales inverses codopées

Afin d'améliorer les propriétés photocatalytiques des matériaux, le codopage est une des solutions proposées dans la littérature [65] [66]. Dans le cadre de ce travail, la méthode de dopage aux ions métalliques a été combinée à celle du dopage post-synthétique à l'azote. Les matériaux ont été synthétisés avec un taux de dopage métallique de 3 At.% et le dopage azoté s'est fait en utilisant la méthode post-synthétique. Les constantes de vitesse obtenues sont reprises dans le Tableau 7.8.

Tableau 7.8 : Valeurs des constantes de vitesse de différentes opales inverses codopées à l'azote et ions métalliques pour la dégradation du bleu de méthylène sous lumière bleue et verte, le chiffre en parenthèse indique le nombre de tests effectués.

Matériaux	$K_{visible}$ (min^{-1})	K_{bleu} (min^{-1})	K_{vert} (min^{-1})
Blanc	0,0014 ± 0,0006 *(2)*	0,0009 ± 0,0004 *(2)*	0,0008 ± 0,0004 *(2)*
Opale inverse en dioxyde de titane P25	0,0027 ± 0,0007 *(3)*	0,0013 ± 0,0005 *(2)*	0,0007 ± 0,0003 *(2)*
	0,0037 ± 0,0009 (*3*)	0,0014 ± 0,0004 *(2)*	0,0008 ± 0,0004 *(2)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en Hf et azote	0,0057 *(1)*	0,0072 ± 0,0008 *(2)*	0,00007 ± 0,00003 *(2)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en Ta et azote	0,0069 *(1)*	0,0155 ± 0,0012 *(2)*	0,0040 *(1)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en Nb et azote	0,0064 *(1)*	0,0130 *(1)*	0,0048 *(1)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en V et azote	0,0002 *(1)*	0,00001 ± 0,00001 *(2)*	0,0000 *(1)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en Hf	0,0024 ± 0,0007 *(2)*	0,0009 ± 0,0002 *(2)*	0,0004 ± 0,0003 *(2)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en Ta	0,0026 ± 0,0009 *(2)*	0,0012 ± 0,0003 *(2)*	0,0009 *(1)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en Nb	0,0017 ± 0,0006 *(2)*	0,0013 ± 0,0005 *(2)*	0,0001 *(1)*
Opale inverse dopée à 3 At. % en V	0,0002 ± 0,0002 *(2)*	0,00002 ± 0,00002 *(2)*	0,00001 ± 0,00001 *(2)*

L'association de deux éléments dopants est, en général, bénéfique pour les activités photocatalytiques. Un dopage de poudre de dioxyde de titane à partir d'un mélange niobium/azote a ainsi déjà été réalisé par Lim [67] qui a pu ainsi obtenir un accroissement d'activité d'un facteur trois par rapport au dioxyde de titane pur pour la dégradation du 4-chlorophenol sous lumière visible. L'addition de l'azote (N^{3-}) et du niobium (Nb^{5+}) en même quantité dans le dioxyde de titane permet ainsi de maintenir la neutralité de l'échantillon et obtenir une meilleure stabilité du réseau cristallin. Dans notre cas, la faible activité observée est clairement liée à la présence des sites Nb = O de surface. Leur concentration importante en surface a pour effet de réduire l'activité des opales inverses sans que l'azote incorporé ne permette de le compenser. L'insertion de l'azote permet malgré tout un accroissement de l'activité des opales inverses en augmentation la capacité d'absorption lumineuse (mesuré par spectroscopie UV/visible). Plus de photons peuvent être captés et donc plus de paires électron-trou sont formées dans le matériau (augmentation de l'activité photocatalytique de 3,75 dans le domaine du visible). Un schéma est repris sur la Figure 7.23 pour montrer la structure probable du dioxyde de titane codopé niobium-azote.

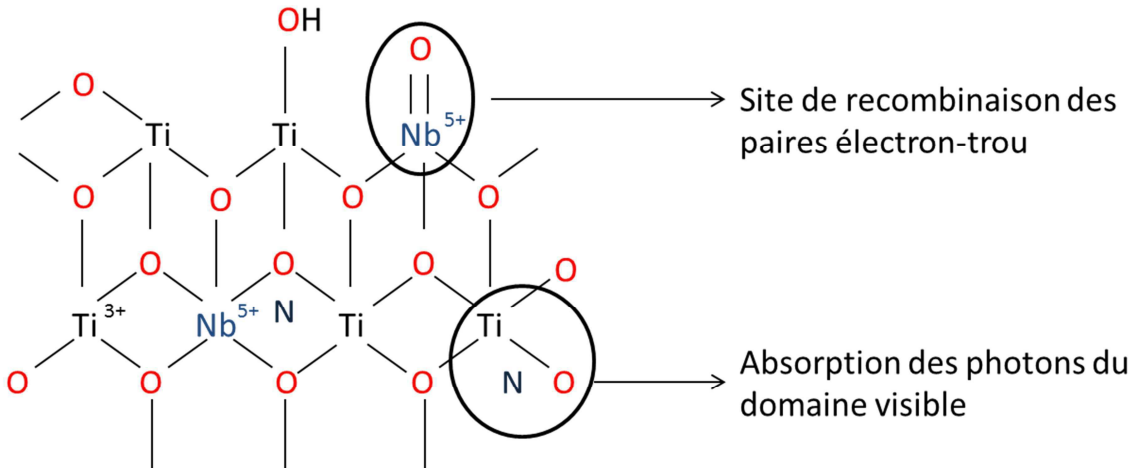


Figure 7.23 : Schéma de la surface de l'opale inverse codopée niobium-azote expliquant l'absence d'activité.

Au final, la combinaison des effets du dopage à l'azote et du dopage métallique permet d'obtenir un effet mitigé avec une activité intermédiaire (NTa – 0,0069 min^{-1}, NHf – 0,0057 min^{-1}) à celle des opales dopées au métal (Ta – 0,0024 min^{-1}, Hf – 0,0026 min^{-1}) et à l'azote (N – 0,0365 min^{-1}). Les opales inverses à base de tantale présenteraient une activité réduite suite à la présence de phase amorphe au sein de l'échantillon. L'incorporation d'azote ne permettant pas d'augmenter la cristallinité, l'activité de l'opale inverse codopée est donc toujours tributaire de ces zones non cristallisées. Dans le cas du codopage à base de hafnium, l'absence d'activité photocatalytique des sites Hf de la surface n'est pas modifiée par l'incorporation des ions azote. Ces sites restent inactifs et réduisent la capacité à former des excitons des opales inverses codopées par rapport aux opales inverses dopées à l'azote. Les schémas sur les Figure 7.24 et Figure 7.25 présentent la structure du dioxyde de titane suite au codopage métal-azote. Le codopage ne permet de pas de pallier aux problèmes issus des ions métalliques dopants la structure.

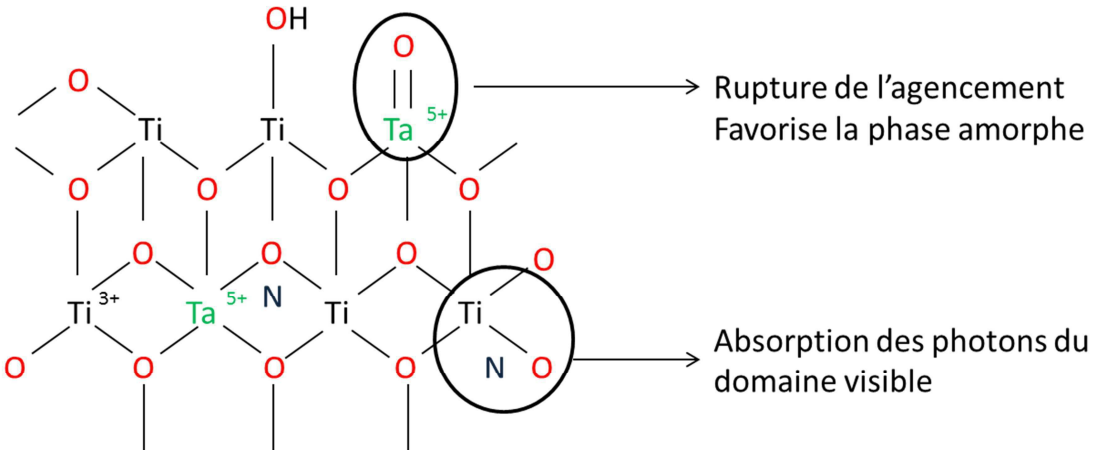


Figure 7.24 : Schéma de la surface de l'opale inverse codopée tantale-azote.

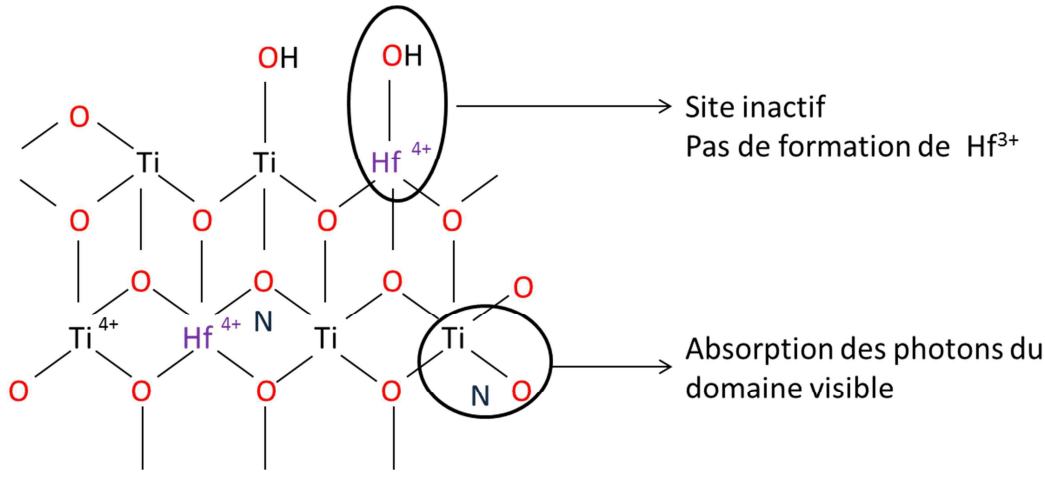


Figure 7.25 : Schéma de la surface de l'opale inverse codopée hafnium-azote.

Dans le cas des opales inverses codopées avec le vanadium et l'azote, l'adsorption du colorant par les matériaux reste très importante. Les V^{5+} de surface autorisent une grande adsorption des molécules colorantes et le milieu n'est pas en contact avec la surface du dioxyde de titane. L'incorporation d'azote ne permet pas de modifier suffisamment les propriétés d'adsorption du matériau, il n'y a pas de contact entre les sites actifs de la surface et les molécules d'oxygène ou d'eau nécessaires pour la photocatalyse. La Figure 7.26 présente un schéma de ce phénomène.

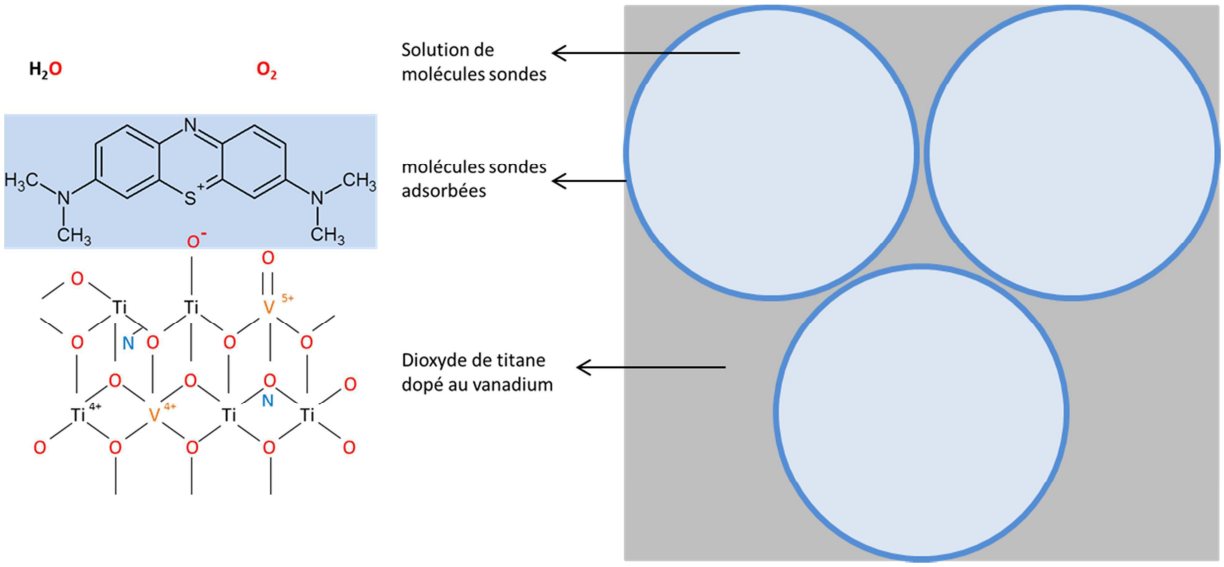


Figure 7.26 : Schéma de la surface de l'opale inverse codopée vanadium-azote expliquant l'absence d'activité.

7.4.7 Conclusion

Le codopage a été effectué à partir d'une opale inverse dopée aux ions métalliques et un dopage post-synthétique permettant d'incorporation de l'azote de manière substitutionnelle dans le cristal. Les opales inverses se colorent prennent toute une coloration jaune, indiquant une modification de la composition de l'opale. La réflectance permet de quantifier cette absorption plus importante. Les opales inverses présentent de l'iridescence rouge, dépendant de la taille des cavités sphériques. L'analyse par MEB montre la présence d'un voile sur les opales, voile issu des sous-produits de l'urée (acide isocyanique et mélamine) lors du dopage. La présence des sous-produits peut aussi être mise en évidence par XPS où deux composantes pour l'azote sont observées, l'un pour les liaisons Ti-O-N et la seconde pour les azotes du sous-produit. Les atomes métalliques ne présentent pas de variation avant et après le dopage à l'azote. À nouveau, un léger décalage de 0,3 ° dû à l'incorporation de l'azote est observé lors des mesures par DRX.

Les activités photocatalytiques, dans le domaine visible, des opales inverses codopées sont améliorées par rapport aux opales inverses dopées aux ions métalliques (K_{NTa}/K_{Ta} = 2,65 ; K_{NHf}/K_{Hf} = 2,38 ; K_{NNb}/K_{Nb} = 3,75) à l'exception du vanadium dont les propriétés d'adsorption des molécules organiques empêchent toutes dégradations photocatalytiques. Cependant, elles restent largement inférieures à celles des opales inverses dopées à l'azote post-synthétique (K_{NTa}/K_N = 0,19 ; K_{NHf}/K_N = 0,16 ; K_{NNb}/K_N = 0,18). La raison de cette plus faible réactivité est liée aux effets négatifs des ions métalliques intégrés dans le dioxyde de titane. L'activité est accrue grâce à l'augmentation du nombre de photon exploitable suite à la réduction du band gap électronique lors de l'incorporation de l'azote.

Partie 4 :

Opales inverses sous forme de film

Chapitre 8

Opale inverse à base de dioxyde de titane sous forme de film

Le développement d'opales inverses sous forme de film minces sera explicité dans ce chapitre. Après la synthèse des films opalins à base de dioxyde de titane, le dopage des films opalins sera investigué.

La méthode de synthèse utilisée sera décrite et les opales inverses obtenues seront caractérisées pour mettre en évidence leur qualité structurale, leur cristallinité, et leur cristallinité.

L'activité photocatalytique des opales inverses en dioxyde de titane sous forme de film sera ensuite mesurée pour la dégradation de rhodamine B sous la lumière UV. Les spécificités des opales sous forme de film entraineront des modifications dans le réacteur photocatalytique.

Une fois le moule opalin obtenu, il doit être infiltré pour former l'opale inverse sous forme de film en dépôt sur le substrat de verre. La méthode choisie pour infiltrer la structure est la voie sol-gel qui est simple à mettre en œuvre et similaire à la méthode utilisée pour former les opales inverses sous forme de poudres.

8.1 Résultats des opales inverses à base de dioxyde de titane

Du fait de leur structure sous forme de film et de la faible masse déposée sur les lames de verre, les techniques de caractérisation utilisées n'ont pas été les mêmes que pour les poudres. En effet, les mesures par absorption et désorption d'azote ainsi que la porosimétrie au mercure, nécessitant une grande quantité de matière (400 mg), n'ont pas pu être effectuées. L'analyse par thermogravimétrie n'a pas été effectuée car ni le moule opalin, ni le sol de titane n'ont été modifiés chimiquement par rapport aux poudres et de ce fait, leur stabilité et leur comportement thermique sont supposés inchangés. Les résultats des analyses XPS et EDX des films opales inverse à base de dioxyde de titane étant identiques aux résultats obtenus lors de l'analyse des opales inverses sous forme de poudre, ils ne sont pas repris dans ce travail.

8.1.1 Analyse des propriétés optiques par microscopie optique et refléctométrie

Tout comme pour les poudres opalines, l'analyse par microscopie optique permet d'observer l'iridescence de la structure. La couleur du matériau de base, le dioxyde de titane, est blanche due à son absorption lumineuse dans le domaine UV [3]. Dès lors, la coloration du matériau provient de l'organisation tridimensionnelle du matériau et de la réflexion des longueurs d'ondes correspondant à la bande interdite photonique. La couleur réfléchie va varier en fonction de la taille des creux de la structure photonique. L'observation des échantillons par microscopie optique indique une fracturation du film tous les 50 µm. Les différentes zones présentent la même iridescence. Les fractures sont dues à la contraction suite à l'évaporation du solvant, aux tensions de surface liées à cette perte de solvant et à la calcination du matériau. Par exemple, la Figure 8.1 présente différentes opales inverses en dioxyde de titane avec des billes de taille différente (260 et 220 nm). La couleur réfléchie (rouge-mauve pour la première et bleue pour la deuxième) par la bande interdite photonique indique une bonne organisation de la structure microscopique et permet de déterminer la taille des sphères creuses de l'opale inverse qui vaudrait alors 255 nm et 210 nm. Les sections blanches, sans iridescence, sont des zones où l'organisation du matériau est rompue suite à la présence de défauts dans l'agencement des billes creuses.

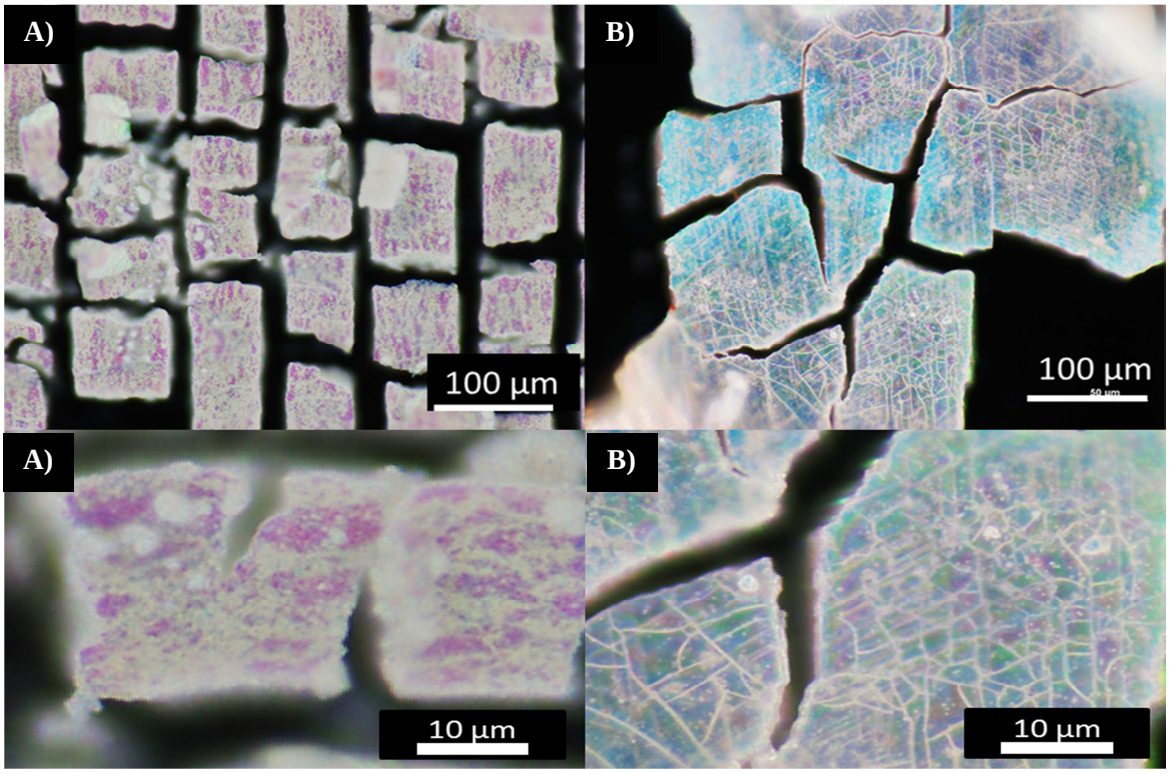


Figure 8.1 : Observation par microscopie optique de deux opales inverses à base de dioxyde de titane constitué de billes de A) 260 nm et de B) 220 nm.

Un film d'opale inverse en TiO_2 a été analysé par réflectométrie à angle défini pour déterminer les longueurs d'onde réfléchies par la bande interdite photonique et les comparer aux valeurs théoriques pour une opale inverse présentant une taille des cavités sphériques dont le diamètre moyen mesuré par MEB est de 240 nm. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 8.2.

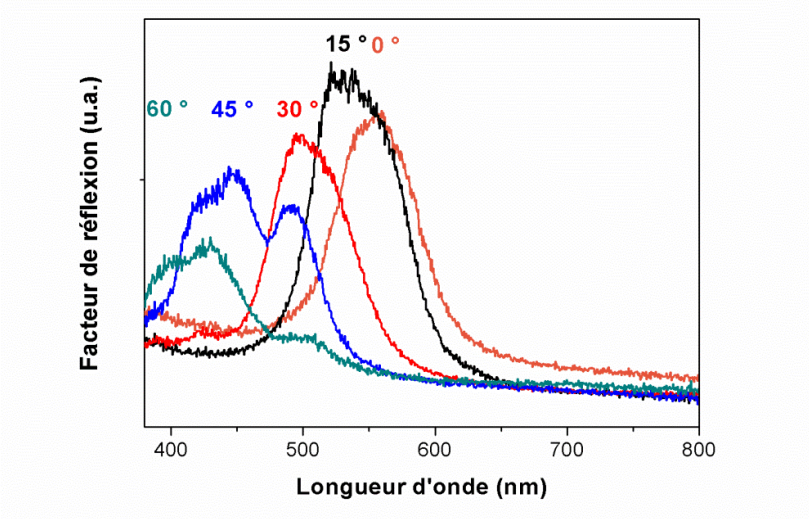


Figure 8.2 : Spectre de réflectométrie à angle défini pour une opale inverse en dioxyde de titane (taille des sphères mesurée par MEB 240 nm).

On observe un déplacement progressif du pic de réflectance vers les courtes longueurs d'onde et une atténuation importante du facteur de réflexion de 60 °. Les pics de réflectance se situent dans le visible pour les cinq angles ce qui est intéressant car l'objectif de ce travail est d'obtenir un matériau actif dans le domaine du visible. Les mesures effectuées à 45 ° présente un double pic, qui est du à rupture progressive du film lors des manipulations, le pic le plus intense a été sélectionné comme pic significatif. Les zones de fracturations observées en microscopie entrainent la rupture de film et des petites sections se décrochent au fil des tests. Elles présentent donc un autre angle et une autre réflexion lors des analyses. Le Tableau 8.1 reprend les longueurs d'onde expérimentales et calculées pour les opales analysées en utilisant une taille mesurée par MEB pour les cavités sphériques de 240 nm. Les valeurs théoriques et expérimentales sont très proches même s'il y a parfois sous-estimation de longueur d'onde de la bande interdite photonique. Elle est probablement due aux différentes approximations qui entrent en jeu lors du calcul (structure parfaite, taille de bille identique, absence de fracture). Les défauts de la structure peuvent modifier l'indice de réfraction effectif du matériau (plus d'air à cause des fractures, dépôt non structuré de dioxyde de titane, cristal photonique localement moins bien structuré, etc.) et entrainer l'atténuation progressive et l'augmentation du nombre de pics (plusieurs faces détectées, fragilisation de la structure suite à la mesure, etc.). La taille des cavités sphériques utilisée pour le calcul est probablement légèrement plus faible que la taille réelle des cavités de la structure opaline.

Tableau 8.1 : Valeurs expérimentales et théoriques de la longueur d'onde correspondant aux pics de diffraction principaux de l'opale.

Angle d'incidence (°)	Longueur d'onde expérimentale (nm)	Longueur d'onde théorique (nm)
0	574	545
15	540	536
30	507	508
45	445	470
60	430	436

8.1.2 Vérification de la qualité de la microstructure par microscopie électronique

Les opales inverses en dioxyde de titane synthétisées ont été analysées par microscopie électronique. La qualité des films, du point de vue de organisationnel, semble être plus importante que celles des poudres avec un moins grand nombre de défauts structurels (faces différentes) sur l'ensemble du film. Les billes s'agencent selon le même assemblage sur de très grandes distances. Cet assemblage est uniquement rompu par des fractures, dues à la contraction du réseau lors de la condensation du précurseur de titane. L'organisation des couches les unes par rapport aux autres semble aussi de très bonne qualité, avec trois à quatre couches visibles sur les micrographies de la Figure 8.3. Des défauts apparaissent dans la structure, principalement liés à la polydispersité des billes composant le moule, ce qui induit la présence de trous ou des ruptures dans l'alignement des creux. La taille des cavités sphériques de la structure peut être déterminée sur la Figure 8.3. Les opales inverses présentent des tailles de sphère différentes, 240 ±10 nm pour le premier échantillon et 270 ± 10 nm pour le second. La qualité de l'opale va influencer les propriétés optiques du cristal photonique et la présence des défauts (billes manquantes, fractures, etc.) va impacter l'indice de réfraction effectif du matériau et modifier les propriétés optiques de l'opale inverse.

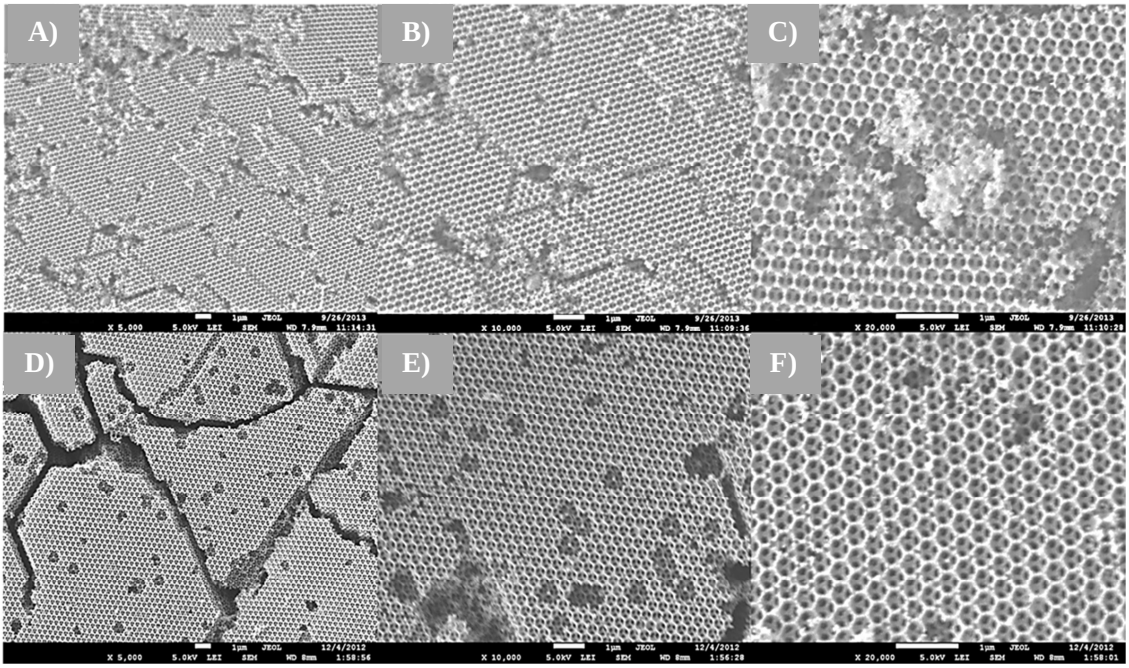


Figure 8.3 : Micrographies MEB A - C) d'une opale inverse en dioxyde sur lame avec des billes de 240 nm et D - F) d'une opale inverse en dioxyde sur lame avec des billes de 270 nm.

8.1.3 Étude de la cristallinité par la technique de diffraction de rayons X

Afin de vérifier que la phase cristalline de dioxyde de titane, calciné à 550 °C, est bien de l'anatase, une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée et le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure 8.4. Il a été comparé à la référence commerciale, le Degussa P25, composée de 80 % d'anatase et de 20 % rutile. Seule l'anatase a été détectée sur le diffractogramme. On observe aussi la présence d'une très faible bosse entre 15 et 35° qui provient de la lame de verre utilisée comme substrat pour la déposition de l'opale et l'opale inverse. Le dépôt d'anatase étant faible par rapport à la profondeur d'analyse de la DRX, la phase amorphe du verre intervient dans l'intensité détectée lors de la mesure.

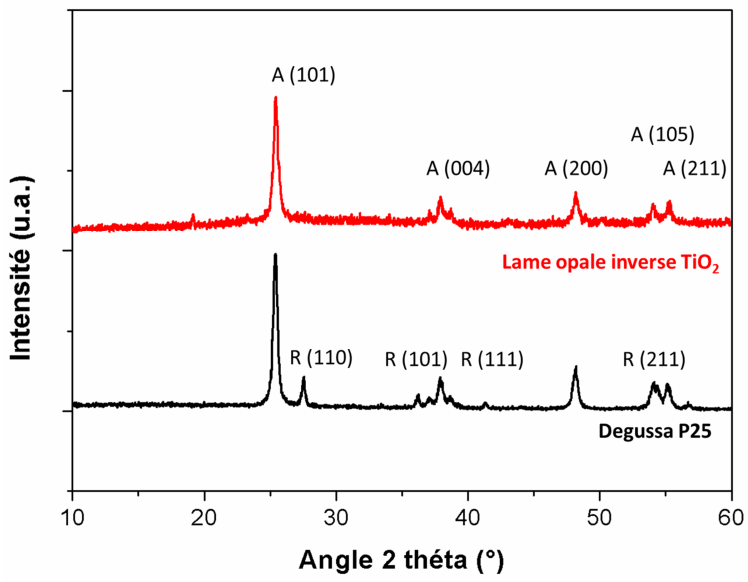


Figure 8.4 : Diffractogramme d'une opale inverse en dioxyde de titane sur lame de verre comparée à du P25, A - Anatase, R – Rutile.

À partir de l'équation de Scherrer, il est possible d'estimer la taille des cristallites qui est 17,7 nm (± 2,4 nm). Cette taille, plus faible par rapport aux résultats obtenus lors de la synthèse des poudres opalines en TiO_2, est due à la plus faible température de calcination ce qui réduit le temps et l'énergie pour permettre la croissance des cristaux.

8.1.4 Étude de l'activité photocatalytique des films de dioxyde de titane

Les opales en dioxyde de titane pur ont été testées sous lumière UV durant une durée de 24 h. Deux types de lames ont été testés pour la dégradation de la rhodamine B (10^{-5} M). La Figure 8.5 montre le résultat pour une opale inverse obtenue à partir d'un film opalin de 1 % en poids.

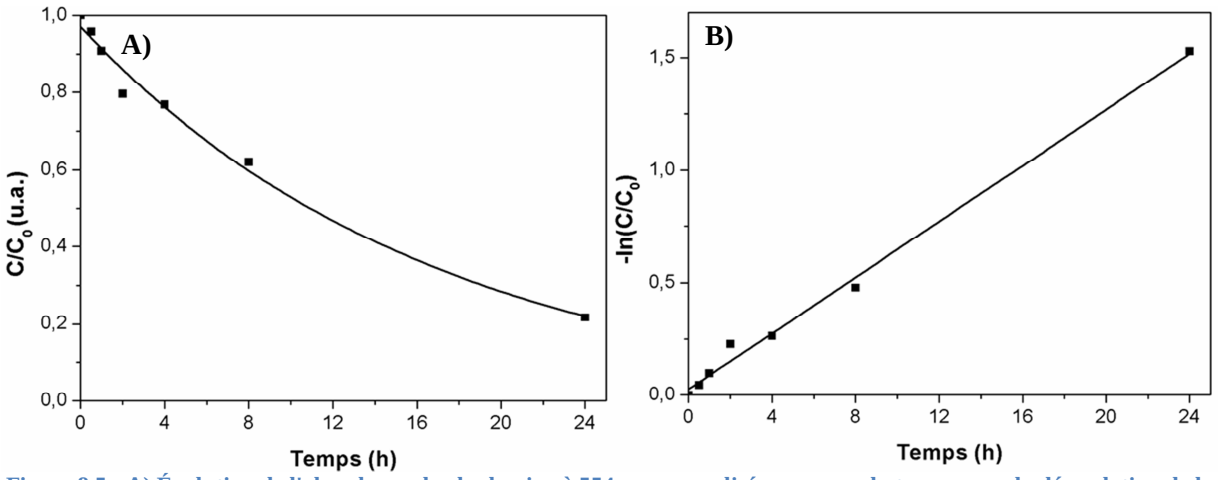


Figure 8.5 : A) Évolution de l'absorbance la rhodamine à 554 nm normalisée au cours du temps pour la dégradation de la rhodamine B par une opale inverse en dioxyde de titane sur lame de verre B) transformation de ces valeurs par l'opposé du logarithme népérien des absorbances mesurées, la pente de la droite donnant la valeur de la constante de vitesse de dégradation.

La constante de vitesse, déterminée à partir de la droite du logarithme népérien de (C/C_0) en fonction du temps, est de 0,067 h^{-1}. Des échantillons provenant de deux synthèses de billes identiques mais de concentrations différentes (0,5 et 1 % en poids) ont été testés et les constantes de vitesse sont reprises sur le Tableau 8.2. Elles n'ont pas été comparées au Degussa P25 car les conditions des tests sont différentes avec un film opalin, une absence d'agitation et une masse d'échantillon faible par rapport aux tests des poudres d'opale inverse.

Tableau 8.2 : Valeurs des constantes de vitesse pour les opales inverses en dioxyde de titane sous forme de film pour les néons UV.

Matériaux	k_{UV} (h^{-1})
TiO_2 0,5 % en poids *(2)*	0,095 (± 0,012)
TiO_2 1 % en poids *(2)*	0,067 (± 0,009)

On peut observer une différence assez importante entre les deux opales inverses. La raison est la grande différence de qualité entre les deux matériaux. L'opale inverse synthétisée à partir d'une solution de 0,5 % en poids présente une surface plus homogène avec moins de défauts organisationnels dans les billes (chapitre 4). L'épaisseur du film est plus faible dans le cas du film à 0,5 % (10 couches ≈ 3 micromètres) que dans le cas du film à 1 % (15 couches ≈ 4,5 micromètres) mais vu qu'il adhère mieux, la quantité de matière présente sur la lame est très proche dans les deux cas (lame nue puis lame et dépôt) (0,5 % : 6,5 mg et 1 % : 6,7 mg).

8.1.5 Conclusion

La synthèse des films opalins à base de dioxyde de titane s'est révélée fructueuse. La température de calcination des films a dû être adaptée pour éviter que les lames de verre ne fondent. Des tests effectués sur du quartz et de l'aluminium ont été effectués mais ils ont présentés une adhérence encore plus faible entre les billes de polystyrène et la surface, empêchant la formation du moule opalin utilisable. Cette température permet malgré tout d'obtenir de l'anatase dont les cristallites sont plus petites que celles des poudres. Les films formés présentent une iridescence homogène sur l'entièreté de la surface et la couleur réfléchie dépend de la taille des creux dans la structure. Les mesures effectuées par réflectométrie à angle défini permettent de suivre les variations des longueurs d'onde réfléchies par la bande interdite photonique avec la variation de l'angle entre la lame et la source lumineuse. La mesure obtenue reste très proche de la valeur théorique de cette BIP indiquant une bonne qualité pour l'opale inverse synthétisée. Les tests photocatalytiques effectués sur le film ont montré une activité non-négligeable dans le domaine UV du spectre solaire. Les résultats restent forts dépendant de la qualité du dépôt et de son épaisseur.

8.2 Résultats des opales inverses à base de dioxyde de titane dopé aux ions métalliques

Une fois la synthèse des opales inverse en dioxyde de titane sous forme de film mise au point, le dopage des films opalins a été envisagé. Les résultats obtenus suite aux différentes analyses et aux tests photocatalytiques, le dopage au vanadium n'a pas été effectué. Dans le cas du dopage et codopage à l'azote, la nécessité d'un contact physique entre le précurseur d'azote et le film a empêché le développement de la méthode. Les films en dioxyde de titane se détachaient de la surface et se disloquaient car les chocs entre l'urée et la surface étaient trop importants.

Les opales inverses ont été étudiées par MEB, par DRX et par réflectométrie. Les analyses par EDX et par XPS ne sont pas présentées car les résultats sont similaires aux poudres du fait de l'absence de modification dans la composition chimique du matériau. Les analyses par XPS et par EDX ne sont pas présentées car leur analyse ne montre pas différence avec les poudres dopées de la même manière. Les analyses par porosimétrie au mercure et par adsorption et désorption d'azote n'ont pas pu être effectuées à cause de la grande quantité de matière nécessaire pour les mesures (100 mg) alors que les films opalins ne pèsent que 6 à 8 mg.

8.2.1 Détermination des propriétés optiques par microscopie optique et refléctométrie à angle défini

Les différents films opalins ont été analysés par microscopie optique et les micrographies obtenues sont présentées sur la Figure 8.6.

La première observation à mettre en évidence est la grande qualité des films, avec une iridescence importante sur l'entièreté du matériau. Toute la surface est plane et présente le même plan cristallin car la longueur d'onde réfléchie est identique sur l'entièreté du film si l'angle d'observation ne varie pas. Cela diffère des poudres qui peuvent présenter toutes les orientations possibles. La deuxième observation est la présence de larges fractures dans l'échantillon, dues à la contraction du moule opalin lors du séchage et à la contraction du réseau lors de la calcination [8].

Le dioxyde de titane composant les opales inverses est de couleur blanche. La couleur observée provient donc des longueurs d'onde réfléchies par le matériau. L'iridescence, qui donne les reflets métalliques aux échantillons, provient de la structure particulière des opales. La taille des sphères creuses composant le cristal photonique doit être de 260 nm pour donner la coloration verte à l'opale dopée au hafnium et celle dopée au niobium. La taille des billes composant l'opale dopée au tantale est de 210 nm dont la couleur est plus proche du bleu. L'observation des échantillons indique une fracturation du film en morceaux d'environ 70 µm sur 80 µm. Les différentes zones d'un même échantillon présentent la même iridescence indiquant le même assemblage sur toute la surface. Les fractures apparaissent suite à la contraction due à l'évaporation du solvant, aux tensions de surface liées à cette perte de solvant et à la calcination du matériau.

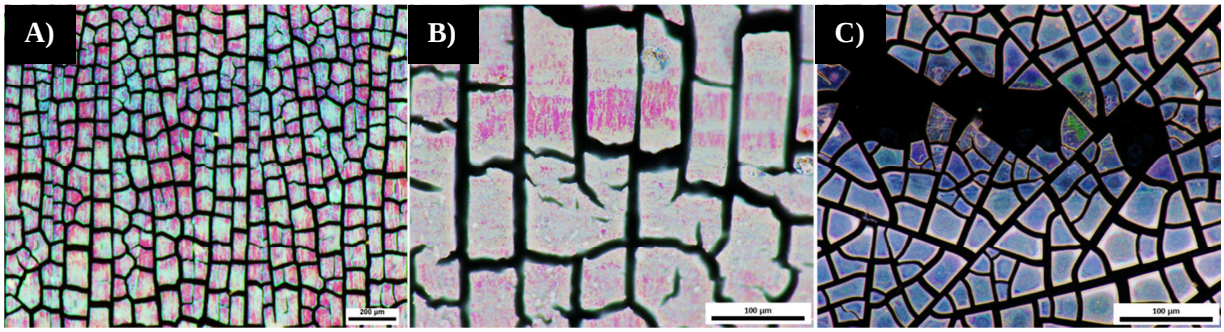


Figure 8.6 : Dépôt d'opales inverses sur lame A) 1 At. % en hafnium B) 1 At. % en niobium et C) 1 At. % en tantale.

Les films opalins à base de dioxyde de titane dopé aux ions métalliques ont été analysés par réflectométrie à angle défini pour déterminer les longueurs d'onde réfléchies par la bande interdite photonique. Ces longueurs d'ondes ont été ensuite comparées aux résultats obtenus par microscopie optique et électronique. Les spectres obtenus lors de l'analyse du film opalin dopé au hafnium sont présentés sur la Figure 8.7.

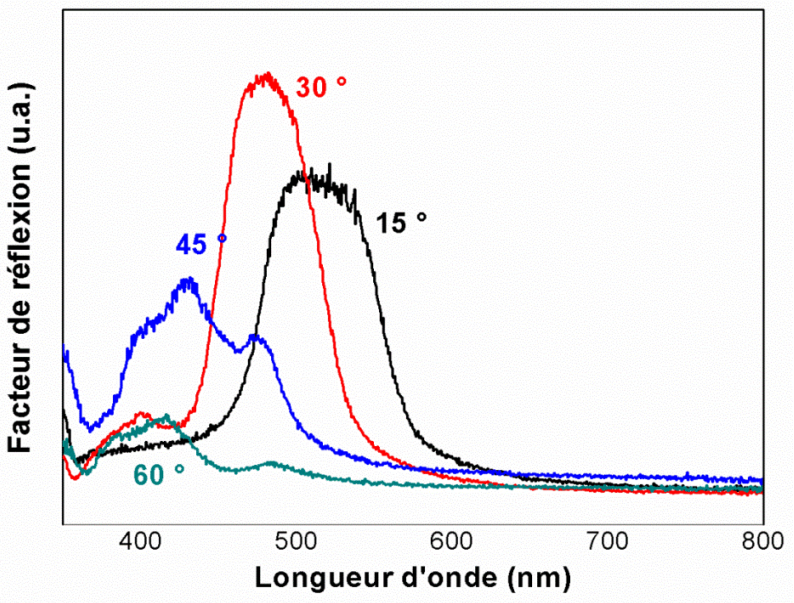


Figure 8.7 : Spectre de réflectométrie à angle défini pour une opale inverse en dioxyde de titane dopé au hafnium (taille des sphères mesurée par MEB 250 nm).

On observe un déplacement progressif du pic de réflectance vers les courtes longueurs avec l'augmentation de l'angle d'incidence et une atténuation du facteur de réflexion pour 45° et surtout pour 60°. L'opale inverse présente une réflectance dans le visible pour 15, 30 et 45°. Cette réflectance dans le visible était désirée pour permettre l'exploitation d'une plus grande quantité d'énergie solaire lors des applications des opales inverses.

Le Tableau 8.3 reprend les longueurs d'onde expérimentales et calculées pour les opales analysées en utilisant une taille estimée à partir des mesures par microscopie électronique pour les cavités sphériques de 260 nm. Lorsque les valeurs théoriques sont comparées aux valeurs expérimentales, une surestimation des valeurs théoriques est observée. Cette surestimation est liée aux différentes approximations prises en compte lors du calcul.

Tableau 8.3 : Valeurs expérimentales et théoriques de la longueur d'onde correspondant aux pics de diffraction principaux de l'opale.

Angle d'incidence (°)	Longueur d'onde expérimentale (nm)	Longueur d'onde théorique (nm)
15	537	560
30	480	530
45	441	490
60	410	440

8.2.2 Analyse de la microstructure photonique par microscopie électronique

Afin de vérifier la qualité des films opalins en dioxyde de titane dopé aux ions métalliques, des échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage. La Figure 8.8 présente des micrographies des opales dopées à 1 At. % en hafnium et est représentative des observations faites pour les différents films opalins synthétisés. La présence de fractures dans le film, formant des zones de plusieurs centaines de micromètres carrés, est clairement visible. Ces fractures, déjà observées en microscopie optique, sont dues au phénomène de contraction.

La deuxième observation est la présence sur certaines parties du film d'une fine couche de matériau non structurée. Cette couche se forme durant l'infiltration et le vieillissement du sol-gel lorsqu'un excès de précurseur est présent. Un angle plus important (> 20°) et une quantité de solution plus faible lors de la déposition permettent de réduire la formation de cette couche. La structure semble assez bien organisée sur le film avec la présence des défauts classiques dans l'assemblage, c'est-à-dire des billes trop petites, trop larges ou manquantes. Le nombre de couches formant la structure est de 6 à 8 couches, ce nombre dépend fortement de la concentration de la solution à la base de la formation du moule opalin. La taille des trous sphériques de la structure présentée est de 260 nm. À partir de cette taille et de l'indice de réfraction effectif théorique de la structure (n_{eff} = 1,39), la loi de Bragg modifiée permet de déterminer la longueur d'onde maximale de la bande interdite photonique qui vaudrait donc 600 nm, dans la gamme des rouges du spectre visible. Cette valeur est surestimée par rapport aux observations faites par microscopie optique d'une part et surtout par réflectométrie d'autre part. La raison principale de cette différence est à nouveau due à la présence des défauts dans la structure qui modifie les propriétés optiques des opales.

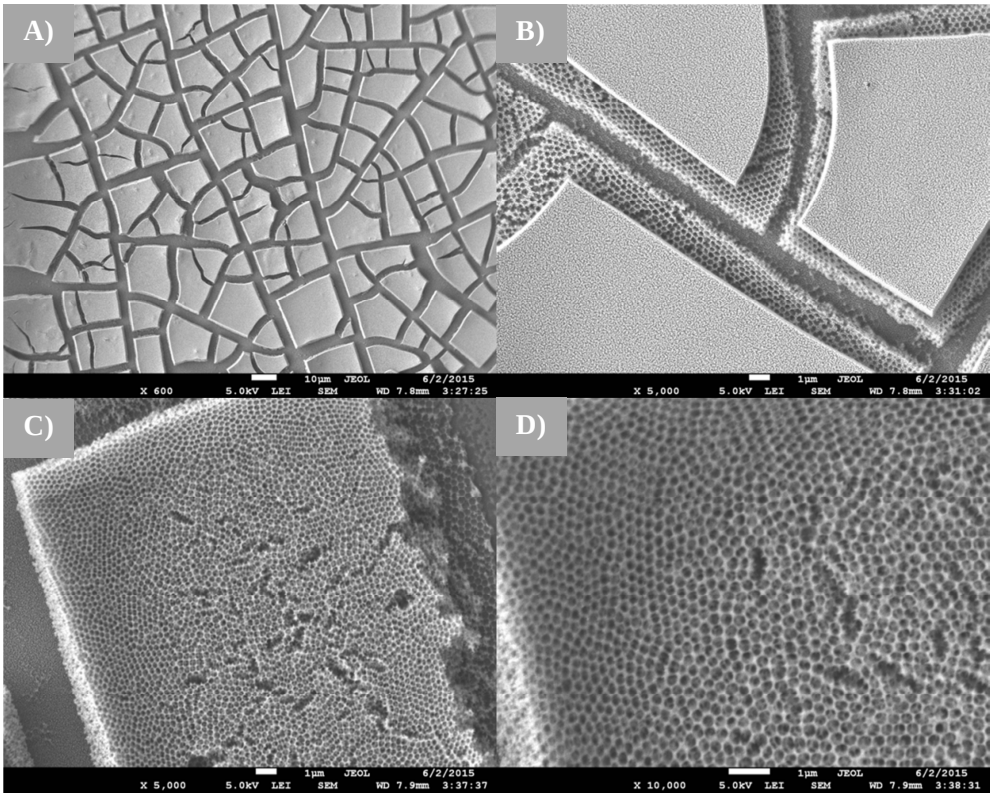


Figure 8.8 : Micrographies MEB d'une lame opaline à base de dioxyde de titane dopé à 1 At. % en hafnium A) grossissement à 400 X B) 5 000X, dépôt en surface ; C) 5 000 X sans dépôt D) 10 000 X sans dépôt.

8.2.3 Étude de la cristallinité par la technique de diffraction de rayons X

Les différents films opalins dopés ont été analysés par DRX pour étudier leur cristallinité. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 8.9. Les pics de diffraction principaux de l'anatase sont les seuls détectés. On observe, comme dans le cas des films opalins à base de dioxyde de titane, la présence d'une très légère bosse entre 15 et 35 ° qui provient de la lame de verre utilisée comme substrat [9]. L'incorporation des ions et la température plus faible ne semblent pas affecter la composition cristallographique de l'opale inverse.

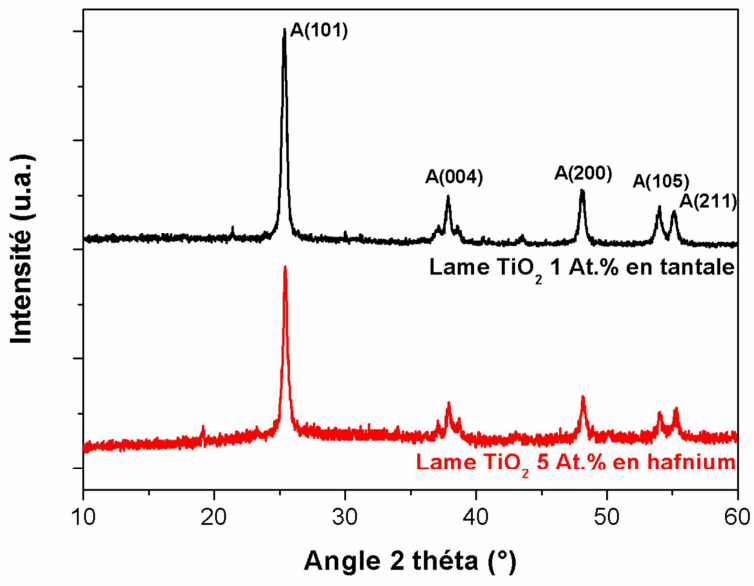


Figure 8.9 : Diffractogrammes d'une opale inverse sur lame de verre en dioxyde de titane dopée à 1 At. % en tantale et en dioxyde de titane dopée à 5 At. % en hafnium.

La taille des cristallites peut être déterminée à partir de l'équation de Sherrer qui, appliquée sur les diffractogrammes obtenus pour les opales inverses dopées, donne une taille moyenne de 17,3 nm de longueur pour les deux échantillons. La taille des cristallites est légèrement plus faible que dans le cas des poudres et des films opalins en dioxyde de titane. Cette taille réduite est due au temps et à la température de calcination plus faible par rapport aux poudres opalines et à la présence des ions dopants pour la comparaison avec les films opalins en dioxyde de titane.

8.2.4 Conclusion

Comme dans le cas des poudres dopées aux ions métalliques, l'incorporation de l'ion au sein de l'échantillon ne modifie les propriétés optiques de la structure. La BIP se forme et sa longueur d'onde varie principalement avec la taille des sphères. Le faible taux de dopage n'impacte pas de manière important l'indice de réfraction de la structure photonique. La structure est de qualité et présente des fractures liées aux contraintes exercées lors du séchage et de la calcination de l'opale inverse. L'analyse de la phase cristalline indique la formation d'anatase et la taille des cristaux est légèrement plus faible que celle des opales inverses sous forme de poudre due au temps plus court et à la température plus basse de calcination.

Chapitre 9

Opale inverse à base d'oxyde de zinc

Ce chapitre reprendra l'entièreté des résultats concernant la synthèse des opales inverses à base d'oxyde de zinc.

Le changement de composé entrainera une étude poussée sur les paramètres d'infiltration du moule opalin, la méthode d'extraction du polystyrène et la détermination des températures idéales de calcination.

Le matériau sera ensuite caractérisé afin de mettre en évidence sa cristallinité, ses propriétés optiques et sa qualité structurale. Des tests en phase liquide permettront de déterminer son activité photocatalytique pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière UV.

Pour finir, son activité sera comparée à celle des films à base de dioxyde de titane lors d'un test de dégradation de la rhodamine B sous irradiation solaire.

9.1 Protocole de synthèse

Les opales inverses à base d'oxyde de zinc sont synthétisées à partir d'un bain de nitrate de zinc dont l'influence de la concentration a été étudiée. Le solvant est composé d'un mélange eau-éthanol à 2-3 en ratio volumique. Une fois le moule opalin formé sur la lame de verre, il est séché puis plongé dans le bain de précurseur pour une durée variable allant de 90 à 600 s. Une fois infiltrée, la lame est extraite du bain et mise à sécher à l'air ambiant durant une nuit. Les lames sont ensuite calcinées à 450 °C pendant 5 heures pour former de la wurtzite et oxyder le polystyrène formant le moule opalin. Ce protocole est adapté d'un mode opératoire proposé par Abramova et ses collaborateurs [10] .

9.2 Résultats

La faible quantité de matière déposée sur les lames réduit le nombre de techniques de caractérisation applicables sur les films opalins en oxyde de zinc. En effet, les mesures par absorption et désorption d'azote ainsi que la porosimétrie au mercure, nécessitant une grande quantité de matière, n'ont pas pu être effectuées. Vu le changement de composé, du dioxyde de titane à l'oxyde de zinc, une thermogravimétrie de l'échantillon a été réalisée.

9.2.1 Optimisation de la méthode d'infiltration

Les conditions d'infiltration étant différentes de celle des opales inverses en dioxyde de titane, une étude d'optimisation des différents paramètres impactant l'infiltration a été effectuée. Les paramètres qui ont été étudiés et qui influencent principalement la qualité du film sont le temps d'infiltration, la concentration en nitrate de zinc et le nombre de cycles d'infiltration. De plus, une étude portant sur la température de calcination a été effectuée.

9.2.1.1 Influence du temps d'infiltration

Le temps d'infiltration peut influencer la qualité d'infiltration car un temps trop court empêche l'infiltration totale de la structure. La concentration a été fixée à 0,269 M. La lame de verre supportant le moule opalin est plongée dans la solution durant 90, 180, 300 ou 600 s. La lame est ensuite retirée du bain et séchée à l'air libre pendant une nuit en position horizontale. Elles sont ensuite analysées par microscopie électronique et les micrographies sont présentées sur la Figure 9.1.

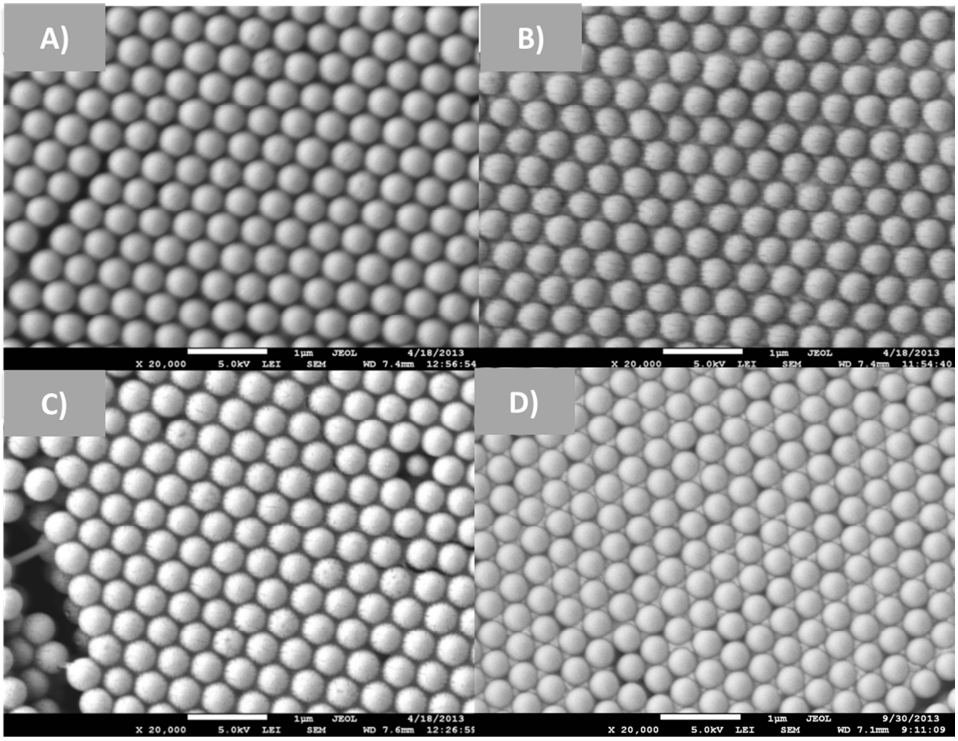


Figure 9.1 : Micrographies MEB des opales infiltrées après A) 90, B) 180, C) 300 et D) 600 s dans le bain de précurseur d'oxyde de zinc.

Sur la première photographie, l'infiltration à 90 s, il apparaît clairement que l'infiltration de la structure n'a pas eu lieu, en tout cas pas de manière complète. Pour les temps de 180, 300 et 600 s, l'infiltration est efficace et visible dans les interstices entre les sphères de polystyrène.

Ces différents échantillons ont ensuite été calcinés pour libérer l'opale inverse des billes de polystyrène. Les opales inverses obtenues sont présentées sur la Figure 9.2. L'opale infiltrée 90 s n'a fourni qu'un très faible dépôt peu organisé qui n'a pas pu être analysé. Les trois autres échantillons ont montré une structure macroporeuse proche des opales inverses. La structure présente de nombreux défauts par rapport à une opale inverse mais vu que l'étude portait sur l'infiltration en lui-même du moule opalin, la qualité de l'opale inverse n'a pas été la priorité, des moules opalins de faible qualité ont ainsi été

utilisés durant ces tests. Le temps d'infiltration sélectionné suite à cette étude est de 300 s car il permet une infiltration plus homogène que celle à 180 s et d'éviter la formation d'une couche d'oxyde de zinc en surface du matériau, principalement observé lors de l'infiltration de 600 s.

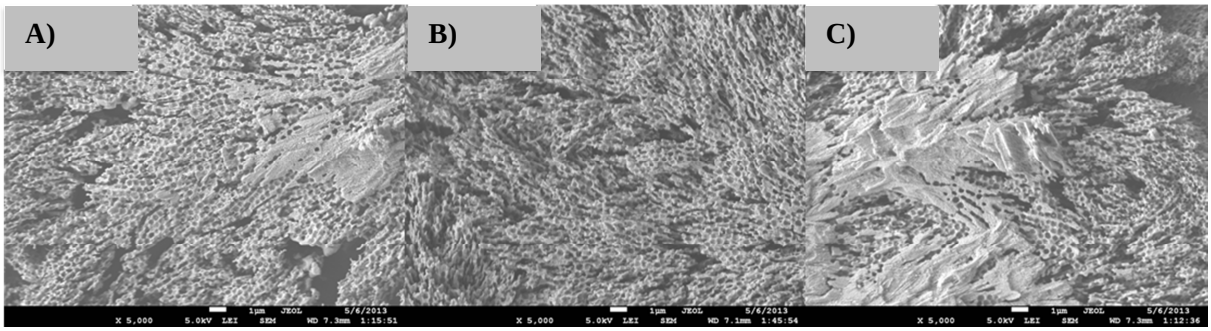


Figure 9.2 : Opales inverses en oxyde de zinc micrographies de l'étude du temps d'infiltration A) 180 s B) 300 s C) 600 s.

9.2.1.2 Influence de la concentration en nitrate de zinc

Après l'étude portant sur le temps d'infiltration, la concentration en sel de zinc a été étudiée. Des concentrations de 0,269 M, 0,336 M, 0,403 M et 1,68 M ont été testées. La solubilité du nitrate de zinc, le précurseur utilisé, est de 1843 g/L à 20 °C et possède une très bonne solubilité dans l'éthanol, ce qui permet de préparer des solutions de haute concentration sans observer la précipitation de sel dans la solution d'infiltration. Le temps d'infiltration de 300 s, optimisé dans le premier test, est utilisé lors de cette étude. La Figure 9.3 présente les différentes micrographies des échantillons préparés avec les diverses concentrations.

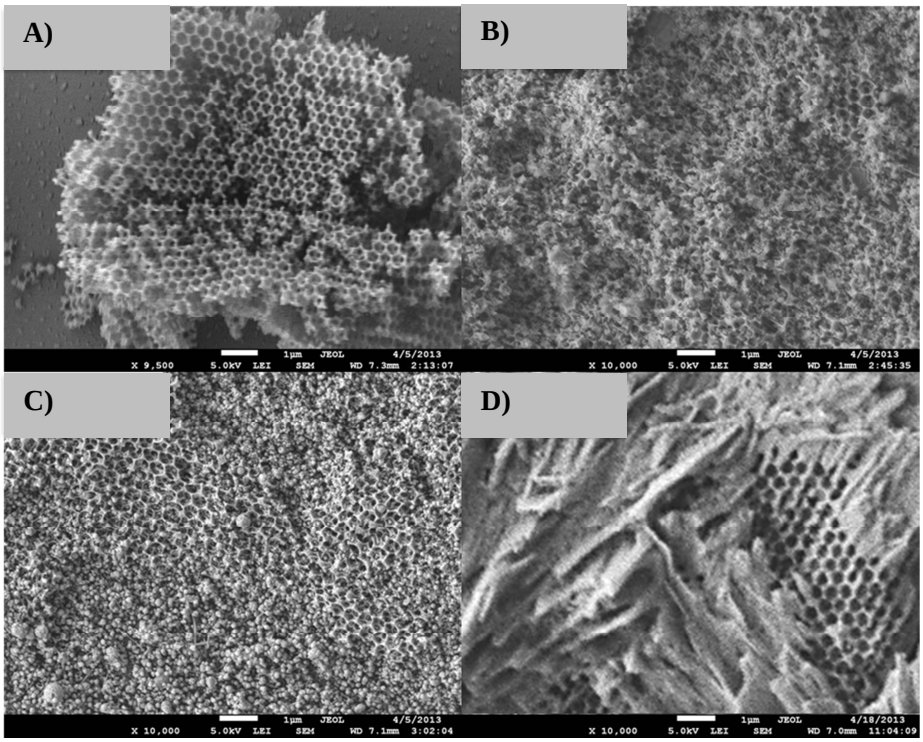


Figure 9.3 : Opales inverses en oxyde de zinc, micrographies MEB de l'étude de la concentration en précurseur A) 0,269 M B) 0,336 M C) 0,401 M D) 1,68 M.

La structure opaline est clairement visible pour la concentration de 0,269 M. Pour les échantillons à 0,336 M et à 0,403 M, la structure semble présente mais de moins bonne qualité, probablement due à une concentration en nitrate de zinc trop élevé. Dans le dernier cas, la concentration de 1,68 M, une structure de qualité est observée mais des larges dépôts d'oxyde de zinc sont visibles sur la surface de l'échantillon. La concentration des solutions de départ est trop élevée pour l'infiltration dans le cas de 0,336 M, de 0,403 M et 1,68 M. Cet excès d'oxyde de zinc bouche les pores de la structure de type opale inverse ce qui va réduire la qualité du cristal photonique et être un frein à la photocatalyse en réduisant la surface accessible pour les réactions. Dès lors, la concentration sélectionnée pour la suite de la préparation des échantillons est de 0,269 M.

9.2.1.3 Influence du nombre de cycles d'infiltration

Pour optimiser l'infiltration et réduire les zones sans dépôt, plusieurs cycles d'infiltration ont été envisagés. À partir des résultats obtenus au cours des analyses précédentes, les bains ont duré 300 s dans une solution de 0,269 M. Des tests ont été effectués après deux, trois et quatre cycles et comparés à une opale inverse baignée une seule fois dans la solution contenant le précurseur d'oxyde de zinc. Les micrographies, présentées sur la Figure 9.4, permettent d'observer la structure opale inverse sous une couche d'oxyde de zinc. Ce dépôt posera problème par la suite car il réduira la quantité de lumière exploitable par la structure opaline et la diffusion des molécules sondes au sein de l'échantillon. La formation de cette couche d'oxyde de zinc est probablement due à l'infiltration totale du moule dès le premier cycle. Les cycles suivants ne permettent donc pas d'améliorer la structure, ils réduiraient même la qualité finale du cristal photonique, par la formation de dépôt d'oxyde de zinc en surface.

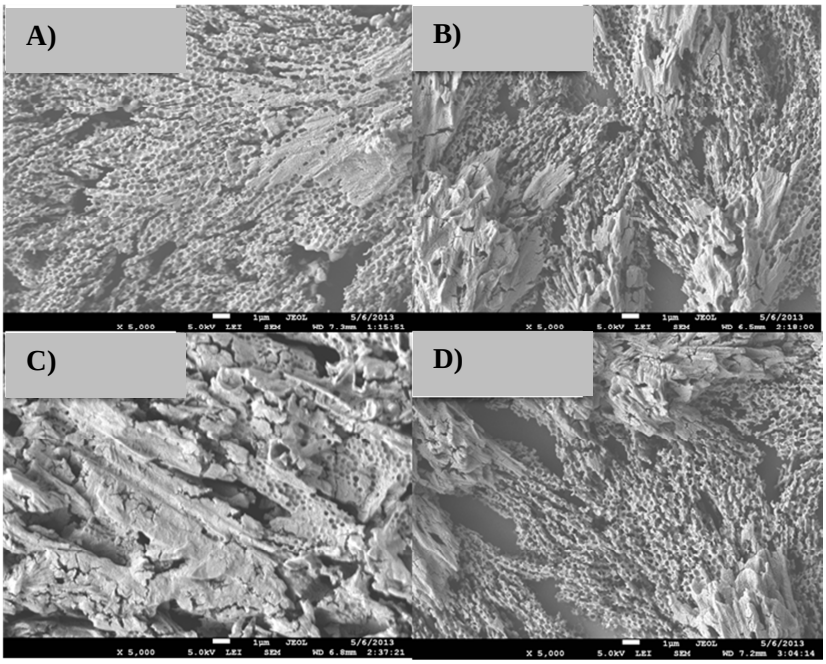


Figure 9.4 : Opales inverses en oxyde de zinc, micrographies MEB de l'étude du nombre de cycles d'infiltration A) 1 cycle B) 2 cycles C) 3 cycles D) 4 cycles.

Après ces trois étapes d'optimisation, les conditions utilisées pour l'infiltration du moule sont un cycle de 300 s dans un bain de 0,269 M.

9.2.2 Retrait du moule opalin

Deux méthodes existent pour enlever le moule opalin : la calcination pour brûler le polystyrène composant l'opale et l'utilisation de solvant organique pour le solubiliser. Contrairement au dioxyde de titane, la calcination peut être faite à plus basse température pour former la phase cristalline d'intérêt. Cette température peut être inférieure à celle de l'oxydation totale du polystyrène et donc d'autres méthodes d'extraction peuvent être envisagées.

La première méthode envisagée est celle utilisée dans le cas des opales inverse en dioxyde de titane, la calcination. Cette méthode permet de brûler le polystyrène et de cristalliser les parois en une seule et même étape. La première étape a consisté en l'étude de la variation de la masse d'un moule opalin infiltré par la solution d'oxyde de zinc par thermogravimétrie, présenté sur la Figure 9.5.

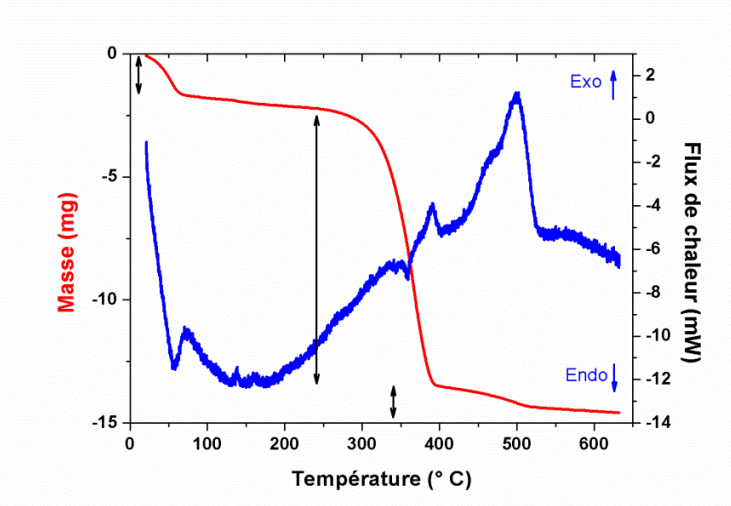


Figure 9.5 : Thermogramme et mesure du flux de chaleur d'une opale en polystyrène infiltré par le sol d'oxyde de zinc.

La première perte de masse observée sur le thermogramme, entre 0 et 100 °C, est liée à l'évaporation des solvants (eau et éthanol) qui sont utilisés pour le bain d'infiltration. Elle est accompagnée d'un pic endothermique large. La deuxième perte de masse, importante et située entre 250 et 400 °C, provient de la formation de coke à partir du polystyrène présent dans les pores du matériau. La troisième perte de masse, entre 400 et 500 °C et marqué par un pic exothermique important, est liée à l'oxydation du coke en CO_2.

Afin de déterminer l'influence de la calcination sur le matériau et sur la taille des cristallites, trois températures de calcination ont été testées : à 350 °C, 450 °C et 550 °C. Les différentes micrographies des opales inverses obtenues grâce à la calcination sont présentées sur la Figure 9.6.

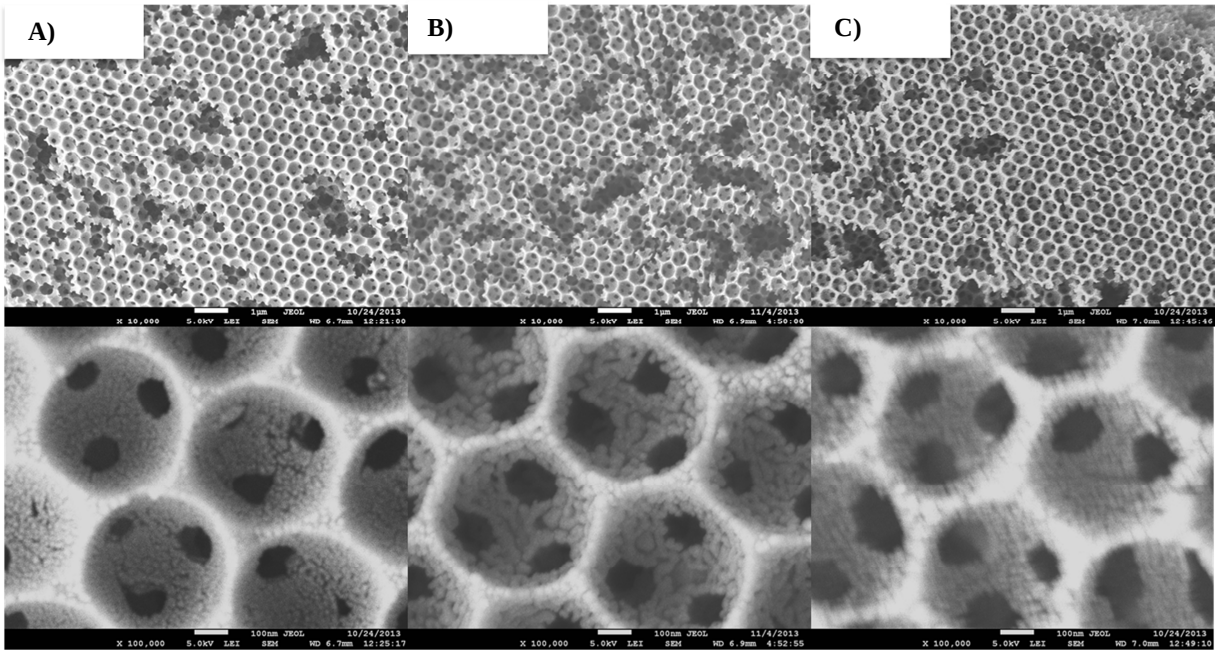


Figure 9.6 : Micrographies MEB des opales inverse en oxyde de zinc calcinées à A) 350 °C, B) 450 °C et C) 550 °C.

Aucune différence significative n'est visible sur les trois échantillons, une opale de bonne qualité est obtenue dans les trois cas. En théorie, l'accroissement de température permet un agrandissement de la taille des cristallites en fournissant plus d'énergie. Une analyse DRX des trois échantillons a ainsi été réalisée pour mettre en évidence la cristallinité de la structure et la taille des cristallites à partir de l'équation de Scherrer. Elle est reprise sur la Figure 9.7. La large bosse présente sur les différents diffractogrammes est due à la présence de la lame de verre qui sert de support à l'opale inverse. Pour confirmer ce phénomène, une lame de verre nue a été analysée par diffraction de rayons X.

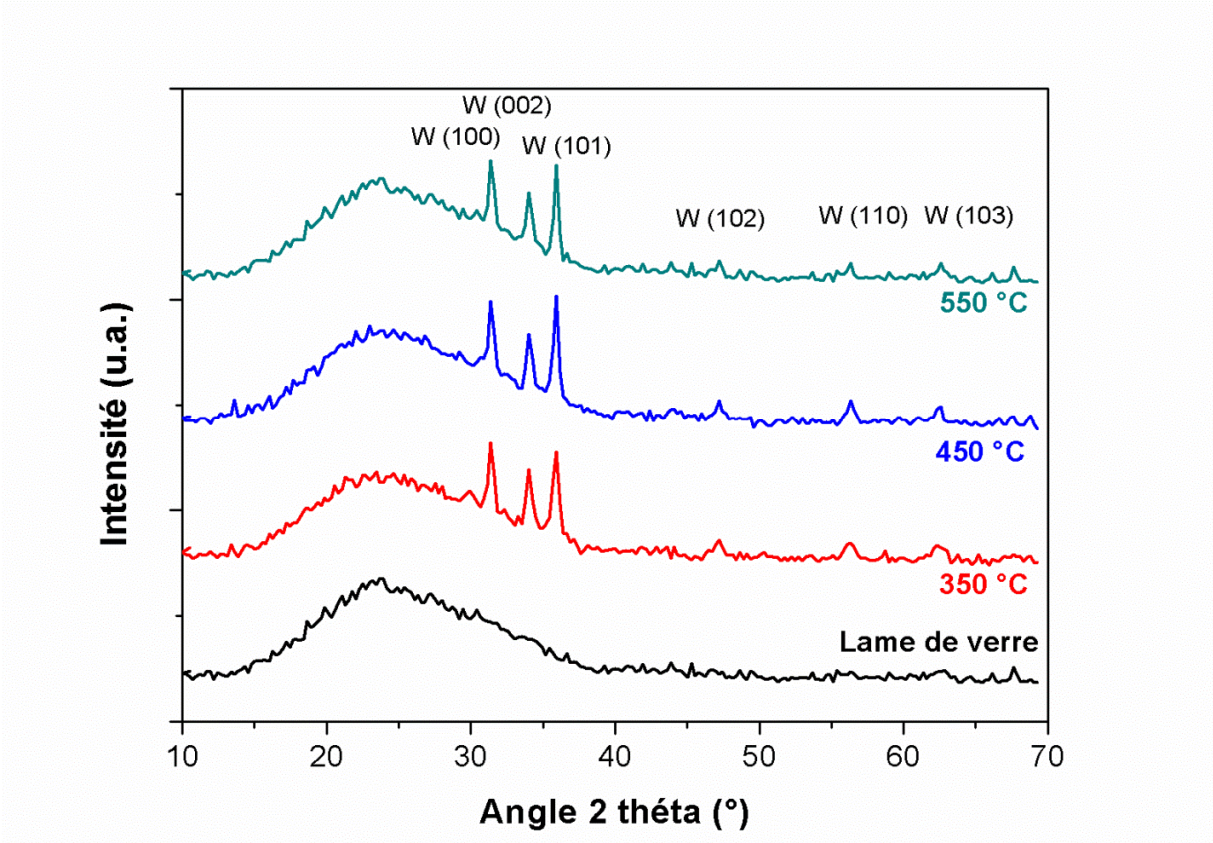


Figure 9.7 : Diffractogrammes des opales inverses en oxyde de zinc déposées sur lame et calcinées à 350, 450 et 550 ° C.

Le Tableau 9.1 reprend les différentes tailles de cristallites calculées à partir des diffractogrammes des différents échantillons d'oxyde de zinc calcinés à 350, 450 et 550 °C. La taille est d'environ 19 nm avec peu de variations en fonction de la température. De plus, cette taille est suffisamment petite que pour former les parois de la structure sans l'affecter de manière significative. La température de calcination montre ainsi peu d'impact sur la structure. Il faut malgré une température de calcination de minimum 450 °C pour permettre la libération complète de la structure et l'élimination du polystyrène présent dans le matériau.

Tableau 9.1 : Taille des cristallites de l'oxyde de zinc en fonction de la température de calcination.

Température de calcination (° C)	Taille des cristallites (nm)
350	18,6 ± 1,2
450	19,2 ± 0,9
550	19,2 ± 1,3

L'analyse des diffractogrammes indique deux choses importantes. La première est que la phase cristalline obtenue correspond bien à la phase la plus active photocatalytiquement pour l'oxyde de zinc, la wurtzite. Les pics de diffraction correspondent aux pics référencés dans la littérature [11]. On observe ainsi les pics principaux à 32 ° - (100), 34 °- (002), 36 ° - (101), 48 °- (102), 57 ° - (110) et 63 ° - (103). Les opales inverses en oxyde de zinc ont été comparées à une référence d'oxyde de zinc constitué uniquement de wurtzite. Comme dans le cas des films en dioxyde de titane, et de manière plus marquée, une bosse de diffraction est observée entre 15 et 35 °, cette bosse de diffraction est due à la lame de verre, amorphe, qui sert de support à l'opale inverse.

La seconde méthode pour extraire le moule opalin est la solubilisation du polystyrène dans un solvant organique [12]. Le toluène (C_7H_8) a été sélectionné car il est moins nocif que le benzène et permet une bonne solubilisation du polymère. Afin d'extraire le polystyrène, la lame de verre avec le moule opalin infiltré et vieilli à l'air libre durant une nuit, est plongée dans un bain de toluène durant 2 heures, pour permettre l'extraction du polystyrène. D'un point de vue macroscopique, seules quelques zones localisées présentent encore un dépôt d'oxyde de zinc sur la surface après le traitement au toluène. Le lavage a nettoyé la surface du polystyrène et de l'oxyde de zinc infiltré. L'analyse MEB, voir la Figure 9.9, montre des dépôts d'oxyde de zinc non structuré en surface de la lame de verre. Ceci peut être dû au manque d'interactions entre les particules d'oxyde de zinc formées lors du vieillissement. Le nitrate de zinc ne forme pas un réseau suffisamment résistant autour de la structure opaline. Lors de la solubilisation du polymère, l'oxyde de zinc s'écroule et forme des étoiles en surface.

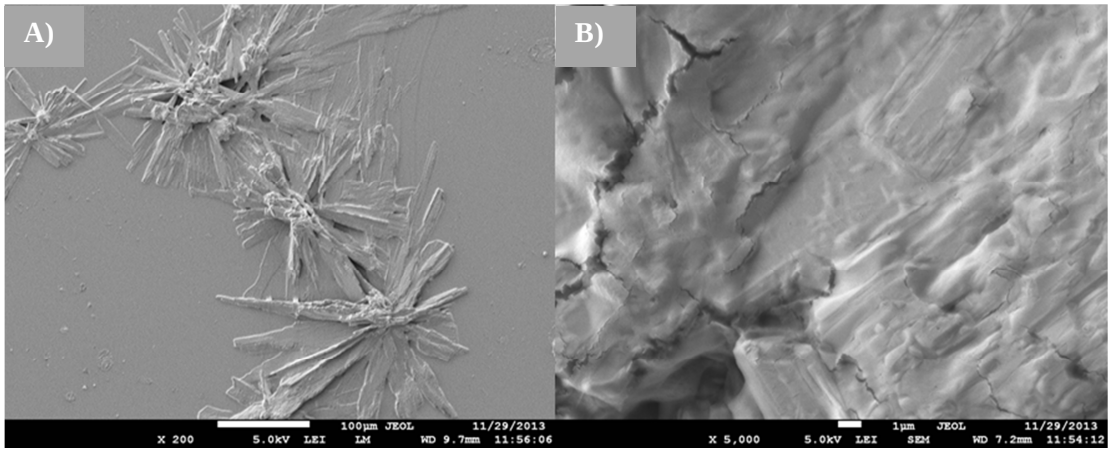


Figure 9.8 : Micrographies MEB d'une opale inverse d'oxyde de zinc libéré par traitement au toluène.

Pour maintenir la structure et favoriser la formation d'un oxyde de zinc structuré, le moule opalin infiltré est chauffé à 75 °C durant 2 heures afin de favoriser le passage plus rapide du sol en gel (la température est maintenue sous la T_g du polystyrène pour éviter afin de ne pas détruire la structure opaline). La lame est ensuite plongée 2 heures dans le toluène. L'analyse par microscopie électronique présente une structure d'opale inverse de qualité libérée du polystyrène (Figure 9.9). Des fractures de contraction sont visibles. Cette méthode est donc efficace pour former des opales inverses mais le polystyrène n'est pas entièrement ôté de la structure. La présence de polystyrène résiduel est un problème pour une utilisation de l'opale inverse car l'entièreté de la structure n'est pas libérée. La surface active est masquée et la diffusion des réactifs dans la structure ne sera pas optimale.

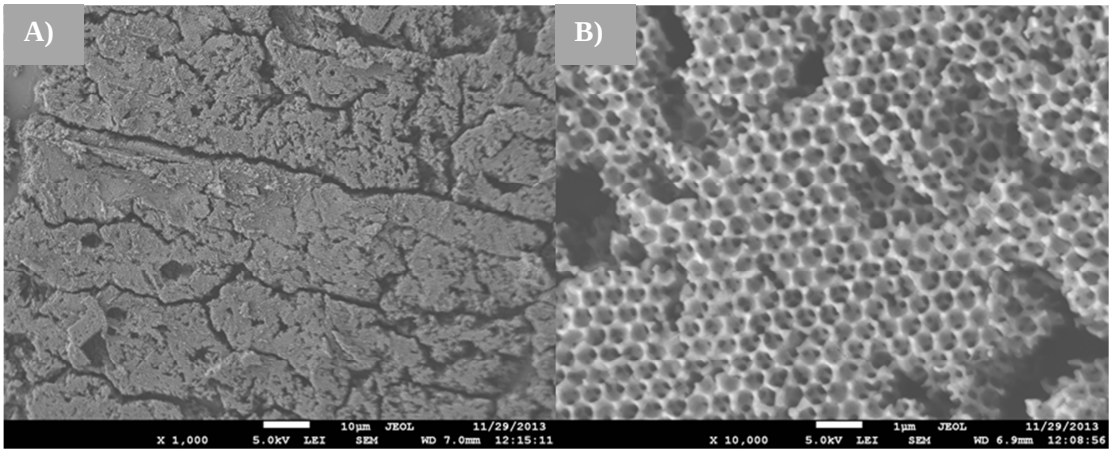


Figure 9.9 : Micrographies MEB d'une opale inverse obtenue après une extraction du polystyrène au toluène précédé d'un traitement thermique de deux heures à 75 °C.

Après avoir optimisé les différents paramètres de synthèse, des opales inverses ont été synthétisées et caractérisées par microscopie optique, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission et par réflectométrie à angle défini.

9.2.3 Propriétés optiques et iridescence par microscopie optique et refléctométrie à angle défini

Comme les films d'opales inverses en dioxyde de titane, les opales inverses en oxyde de zinc ont été analysées par microscopie optique afin d'observer l'iridescence de la structure, ce qui est un indice de la qualité de la structure et de la présence de la bande interdite photonique (Figure 9.10). La couleur de l'oxyde de zinc non structuré et non dopé est blanche, due à son absorption lumineuse dans le domaine UV. Dès lors, la coloration présente sur le film provient des longueurs d'onde réfléchies par la structure opaline du matériau. À nouveau, le film présente des fractures d'environ 50 µm sur 40 µm probablement dues à la contraction du moule et à la calcination de la structure.

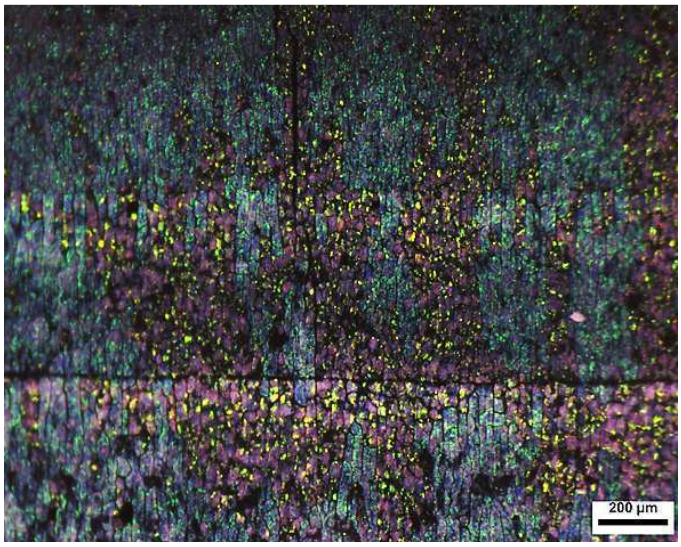


Figure 9.10 : Microscopie optique d'une opale inverse en oxyde de zinc déposé sur lame.

La couleur réfléchie par le matériau oscille entre le vert et le bleu. En prenant en compte l'indice de réfraction de la wurtzite (n = 2 [238]) et la longueur d'onde de la couleur vert-jaune (couleur la plus intense ; 570 nm), on peut trouver la taille des billes composant la structure à partir de l'équation de Bragg modifié. La taille des creux sphériques est de 260 nm.

Les propriétés optiques ont aussi été analysées par réflectométrie à angle défini, pour confirmer les résultats obtenus par les différentes microscopies effectuées quant à la position de la bande interdite photonique. Les spectres sont présentés sur la Figure 9.11.

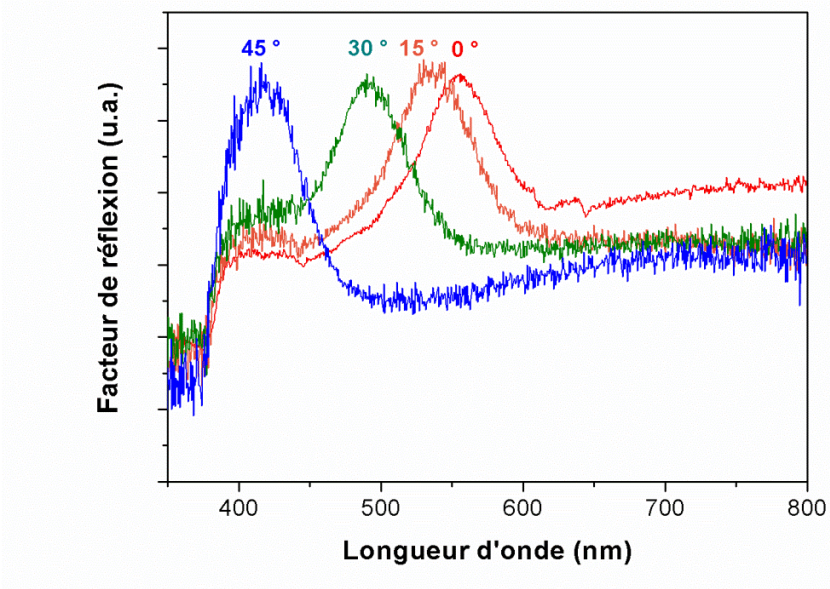


Figure 9.11 : Spectre de réflectométrie à angle défini pour une opale inverse en oxyde de zinc (taille des sphères mesurée par MEB 250 nm).

Sur ces spectres, un déplacement progressif des pics de réflectance vers les courtes longueurs est observé lors de l'accroissement de l'angle d'incidence. Les longueurs d'onde réfléchies restent dans le visible pour les quatre angles étudiés (0 °, 15 °, 30 ° et 45 °). Cette réflectance dans le visible est importante car l'objectif est d'obtenir une pseudo-bande interdite photonique dans le visible. Avant 380 nm, on observe une absence totale de réflexion liée à l'absorption lumineuse de l'oxyde de zinc dans le domaine UV. Le band gap électronique de l'oxyde de zinc est de 3,37 eV ce qui correspond à 370 nm [13]. Le Tableau 9.2 reprend les longueurs d'onde expérimentales et calculées pour les structures opalines analysées en utilisant une taille de cavités sphériques dans l'opale inverse de 250 nm. Comme dans le cas des autres matériaux (PS, TiO_2 et TiO_2 dopés), les valeurs théoriques présentent une surestimation par rapport aux valeurs expérimentales. Les approximations prises en compte lors du calcul de la longueur d'onde réfléchie par la bande interdite photonique entrainent une surestimation de la fréquence réfléchies. La qualité de l'opale a été considérée comme parfaite mais les défauts induisent une réduction de la valeur du facteur de compacité et donc de l'indice de réfraction effectif du matériau. Cette réduction de l'indice de réfraction diminue la valeur de la bande interdite photonique.

Tableau 9.2 : Valeurs expérimentales et théoriques de la longueur d'onde correspondant aux pics de diffraction principaux de l'opale inverse en oxyde de zinc (taille des sphères 250 nm).

Angle d'incidence (°)	Longueur d'onde expérimentale (nm)	Longueur d'onde théorique (nm)
0	555	567
15	544	557
30	488	530
45	426	488

9.2.4 Étude de la microstructure par microscopie électronique

Pour vérifier la qualité des opales inverses, des analyses par microscopie électronique ont été effectuées sur des films opalins à base de ZnO. Tout comme la microscopie optique, on observe la présence de fractures sur la surface de l'échantillon et le fractionnement de l'échantillon en petites zones, voir Figure 9.12. Les fractures sont accentuées par rapport aux moules opalins car la contraction du réseau d'oxyde de zinc les accroît. La structure opale inverse obtenue est de très grande qualité avec peu de défauts. Les principaux défauts observés sont des billes manquantes dans l'assemblage. L'organisation de l'opale semble aussi indiquer une structure présentant un seul plan cristallin sur l'ensemble de l'échantillon. La croissance sur le film est bénéfique pour l'organisation, les premières billes déposées sur la surface et les forces capillaires favorisant l'agencement en structure compacte et cela malgré les répulsions électrostatiques entre les billes. La taille des cavités sphériques est de 280 nm et les longueurs d'onde réfléchies par la bande interdite d'une telle structure devraient donc se situer à 615 nm, dans le rouge. Cependant, la présence des fractures et des défauts augmente l'influence de l'air dans le calcul de l'indice de réfraction effectif du matériau.

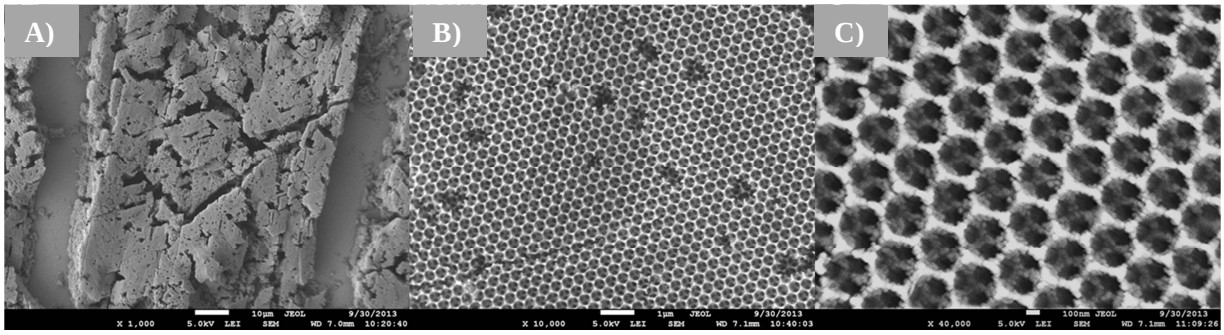


Figure 9.12 : Micrographies MEB d'opale inverse en oxyde de zinc grossissement à A) 1 000 X B) 10 000 X et C) 40 000 X.

Les films d'opales inverses à base d'oxyde de zinc sont analysés par microscopie électronique en transmission pour vérifier la qualité de la structure et surtout la taille des cristallites composant les parois de l'opale inverse. Les images sont reprises sur Figure 9.13. Cette analyse peut être mise en parallèle des résultats obtenus par MEB pour la taille des sphères et par DRX pour la taille des cristallites. La taille des nanocristallites observés est d'environ 25 nm. Les parois font à peu près 60 ± 10 nm d'épaisseur au point le plus fin et la taille des creux de l'échantillon analysé fait 300 ± 15 nm. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs obtenues avant qui étaient de 280 ± 10 nm pour la taille des creux et de 19 nm pour la taille moyenne des cristallites. La surévaluation de la taille des cristallites est probablement due à la prise en compte d'un nombre limité de cristaux (30) lors du calcul et à la superposition de certains.

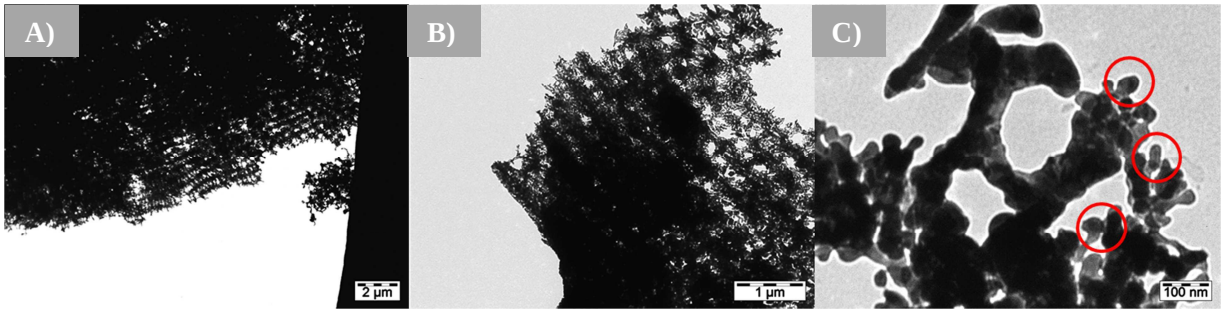


Figure 9.13 : Micrographie MET d'une opale inverse en oxyde de zinc synthétisée sur une lame de verre grossissement à A) 8 000 X B) 20 000 X C) 135 000 X.

9.2.5 Étude de l'activité photocatalytique

Les opales inverses à base d'oxyde de zinc ont été testées dans le domaine UV pour la dégradation de la rhodamine B. Aucun test n'a été effectué dans le domaine du visible car le band gap électronique de l'oxyde de zinc sous forme wurtzite est théoriquement de 3,37 eV, ce qui correspond à l'énergie des photons de 370 nm de longueur d'onde.

La Figure 9.14 reprend ainsi un exemple de résultats obtenus pour une opale en oxyde de zinc.

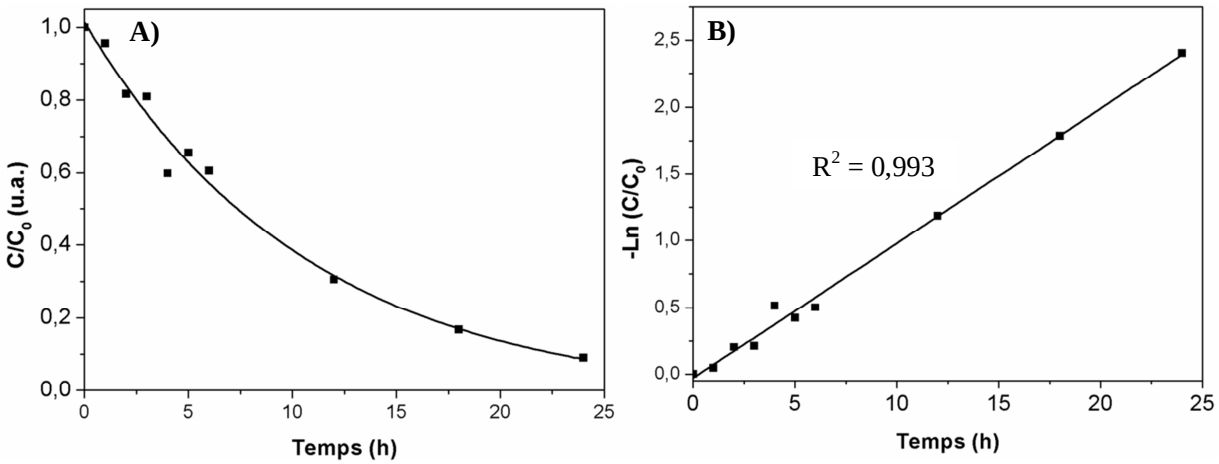


Figure 9.14 : A) Évolution de l'absorbance la rhodamine à 554 nm normalisée au cours du temps pour la dégradation de la rhodamine B par une opale inverse en oxyde de zinc sur lame B) transformation de ces valeurs par l'opposé du logarithme népérien des absorbances mesuré, la pente de la droite donnant la valeur de la constante de vitesse de dégradation.

À partir de ces graphes, on peut en tirer la constante de vitesse pour la réaction d'oxydation par l'opale inverse en oxyde de zinc. La constante de vitesse vaut, pour ce test, 0,101 h^{-1}. Plusieurs échantillons provenant de deux synthèses différentes (épaisseur de dépôt sur la lame variable) ont été testés pour vérifier l'activité et les valeurs sont reprises dans le Tableau 9.3.

Tableau 9.3 : Valeurs des constantes de vitesse pour les opales inverses en oxyde de zinc sous forme de film pour les néons UV.

Matériaux	k_{UV} (h^{-1})
ZnO 1 *(2)*	0,103 (± 0,002)
ZnO 2 *(2)*	0,057 (± 0,006)

Comme le tableau le montre clairement, il existe une grande variation dans les mesures de la constante de vitesse ce qui est dû à la variation de la qualité, de l'épaisseur et de la masse sur la lame d'un échantillon à l'autre entre les séries 1 et 2 [14]. La masse des opales inverses en oxyde de zinc déposée sur la lame de verre est relativement faible et varie légèrement d'un échantillon à l'autre (ZnO 1 = 8,3 mg et ZnO 2 = 7,5 mg).

9.2.6 Test des films sous irradiation solaire et comparaison entre les films au dioxyde de titane et ceux à base de l'oxyde de zinc

Après les tests en photoréacteur, un test en illumination solaire réel a été effectué. Une lame nue, une opale inverse de dioxyde de titane déposée sur lame et une opale inverse en oxyde de zinc déposée sur lame ont été placées dans des flacons en plastique et exposées directement à la lumière solaire. Le soleil, sauf les jours de couverture nuageuse importante, irradiait directement les échantillons durant trois à quatre heures par jour. Des prélèvements ont été effectués hebdomadairement pour suivre la dégradation de la rhodamine B. La Figure 9.15 présente les résultats obtenus.

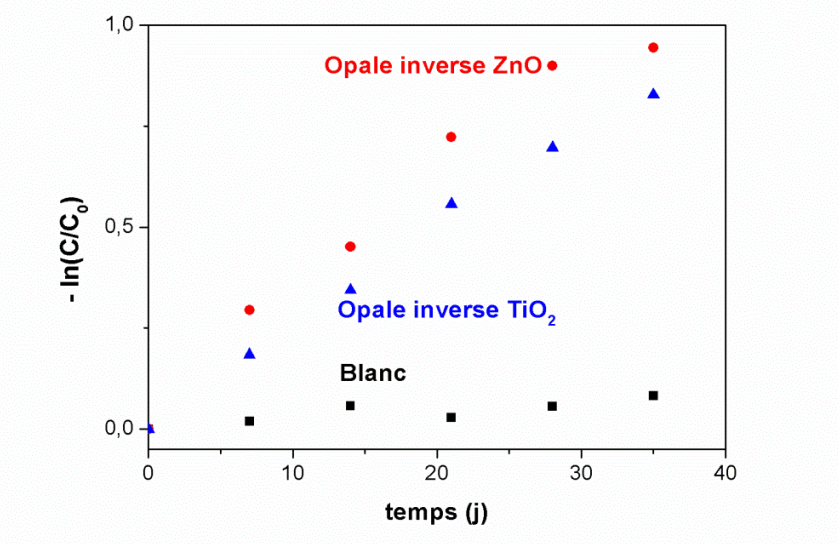


Figure 9.15 : Transformation des valeurs d'absorbance mesuré par l'opposé du logarithme népérien, la pente de la droite donnant la valeur de la constante de vitesse de dégradation.

On observe que les deux oxydes permettent la dégradation de la rhodamine B de manière assez similaire. Le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc ont des capacités photocatalytiques assez similaires avec un léger avantage pour le dioxyde de titane [15]. Le blanc subit lui aussi une légère dégradation naturelle due à la formation naturelle d'une faible quantité de radicaux par action des rayons UV [16]. Les résultats obtenus indiquent que l'opale inverse en oxyde de zinc présente une activité légèrement supérieure à celle de l'opale en dioxyde de titane. Cette observation est contraire à celle attendue qui voudrait que le dioxyde de titane possède la meilleure activité photocatalytique. L'explication est que cette différence est due à la variation de la taille des sphères dans les deux matériaux, à la masse différente entre les échantillons ainsi qu'à l'épaisseur différente des films formés. On ne sait pas tirer de conclusion sur le

meilleur des photocatalyseurs dans le cas de la dégradation de la rhodamine B. Ce test permet de mettre en évidence l'efficacité des matériaux synthétisés malgré les limitations liées au système utilisé (agitation absente, absorbance important du contenant, faible quantité de matière). Les valeurs des constantes de vitesse sont reprises dans le Tableau 9.4.

Tableau 9.4 : Valeurs des constantes de vitesse pour une lame nue, pour un film d'opale inverse en dioxyde de titane et un en oxyde de zinc sous lumière solaire.

Matériaux	k_{UV} (h^{-1})
Lame nue	0,0001
TiO_2	0,0010
ZnO	0,0012

9.3 Opale inverse à base de sphères de polystyrène réticulées

Des opales inverses ont été synthétisées à partir des moules opalins obtenus avec les solutions à 0,5 %, 1 % et 2 % en poids de billes de polystyrène réticulé. L'échantillon à 2 % en poids s'est entièrement détaché de lame de verre lors de l'infiltration, elle n'a donc pas été analysée. Les deux autres échantillons ont été analysés par microscopie électronique.

L'analyse montre une grande surface organisée et homogène pour l'échantillon à 0,5 % en poids. La structure est bien visible sur la Figure 9.16A mais de nombreux défauts sont présents, provenant directement de la moins bonne qualité des billes formant le moule opalin par rapport aux billes de polystyrène non-réticulé. Le second échantillon, Figure 9.16B, à 1 % en poids présente une surface non homogène et seulement quelques zones ont une structure de type opale inverse de mauvaise qualité. Cette baisse de qualité avec l'augmentation de la concentration confirme les premières analyses effectuées sur les billes réticulées qui indiquaient une polydispersité plus importante que pour les billes non réticulées.

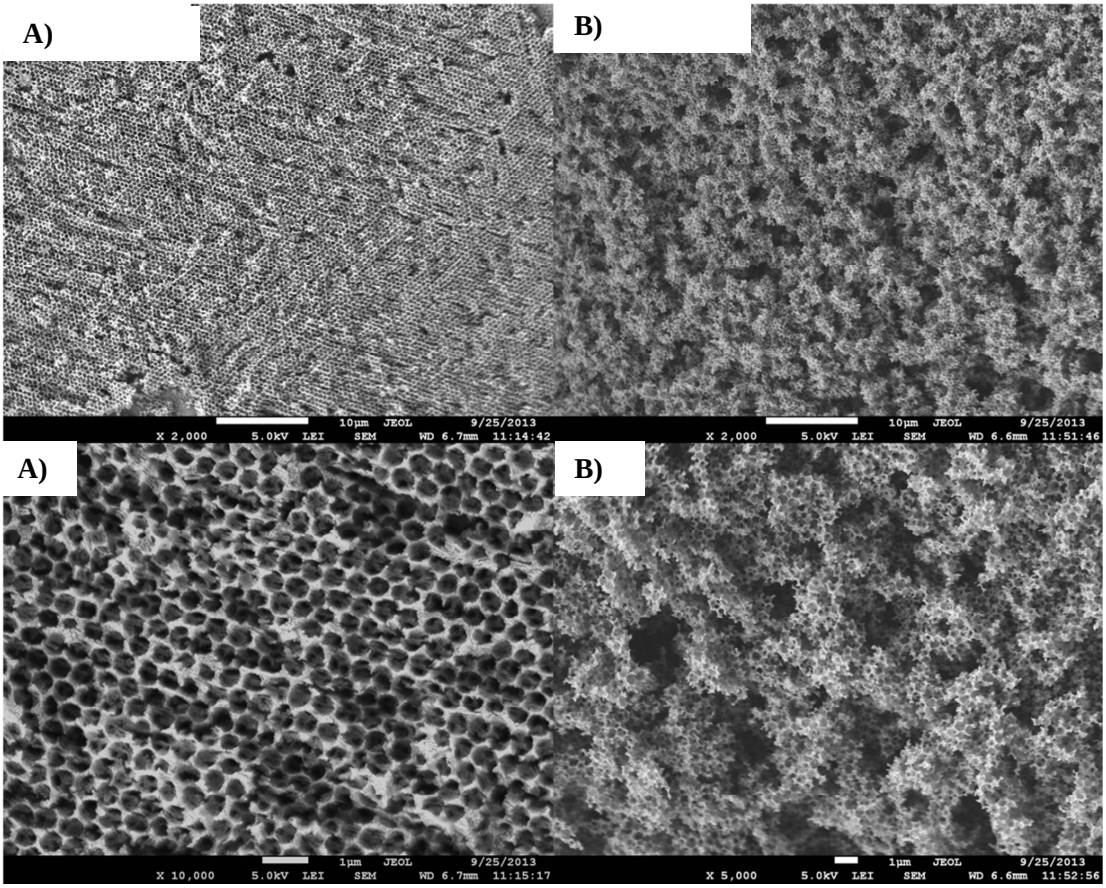


Figure 9.16 : Micrographies MEB d'opales inverses à base d'oxyde de zinc synthétisées à partir d'un moule opalin à base de billes de polystyrène réticulées en solution à A) 0,5 % et B) 1 % en poids.

La réticulation des sphères de polystyrène, permettant de conserver la structure, n'amène pas de gain au niveau de l'organisation des opales inverse. Ceci est principalement dû à la baisse de qualité des billes non réticulées par rapport aux billes de polystyrène non réticulées. Ces billes réticulées n'ont donc plus été utilisées lors de ce travail.

9.4 Conclusion

La synthèse des opales inverses à base d'oxyde de zinc a été étudiée et la méthode de formation a été optimisée afin de former des opales de qualité. Les conditions optimales de synthèse sont un seul cycle de trempage durant 300 s dans un bain de 0,269 M en nitrate de zinc. La température de calcination des opales a été selectionnée à 450 °C pour permettre la libération de l'opale inverse du moule et de cristalliser la matériau sous la forme de wurtzite. Les films présentent une belle iridescence avec une couleur dépendante de la taille des creux. La qualité des opales inverses est fortement liée à la qualité des moules utilisés. L'épaisseur des films est assez variable allant de trois à six micromètres. L'épaisseur variable et la qualité des films impactent fortement l'activité photocatalytique des films.

Partie 5 :

Conclusions et Perspectives

Chapitre 10

Conclusions et perspectives

Après un rappel des objectifs, ce chapitre permettra de conclure la recherche en mettant en évidence les spécificités des opales inverses synthétisées. Il mettra aussi en évidence les meilleurs résultats pour la dégradation des molécules sondes.

La deuxième partie présentera les perspectives à court et long terme pour les matériaux développés.

10.1 Conclusions

L'objectif de cette thèse était de synthétiser des matériaux macroporeux de type opale inverse à base de différents oxydes métalliques avec une étude plus poussée sur le dioxyde de titane et son dopage, pour la dégradation des composés organiques volatils. Trois semi-conducteurs ont été analysés : le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et le vanadate de bismuth (BiVO4). Afin d'accroître l'activité photocatalytique des semi-conducteurs, les opales inverses et le phénomène du photon lent ont été combinés avec le band gap électronique des matériaux.

Au terme de la recherche, la solution la plus intéressante pour la dégradation des COV serait une opale inverse dopée à l'azote substitutionnel dans le domaine UV et inverse dopée à l'azote interstitiel dans le domaine visible.

La première étape a constitué en la préparation des billes de polystyrène et l'étude de la formation du moule opalin. Le lien entre la taille des billes et le temps de synthèse a été mis en évidence avec une relation linéaire entre la taille et le temps tant que le monomère est présent dans la solution. Les billes ont ensuite été utilisées pour former les moules opalins. La formation des moules opalins a été effectuée en utilisant l'assemblage en étuve à 40 °C car c'était un bon compromis entre un temps de synthèse moyen et une bonne qualité d'assemblage.

L'étude de l'opale inverse en dioxyde de titane a ensuite été réalisée. L'opale inverse obtenue présentait des propriétés similaires à celles de la littérature. Elle a pu servir de base pour la synthèse des matériaux dopés et de vérifier la variation de couleur en fonction de la taille des billes de polystyrène. Son activité photocatalytique a été mesurée et s'est révélée 2,6 fois plus importante que celle du Degussa P25 dans le domaine UV du spectre visible. La structuration du matériau sous forme d'opale inverse permet de multiplié l'activité d'un facteur 2,15 par rapport à un matériau déstructurée ce qui permet de mettre en évidence l'effet du « photon lent » dans l'amélioration des propriétés photocatalytiques. Aucune activité n'a été détectée pour les échantillons en pur dioxyde de titane dans le domaine visible.

L'étude suivante a porté sur le dopage des opales inverses en dioxyde de titane à partir des ions métalliques suivants : le vanadium, le niobium, le tantale et le hafnium. Ce dernier élément, le hafnium, faisait ainsi l'objet des premières recherches dans le cadre de son utilisation comme agent dopant. Les différents ions dopants ont été insérés au sein de l'échantillon directement dans la solution de précurseur, avant l'infiltration de l'opale en polystyrène. Les opales obtenues présentaient toutes une belle iridescence qui indiquait une bonne organisation de la structure photonique. Les analyses DRX et raman ont montré

que les éléments dopants s'incorporaient dans la maille cristalline sans la modifier de manière importante. Un excès de l'élément dopant en surface a été détecté probablement dû à la ségrégation qui a lieu lors du vieillissement du gel. Le band gap électronique des opales inverses varie en fonction de l'ion dopant inséré et de sa concentration. Des variations importantes ont lieu lorsque le taux de dopage atteint 5 At. %. Les dopages de 1 et 3 At. % entraînent peu de variations du band gap électronique (< 0,2 eV) maintenant l'absorption lumineuse dans le domaine des ultraviolets. Le vanadium fait exception car dès l'incorporation d'une faible quantité d'ions, le dioxyde de titane dopé prend une coloration jaune. L'incorporation du vanadium forme un niveau énergétique intermédiaire entre la bande de valence et la bande de conduction du dioxyde de titane. Les tests photocatalytiques de ces opales ont mis en évidence plusieurs phénomènes. Aucune activité n'a été détectée pour les opales dopées au vanadium car elles adsorbent de manière importante le colorant ce qui empêche le contact entre la surface de l'opale et l'eau/l'oxygène nécessaire pour la photocatalyse. Dans le cas du hafnium, l'activité décroît de manière linéaire avec le dopage. Cette réduction d'activité est liée à la présence de hafniums en surface, sites qui ne sont pas actifs photocatalytiquement parlant. Il y a aussi réduction du band gap électronique qui permet une absorption des courtes longueurs d'onde du visible pour le dopage à 5 At. % en hafnium. Cela permet d'observer une activité lors des tests sous les lampes visibles. Dans le cas du niobium et du tantale, la formation de liaisons Nb = O et de phase amorphe dans le cas du tantale entraîne une réduction de l'activité des opales. Le choix des ions, basé sur des études théoriques, a montré des résultats assez inattendus et s'est donc montré peu efficace pour l'accroissement des activités photocatalytiques. L'impact des ions métalliques sur les activités photocatalytiques n'est pas trivial et des variations importantes apparaissent entre la théorie et la pratique.

Le dopage à l'azote a nécessité la mise au point de plusieurs méthodes d'incorporation des ions au sein de la maille. Deux voies ont été développées pour incorporer l'azote dans la maille cristalline. La première méthode, à base de chlorure d'ammonium, a permis l'incorporation d'azote de manière substitutionnelle. Les opales obtenues présentaient une faible réduction du band gap électronique, avec une bonne organisation et une cristallinité de type anatase. La deuxième méthode est le dopage post-synthétique à l'urée. Elle a permis d'incorporer de l'azote de type interstitiel avec une réduction plus importante du band gap électronique. Ces deux méthodes de dopages ont permis une augmentation de l'activité photocatalytique soit dans le domaine UV pour le dopage substitutionnel (3 fois plus élevée que le P25) soit dans le domaine visible pour le dopage interstitiel (avec une activité 10 fois supérieure à celle du P25). L'accroissement de ces activités est essentiellement dû à une gamme d'absorption des photons plus grande. Le nombre de paires électron-trou formées étant plus important, la probabilité de réaction est plus importante.

Dans le but d'améliorer les propriétés photocatalytiques des opales inverses sous lumière visible, des opales codopées ont été synthétisées. Elles ont été obtenues par la combinaison de la synthèse des opales dopées aux ions métalliques avec la méthode de dopage de l'azote de manière post-synthétique. Les analyses XPS et EDX ont mis en évidence la présence de l'élément métallique et de l'azote dans l'échantillon et confirmé le codopage de la structure. Les tests photocatalytiques des opales inverses codopées ont permis de mettre en avant la combinaison des effets de l'azote et de l'ion métallique avec des résultats mitigés. La combinaison des deux éléments a entrainé la mesure d'activités intermédiaires à celles des opales dopées au métal et à celles dopées à l'azote ce qui peut indiquer la combinaison des effets positifs de l'azote au niveau de l'absorption lumineuse et négatifs des métaux (l'absence d'activité des sites Hf, les sites de recombinaisons du Nb et les phases amorphes du Ta). Les activités mesurés pour les opales inverses étaient ainsi environ trois fois supérieure à celle de leurs homologues dopées aux ions métalliques mais six fois inférieure à celles des opales inverses dopées à l'azote interstitiel. Les opales codopées avec du vanadium ne présentent aucune activité à cause de l'adsorption trop importante des colorants sur la surface. L'effet d'amélioration attendu n'est donc pas aussi prononcé que prévu principalement dû à des taux de dopage en ions métalliques trop important. Une étude plus poussée sur le codopage avec un meilleur ajustement des ratios en éléments métalliques permettraient d'accroitre les activités photocatalytiques des matériaux.

La deuxième partie de ce travail de recherche a porté sur la synthèse des opales inverses sous forme de film déposé sur un substrat de verre. Ces films permettent un meilleur contrôle de l'orientation de l'opale inverse par rapport à la source lumineuse et donc de mettre en évidence l'action du « photon lent », l'absence de réacteur adapté a malheureusement empêché d'effectuer ces tests. Le premier point à étudier fut la formation du moule opalin sur la surface du substrat. La méthode par dépôt vertical a été sélectionnée pour former les moules en utilisant une concentration du bain de billes de polystyrène de 0,5 % en poids et seul les lames de verre ont permis de maintenir une adhérence suffisante pour permettre le maintien de la structure. Le quartz et l'aluminium ont présenté une qualité de dépôt peu homogène et non adhérent. Des modifications des surfaces (comme par exemple une fonctionnalisation grâce à des silanols) permettraient vraisemblablement d'améliorer la cohésion du film sur les surfaces.

Le film opalin en dioxyde de titane est obtenu en infiltrant les moules synthétisées par dépôt en surface puis en ôtant l'excès par gravitation. La calcination a été effectuée à 550 °C pour éviter que le verre ne fonde. Les films obtenus présentent une bonne organisation structurale (avec 3 couches visibles)

et une iridescence intense dont la couleur dépendant essentiellement de la taille des billes. Des fractures dues à la contraction thermique apparaissent sur le film accentuant le morcellement du à la force capillaire lors de la formation du moule en polystyrène. La phase cristalline obtenue est de l'anatase. L'analyse par réflectométrie à angle défini permet de suivre l'évolution de la bande interdite photonique. L'activité photocatalytique de ces films a été déterminée sous lumière UV et a mis en évidence une grande variation en fonction du moule utilisée et de l'épaisseur des opales. Les films présentent une qualité variable suite à la relative faiblesse des dépôts de polystyrène. L'absence de tests en phase gazeuse et avec un contrôle angulaire de l'irradiation limite les conclusions et ne permet pas de mettre en évidence l'impact du « photon lent » sur les activités photocatalytiques.

Les derniers films étudiés ont été obtenus à partir d'oxyde de zinc. Les conditions de synthèses ont été étudiées et les conditions ont été optimisées pour obtenir les opales inverses de la meilleure qualité possible. Les conditions optimales pour la synthèse des films en oxyde de zinc sont un seul cycle d'infiltration de 300 s dans un bain de sels de précurseurs avec une concentration de 0,269 M. La phase cristalline obtenue est la wurtzite et elle est obtenue dès 350 °C. Afin de dégager la structure, les opales inverses ont été calcinées à 450 °C. Des opales présentant une organisation régulière sur plusieurs centaines de micromètres carrés ont été obtenues à l'exception des fractures de contraction. De plus, une iridescence intense est observée. Les tests photocatalytiques des films à base d'oxyde de zinc ont eux aussi montré une bonne activité avec une grande variabilité suite à l'épaisseur et à la qualité des films et nécessiterait une étude plus approfondie dans un réacteur avec contrôle de l'angle d'incidence de la source lumineuse.

10.2 Perspectives

Au terme de ce travail, les perspectives peuvent se scinder en deux thématiques : les premières sont à court terme et vont permettre une meilleure compréhension des phénomènes observés et les secondes à long terme permettront le développement des cristaux photoniques pour des applications au niveau industriel.

10.2.1 Perspectives à court terme

Les principales perspectives à court terme sont les suivantes :

- L'utilisation des différentes opales inverses synthétisées pour la dégradation des principaux composés organiques volatils rencontrés dans les villes européennes (Hexane, Benzène, Toluène, etc.). Ces tests peuvent être effectués avec des mélanges gazeux pour avoir une meilleure compréhension et un meilleur suivi de la dégradation de ces gaz par les opales inverses.

- L'étude du codopage des structures avec une variation des taux en ions dopants (azote et métal) pour optimiser l'activité en fonction des longueurs d'onde d'activité désirées.

- Le développement d'un modèle théorique à partir de la dynamique moléculaire des différents dopages effectués dans le cadre de cette recherche pour mettre en avant les interactions entre les molécules adsorbées et la surface photocatalytique des opales inverses.

- L'optimisation de la méthode de synthèse des opales inverses sous forme de films minces afin de réduire les fractures observées sur la surface et améliorer l'adhésion des films sur les substrats utilisés.

10.2.2 Perspectives à long terme

Suite à nos recherches, plusieurs points mériteraient des recherches et des développements approfondis.

- Les opales inverses ont montré un accroissement de l'activité photocatalytique en particulier lorsque le dioxyde de titane est dopé à l'azote que ce soit de manière synthétique ou post-synthétique. Suite à ces résultats, il semble intéressant de développer des technologies permettant une utilisation de ces matériaux à plus grande échelle que le laboratoire et sur des supports de faible coût. En effet, l'utilisation des matériaux développés est plus réaliste avec des panneaux comme support, permettant ainsi un déplacement et une pose rapide des photocatalyseurs à proximité des sites nécessitant un traitement des COV (route, ville, site industriel, etc.)

- Au cours de cette recherche, le dioxyde de titane a été le photocatalyseur le plus étudié. Les recherches ont montré que la structure opaline pouvait s'appliquer avec d'autres oxydes métalliques présentant des propriétés photocatalytiques tel que le CeO. L'étude de la mise en forme des autres oxydes, ayant des comportements différents des précurseurs de l'oxyde de titane, est un axe de recherche important. L'application des découvertes de l'effet des cristaux photoniques sur l'activité photocatalytique permettra de développer de nouveaux systèmes plus actifs.

- La combinaison de deux semi-conducteurs permet d'augmenter l'activité photocatalytique des matériaux. Un objectif futur est donc la combinaison du dioxyde de titane avec d'autres oxydes métalliques ($BiVO_4$, CeO, etc.) pour accroître la réponse des photocatalyseurs à la lumière solaire.

Partie 6 :

Annexes à la recherche

Chapitre 11

Annexes

Ce chapitre sera scindé en six parties :

- *La première partie présentera la synthèse des opales inverses à base de vanadate de bismuth sous forme de poudre.*
- *Les techniques de caractérisation seront ensuite décrites.*
- *Les spectres d'émission des lampes seront présentés*
- *La quatrième partie présentera brièvement la synthèse des billes de silice par la méthode Stöber*
- *La cinquième partie mettra en évidence quelques méthodes d'assemblage des billes pour la formation de structures opalines.*
- *Finalement, la dernière partie présentera brièvement les mathématiques derrière le phénomène des bandes photonique*

11.1 Annexe 1 : Opale inverse à base de vanadate de bismuth

11.1.1 Le vanadate de bismuth

Le vanadate de bismuth est un complexe inorganique utilisé comme pigment jaune depuis les années 1980 [144]. C'est un matériau jaune dont l'activité photocatalytique a été démontrée [145] et qui est à la fois relativement bon marché et non toxique. Trois structures cristallines existent : la monoclinique, la tétragonale et la tétragonale zircon. Les phases monoclinique et tétragonale présentent un band gap électronique respectivement de 2,5 eV et 3,1 eV et la première est la plus active photocatalytiquement parlant. Leurs propriétés sont comparées dans le Tableau A.1. Son band gap de 2,5 eV permet son utilisation directement sous lumière visible. Il possède cependant un inconvénient dû à la faible durée de vie de ses excitons.

Tableau A.1 : Comparaison des valeurs de paramètres de maille, de band gap électronique et d'indice de réfraction des trois phases cristallines principales du vanadate de bismuth.

Phase cristalline	Monoclinique	Tétragonale	Tétragonale Zircon [146]
Paramètres de maille	a = 5,197 Å b = 11,704 Å c = 5,093 Å β = 90,383 °	a = b = 5,147 Å c = 11,721 Å	a = b = 7,299 Å c = 6,457 Å
Valeur du band gap électronique	2,5 eV	3,1 eV	2,8 eV
Indice de réfraction	2,45	/	/

La principale solution envisagée pour accroître l'activité photocatalytique est le couplage entre le m-$BiVO_4$ et un métal noble [147] ou un semi-conducteur [148] pour augmenter la durée de vie de l'exciton en séparant les charges de la paire électron-trou. Le couplage du $BiVO_4$ avec de l'Ag [149] et de l'Au [150] a déjà été fortement étudié. L'incorporation de ces différents éléments permet de créer de site pour piéger les électrons-trous photogénérées [149] et d'accroître la durée de vie de l'exciton [150]. La combinaison entre le $BiVO_4$ et Co_3O_4 entraîne la formation d'une hétérojonction entre les deux composants qui permet de séparer efficacement les charges photogénérées [151].

L'activité photocatalytique de la phase monoclinique du vanadate de bismuth est liée à la distorsion des tétraèdres de vanadium et des octaèdres de bismuth composant la maille cristalline. La distorsion des oxygènes autour du bismuth entraine des modifications au niveau de l'énergie de l'orbital 6s du bismuth et augmente le recouvrement entre cette orbitale et les orbitales 2p de l'oxygène. En parallèle, la modification des tétraèdres centrés sur le vanadium induit une modification au niveau de la structure électronique du complexe. Ce double effet permet ainsi un meilleur transfert des excitons dans la structure comparé aux phases cristallines tétragonales dont les polyèdres sont symétriques.

11.1.2 Protocole de synthèse des opales inverses à base de vanadate de bismuth

La phase d'intérêt du vanadate de bismuth ($BiVO_4$) est la phase monoclinique qui possède un indice de réfraction est de 2,45 et un band gap électronique de 2,5 eV (506 nm). Dans la littérature, plusieurs méthodes de synthèse de vanadate de bismuth sont référencées [1] [2] [3] et ont été essayées voire adaptées pour synthétiser des opales inverses. Les précurseurs utilisés sont identiques dans tous les cas : du nitrate de bismuth pentahydraté, $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ combiné à du vanadate d'ammonium, NH_4VO_3 .

a) La première méthode pour obtenir du vanadate de bismuth nécessite la préparation d'une solution A en diluant 0,02 mol de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ dans 50 mL d'acide nitrique (HNO_3 – 4 M) ainsi qu'une solution B en diluant 0,02 mol de NH_4VO_3 dans 50 mL d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH – 4 M). La solution A est ensuite incorporée au goutte-à-goutte dans la solution B. La couleur de la solution passe du blanc – jaune opaque à jaune translucide, après quinze minutes d'agitation. 3 mL d'acide acétique (CH_3COOH – 1 M) sont ajoutés en fin de synthèse pour diminuer la viscosité du sol et faciliter ainsi l'infiltration du moule opalin [1].

   Cette méthode présente comme principal défaut un volume important obtenu en fin de synthèse (100 mL) ce qui limite fortement l'efficacité de l'infiltration. À cause de ce grand volume, la concentration en précurseur est trop faible. Le volume optimal serait de 50 mL maximum. Le problème lié au grand volume est l'enlèvement progressif des particules déjà infiltrées dans les cavités de l'opale. Il s'est avéré impossible de le réduire car un précipité rouge-noir se formait à cause de la saturation de la solution.

b) La deuxième méthode de synthèse consiste en la préparation d'une solution A en diluant 0,01 mol de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ dans 10 mL d'acide nitrique (HNO_3 – 68 % en poids), puis d'une solution B en diluant 0,01 mol de NH_4VO_3 dans 10 mL d'hydroxyde de sodium (NaOH – 6 M). La solution A est ensuite ajoutée au goutte-à-goutte dans la solution B. La formation d'un précipité est directement observée [2].

   Les mêmes problèmes que dans le premier cas sont observés, un volume d'infiltration trop important, 60 mL, et une concentration beaucoup trop faibles. Il est difficile d'adapter les volumes utilisés et donc la méthode a été abandonnée.

c) La troisième synthèse est semblable à la première. Une solution A est préparée en diluant 0,02 mol de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ dans 20 mL d'acide nitrique (HNO_3 – 68 % en poids). Après dissolution, de l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) en rapport (2:1) est ajouté. De l'autre côté, une solution B est synthétisée en dissolvant 0,02 mol de NH_4VO_3 dans 20 mL d'hydroxyde de sodium (NaOH – 6 M) et est chauffée à 80 °C grâce à un bain d'huile. Comme dans le cas de la solution A, de l'acide citrique est ajouté avec un ratio de (2:1). La couleur de la solution évolue du vert au mauve lors de l'incorporation de la solution A dans la solution B. Après l'incorporation totale la solution est bleue [3] [4].

Au vu des volumes obtenus, la synthèse C semble être la meilleure pour obtenir une opale inverse car le volume final n'est que de 40 mL et le sol est donc de plus haute concentration sans former des précipités. Le schéma de la synthèse de la méthode C à la Figure A.1.

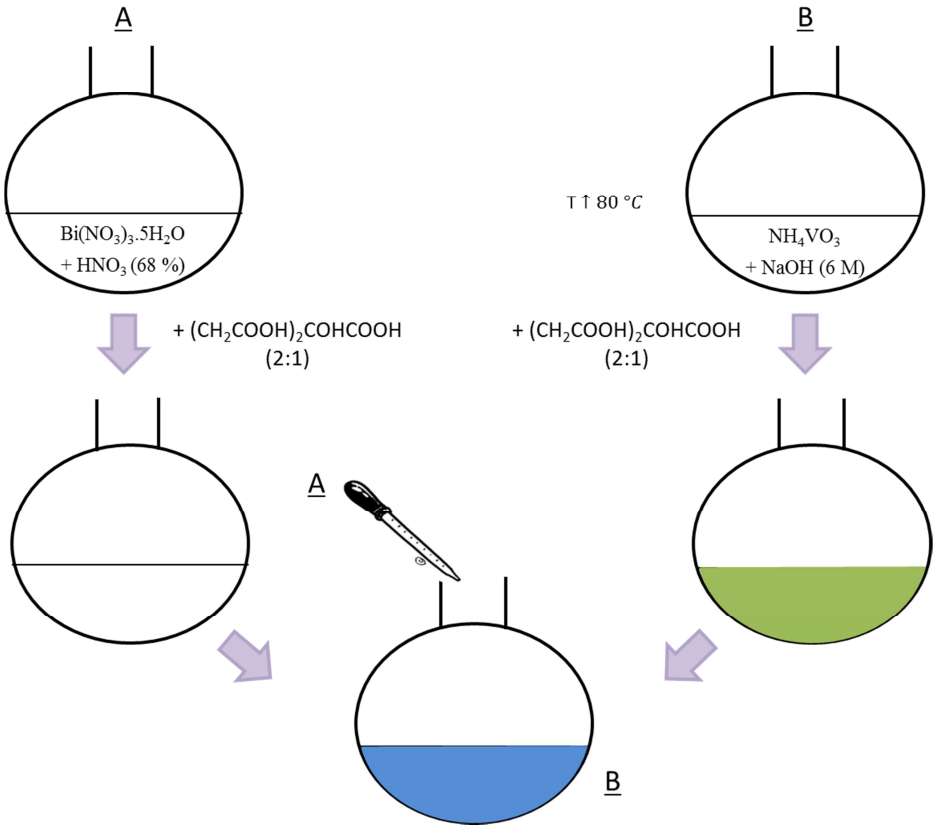


Figure A.1: Schéma de la synthèse du sol en vanadate de bismuth.

Les réactions qui prennent place durant la synthèse sont présentées ci-dessous :

Tableau A.2: Réactions chimiques lors de la synthèse C du vanadate de bismuth.

Solution A	Solution B
$Bi(NO_3)_3.5H_2O + HNO_3 + C_6H_8O_7$	$NH_4VO_3 + H_2O + NaOH + C_6H_8O_7$
$Bi(NO_3)_3 + H_2O \leftrightharpoons 2\ HNO_3 + BiONO_3$	$NH_4VO_3 \leftrightharpoons NH_4^+ + VO_3^-$

$$BiONO_3 + VO_3^- \leftrightharpoons BiVO_4 + NO_3^-$$

$$BiVO_4 + C_6H_8O_7 + H_2O + NH_{3(g)} + NaNO_3 + NH_4(NO_3)$$

Les espèces vanadiées vont changer de couleur en fonction de l'étage d'oxydation du vanadium. Il va ainsi passer du jaune au violet en passant de l'étage d'oxydation V^+ à l'étage II^+. Les différentes couleurs sont reprises dans le Tableau A.3.

Tableau A.3 : Illustration de la variation de couleur des solutions en espèces vanadiées en fonction de l'étage d'oxydation du vanadium.

Étage d'oxydation	Ion	Couleur
+5	VO_3^- ou VO_2^+	Jaune
+4	VO^{2+}	Bleu
+3	V^{3+}	Vert
+2	V^{2+}	Mauve-Violet

L'acide citrique utilisé lors de la synthèse permet de contrôler le pH de la solution pour réguler les réactions d'hydrolyse et de condensation et de chélater les cations V^{5+} et Bi^{3+} pour stabiliser le sol [3].

Des tests ont été effectués en variant les ratios d'acide citrique pour évaluer son impact. Seuls des ratios de 2 :1 et supérieurs se sont avérés capables de stabiliser le sol et éviter la formation du précipité noirâtre observé pour les ratios inférieurs. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce phénomène est le besoin de deux ions citrate pour chélater un atome de bismuth ou de vanadium.

11.1.3 Résultats

11.1.3.1 Analyse thermogravimétrique

Tout comme dans le cas du dioxyde de titane, une analyse thermogravimétrique sous air sec est nécessaire pour déterminer la température de calcination des opales infiltrées avec du vanadate de bismuth. On observe sur le thermogramme, Figure A.2, une perte de masse entre 0 et 250 °C liée à l'évaporation et à la désorption de l'eau dans l'échantillon. Une seconde perte de masse, plus importante, est observée entre 250 et 400 °C et correspond à l'oxydation du polystyrène. Entre 400 et 500 °C, ce qui reste du polystyrène est décomposé thermiquement. Au-delà, il n'y a plus de variation de masse importante, il ne reste probablement plus que les espèces inorganiques dans l'échantillon, dans ce cas-ci, le vanadate de bismuth.

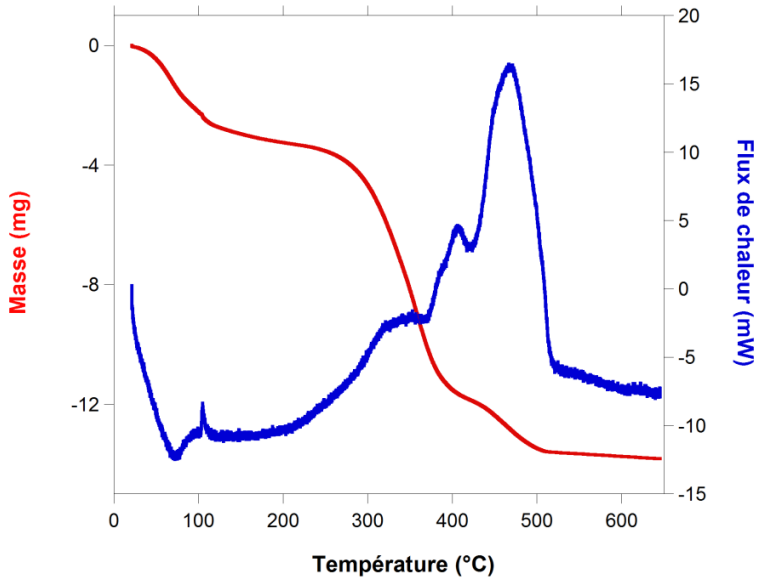


Figure A.2 : Thermogramme d'un opale en polystyrène infiltré avec du vanadate de bismuth.

11.1.3.2 Analyse des propriétés optiques par microscopie optique

Le vanadate de bismuth présente une belle couleur jaune, observée au microscope optique (Figure A.3), des zones de couleur orangé et jaune plus intense pourraient indiquer une bonne organisation de la structure opale inverse. Au vu de la faible iridescence, il est possible que la structure soit faiblement organisée ou que le matériau en lui-même absorbe la lumière réduisant la capacité de réflexion de la bande interdite photonique. Il y a recouvrement entre le band gap électronique et la bande interdite photonique ce qui pourrait avoir un impact sur l'activité photocatalytique. Les dépôts blancs visibles sur l'échantillon sont des sels dus à la synthèse.

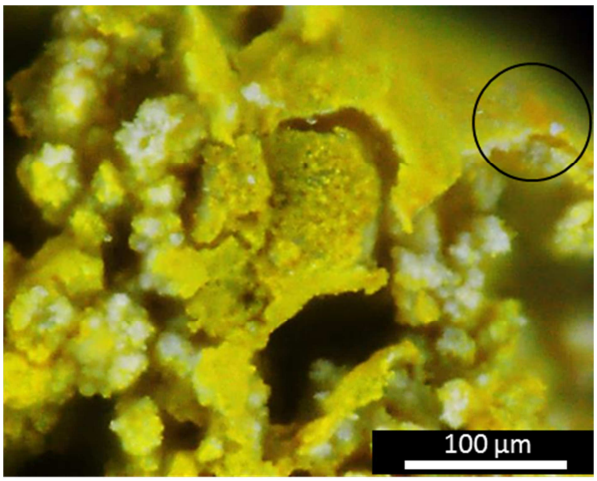


Figure A.3 : Image de microscopie optique d'une opale inverse à base de vanadate de bismuth.

11.1.3.3 Analyse de la microsctructure par microscopie électronique

Par microscopie électronique, la topologie des échantillons est observée. Les observations sont présentées sur la Figure A.4. La présence des sels liés à la synthèse est clairement visible avant le lavage des échantillons. Ils se présentent sous forme d'aiguilles et d' « oursins » et masquent l'organisation des cristaux photoniques.

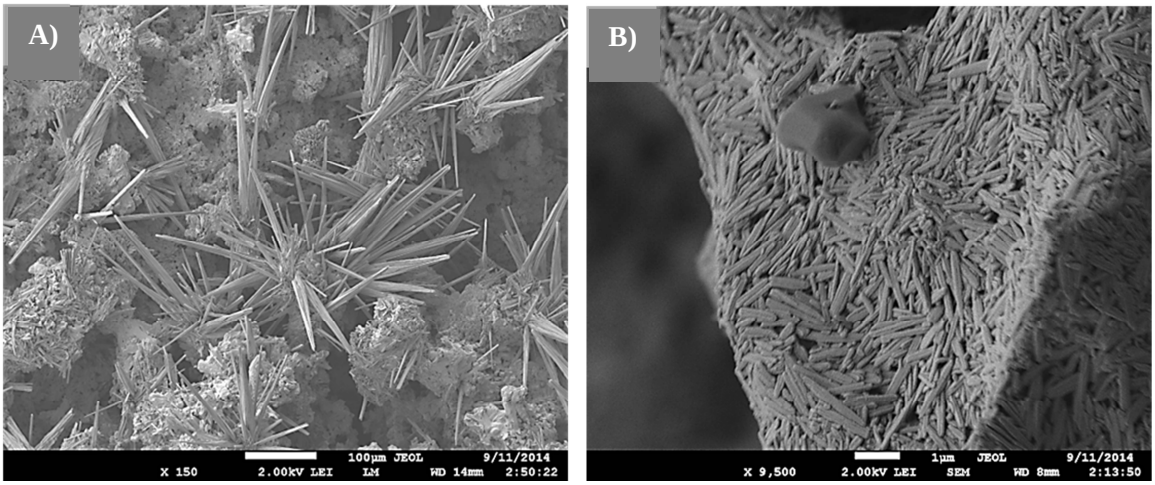


Figure A.4 : Micrographies MEB d'opale inverse en vanadate de bismuth recouverte de sels dus à la synthèse du sol A) 150 X B) 9 500 X.

Une fois le lavage à l'eau effectué, la couche de sel présente sur la surface est réduite et laisse apparaitre la structure opale inverse. Cette structure est organisée sur des surfaces de dix micromètres carrés. Comme dans le cas des opales inverses en dioxyde de titane, des défauts liés à la synthèse et à l'assemblage des billes du moule opalin sont visibles (billes manquantes, mal agencées, plusieurs faces visibles). De plus, les sels n'ont pas pu être entièrement extraits lors des lavages comme le montre la Figure A.5.

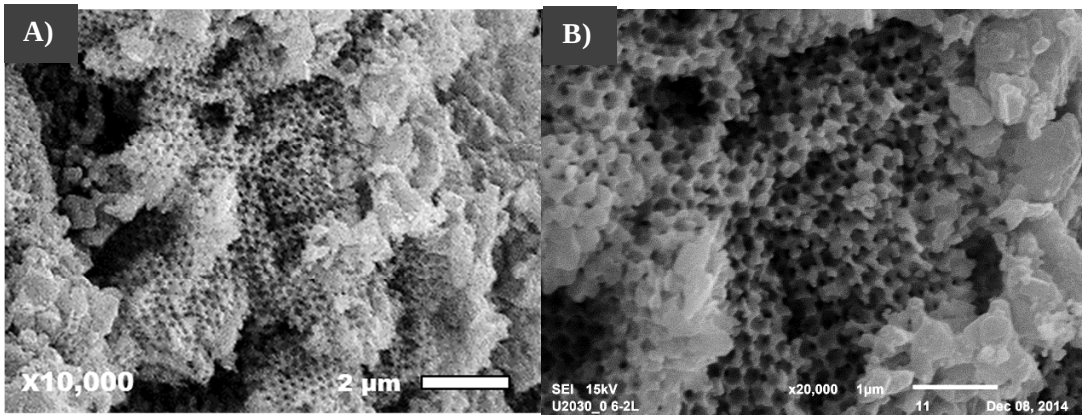


Figure A.5 : Micrographies MEB d'une opale inverse en vanadate de bismuth, grossissement à A) 10 000 X B) 20 000 X.

La taille des sphères d'air mesurée lors de l'analyse est de 240 nm. En utilisant cette valeur et l'équation de Bragg modifiée, il est possible de déterminer la bande interdite photonique du matériau qui devrait se situer dans le domaine visible vers 540 nm ce qui correspond au vert. En microscopie optique, c'est une iridescence jaune (575 nm) qui a été observée, l'analyse SEM confirme bien la structure d'où la bande interdite photonique découle. La différence de trente-cinq nanomètres entre les deux analyses est sans doute attribuable aux erreurs expérimentales (angle d'incidence, précision sur la mesure du diamètre des sphères (± 10 nm), zones du matériau non structurées).

L'analyse par microscopie électronique en transmission permet d'observer la taille des particules composant la structure de l'opale inverse et les parois Figure A.6). On observe la structure opale inverse grossièrement, avec l'organisation sous forme de sphère. Les agrégats de particules font environ 45 nm de long et l'épaisseur des parois fait à peu près 30 nm.

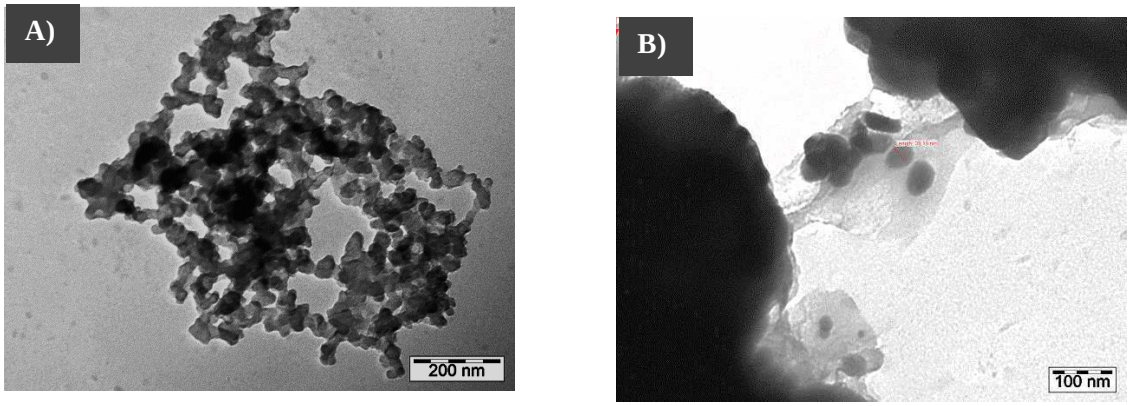


Figure A.6 : Micrographies MET d'opale inverse en BiVO4 A) structure opale inverse B) agrégats de particules.

11.1.3.4 Etude de la cristallinité par la technique de diffraction des rayons X

Par diffraction de rayon X, on a pu déterminer que l'opale inverse se présente sous forme de phase monoclinique qui est la phase la plus active photocatalytiquement parlant (Figure A.7). L'assignation pour les pics caractéristiques est : 28 °-M(121), 32 °-M(040), 35 °-M (200), 37 °-M(002), 39 °-M(141), 43 °-M(051), 45 °-M(240) M(042), 50 °-M(202), 56 °-M(161). Un peu de phase tétragonale est elle aussi présente comme le montre le pic T (200) à 24 °.

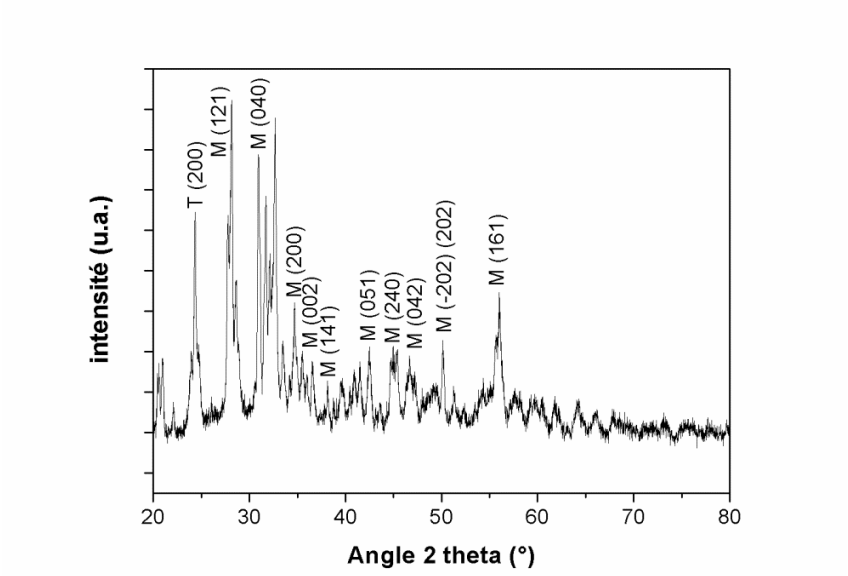


Figure A.7 : Diffractogramme de poudre d'une opale en vanadate de bismuth.

11.1.3.5 Propriété optique par la spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse

Le vanadate de bismuth, sous forme de poudre broyée, absorbe entre 360 et 650 nm, Figure A.8. Au-dessus de 650 nm, la quasi-totalité de la lumière est réfléchie par le matériau. Afin de déterminer le band gap électronique et le comparer aux matériaux précédemment synthétisés, il est nécessaire d'utiliser l'équation de Kubelka-Munk mais l'importante absorbance du matériau empêche son application. Les résultats d'absorbance sont malgré tout proches de ceux de la littérature [1] qui indique une valeur de band gap électronique de 2,45 eV (506 nm).

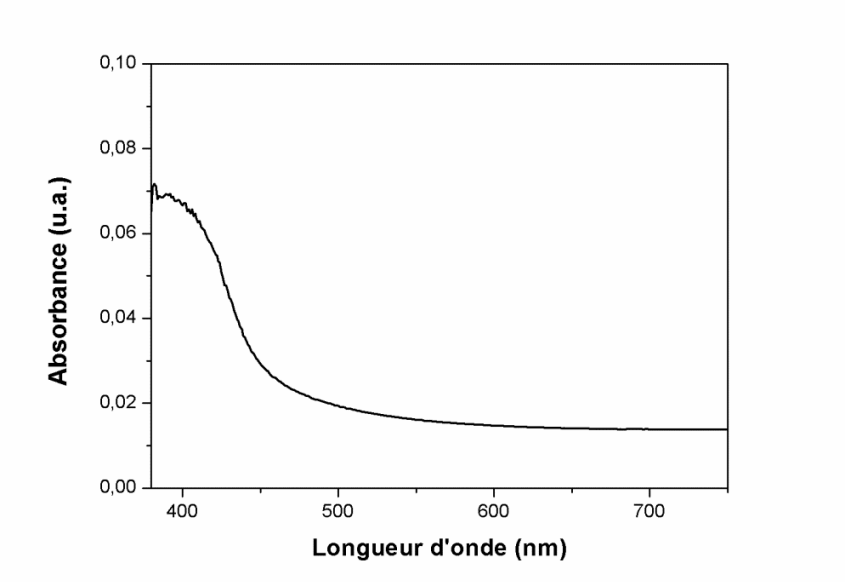


Figure A.8 : Absorbance d'une opale inverse à base de vanadate de bismuth.

11.1.3.6 Étude de la composition chimique par spectrométrie de photoélectrons par rayons X et Analyse d'énergie dispersive en rayons X

L'opale inverse à base de vanadate de bismuth a été analysée par XPS pour obtenir des informations concernant le bismuth, le vanadium et l'oxygène en surface (10 nm de profondeur). Les résultats obtenus, Figure A.9, peuvent être mis en lien avec l'analyse EDX précédente qui permet une mesure de l'homogénéité du matériau en profondeur, Tableau A.4.

Lors de la synthèse, des sels composés de sulfate (SO_4^{2-}), de vanadyle (VO^{2+}), de citrate ($C_6H_5O_7^{3-}$), de nitrate (NO_3^-), d'oxyde de bismuth ($BiONO_3$), etc. se forment et se retrouvent dans l'échantillon. En fin de synthèse et avant les analyses, ils sont éliminés par un lavage à l'eau distillée. Le matériau a été analysé après lavage, les réponses des sels sont éliminées.

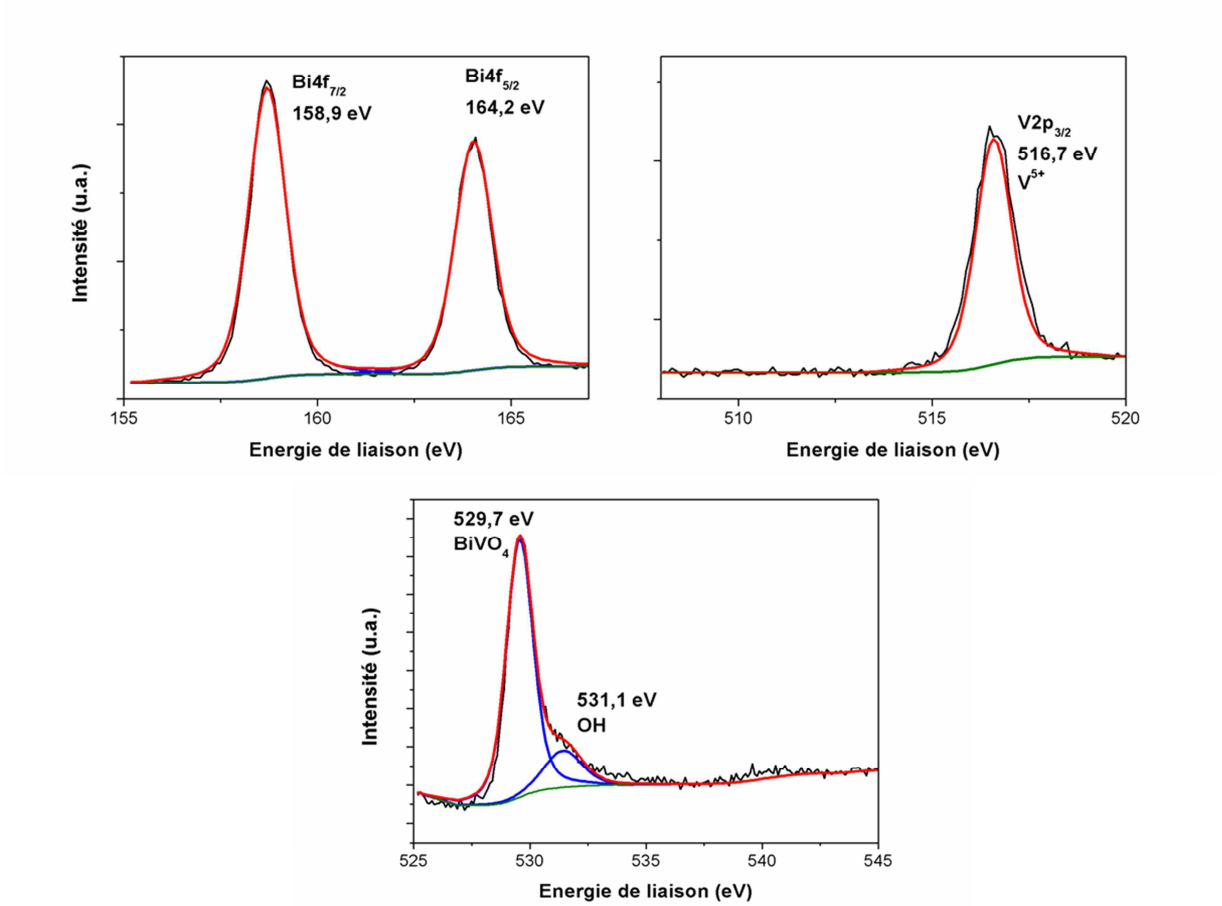


Figure A.9 : Spectres XPS d'une opale inverse en vanadate de bismuth, spectre du Bi, du V et de l'O.

Le spectre du bismuth montre un doublet avec un premier pic à 158,9 eV et le deuxième à 164,2 eV. Ces pics correspondent au bismuth(III) selon la littérature [5]. Le vanadium ne présente qu'un seul pic à 516,7 eV qui est spécifique au vanadium (V). Finalement, l'oxygène est le troisième élément analysé. Il présente un seul pic large de deux composantes, l'une majoritaire à 529,7 eV dû au $BiVO_4$ et l'autre très faible à 531,1 eV suite aux contaminations (CO_2, O_2, H_2O adsorbés).

Au final, le lavage du matériau est essentiel pour éliminer les impuretés formées lors de la synthèse du sol et l'infiltration de l'opale. Par EDX, XPS et MEB, on a observé que le lavage permet de réduire fortement la quantité de sels présents dans l'échantillon, la XPS ne détectant quasiment aucune trace de ces contaminants. La mise en parallèle des résultats EDX et des résultats XPS permet de montrer que les ratios sont similaires entre les différents éléments sont similaires.

Tableau A.4 : Comparaison des pourcentages atomiques en Bi, en V et en O pour les résultats XPS et EDX d'une opale inverse en vanadate de bismuth.

Éléments	Pourcentage atomique XPS (%)	Pourcentage atomique EDX (%)
Bi	22,66 ± 2,3	3,77 ± 0,7
V	15,93 ± 1,8	4,34 ± 0,9
O	61,41 ± 4,3	31,14 ± 2,8

Les sels doivent être éliminés pour éviter qu'ils ne gênent la photocatalyse. Ces sels pourraient masquer la surface active du semi-conducteur et gêner l'accès des réactifs à cette surface (COV, O_2) réduisant ainsi l'activité photocatalytique de nos matériaux. De plus, une inhibition compétitive pourrait avoir lieu, les radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$) pouvant être captés à la fois par le composé organique volatil et par le sel. Le matériau ne serait donc d'aucune utilité [6].

L'analyse EDX montre un ratio relativement proche entre le pourcentage atomique en bismuth (3,77 %) et en vanadium (4,34 %). Le ratio entre l'oxygène et le bismuth/vanadium devrait être de quatre pour un mais la mesure EDX indique plutôt un ratio de à huit pour un. Cet excès est probablement lié à la présence de gaz adsorbés en surface de l'échantillon qui modifie les ratios.

En effectuant un mapping électronique des éléments, l'homogénéité de l'opale inverse a pu être mise en évidence (Figure A.10). Les trois éléments importants, le vanadium, le bismuth et l'oxygène, sont répartis de manière homogène dans l'échantillon (jusqu'à 10 µm de profondeur). Le potassium détecté dans l'échantillon est dû aux restes des sels de peroxodisulfate de potassium utilisés lors de la polymérisation du styrène et le sodium est lié à l'hydroxyde de sodium utilisé dans la synthèse du sol de vanadate de bismuth.

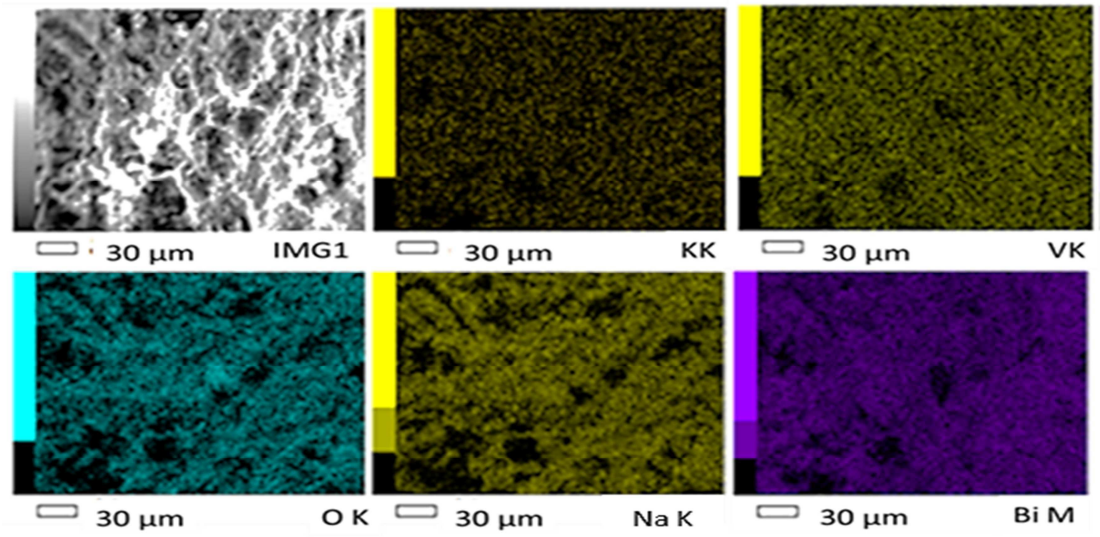


Figure A.10 : Mapping élémentaire d'une opale inverse en vanadate de bismuth.

11.1.3.7 Étude de l'activité photocatalytique

Le dernier matériau analysé sous forme de poudre est le vanadate de bismuth dont le band gap électronique se situe dans le domaine du visible (2,5 eV) et est donc naturellement actif sous irradiation visible. Aucune référence commerciale n'existant pour ce matériau, c'est de la poudre de vanadate de bismuth synthétisée au laboratoire qui a été utilisée afin de vérifier l'efficacité de la structure de type opale inverse. Les résultats sont repris dans le Tableau A.5.

Tableau A.5 : Valeurs des constantes de vitesse de différentes opales inverses pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière UV et du bleu de méthylène sous lumière bleue et verte.

Matériaux	K_{UV} (min^{-1})	K_{bleu} (min^{-1})	K_{vert} (min^{-1})
Opale inverse $BiVO_4$	0,0078 ± 0,0011	0,026 ± 0,0038	0,049 ± 0,0044
Poudre $BiVO_4$	0,0016 ± 0,0004	0,045 ± 0,0072	0,037 ± 0,0032

L'activité photocatalytique la plus importante pour l'opale inverse en vanadate de bismuth a été mesurée lors d'une exposition aux LED verts avec une constante de vitesse de 0,049 min^{-1}. De manière surprenante, l'activité mesurée dans le domaine du bleu est inférieure à celle dans le domaine vert, ce qui diffère des mesures effectuées avec la poudre de vanadate car cette dernière présente une activité plus importante dans le bleu. Une des raisons de cette activité plus faible pourrait être la position du red edge par rapport à la band gap électronique car la longueur d'onde du photon ralenti correspond à celle nécessaire à l'activation du vanadate de bismuth. Ce phénomène n'est pas présent durant l'exposition aux LED bleus. En effet, une partie des longueurs d'onde bleues sont probablement réfléchies par la bande interdite photonique, empêchant leur utilisation pour la formation de l'exciton dans le matériau. La formation d'un film opalin et un photoréacteur adapté permettrait de mieux comprendre ce phénomène.

Comme attendu théoriquement, l'activité photocatalytique dans le domaine UV est nettement plus faible que celle dans le visible. Cette différence est due à la position du band gap électronique et la capacité d'absorption lumineuse du vanadate de bismuth. Dans le cas de la poudre en vanadate de bismuth, l'activité est plus importante dans le domaine bleu que vert. Cette variation, faible, peut être due à la différence de puissance entre les lampes vertes et bleues ainsi que de la différence dans la capacité d'absorption lumineuse, peut être plus efficace pour l'énergie du bleu que du vert.

Globalement, l'activité photocatalytique de l'opale inverse en vanadate de bismuth est plus importante que la simple poudre dans le vert ce qui montre l'intérêt de structurer les matériaux sous forme d'opale inverse. Ces résultats permettent de généraliser l'application des cristaux photoniques pour la photocatalyse à de nouveaux matériaux.

11.1.4 Conclusion

Pour la première fois, des opales inverses à base de vanadate de bismuth ont été synthétisées. Une méthode de synthèse, à partir de nitrate de bismuth et de vanadate de bismuth, a été mise au point pour permettre l'infiltration efficace des moules opalins. La synthèse entraîne la formation de sels en surface des opales, sels qui peuvent être ôtés par un lavage à l'eau distillée. Les analyses XPS ont permis de montrer que l'opale est bien composée de vanadate de bismuth et la DRX a permis de confirmer que la phase cristalline de l'opale inverse était bien la phase monoclinique, la phase la plus active photocatalytiquement parlant. L'opale inverse est bien structurée et présente la phase cristalline la plus efficace pour la photocatalyse. Les résultats photocatalytiques montrent une très bonne activité dans le domaine visible et la structuration du matériau sous la forme d'une opale inverse permet un gain d'activité d'un facteur 1,5 par rapport à une poudre de vanadate de bismuth non structuré sous lumière verte.

11.2 Annexe 2 : Techniques de caractérisation

11.2.1 DRX

Mise au point par Debye et Scherrer, l'analyse par diffraction de rayons X est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'étudier l'arrangement des atomes au niveau des mailles cristallines. Le principe est basé sur une mesure de la diffraction de rayons X sur de la matière cristalline (Å). Cette technique permet de différencier entre autres des molécules possédant des formules chimiques identiques mais cristallisant de manière différente. Elle permet aussi de caractériser des échantillons de nature chimique identique mais se présentant sous des phases cristallines différentes. Elle donne accès à la maille cristalline du matériau.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques caractérisées par une longueur d'onde comprise entre 5 pm à 10 nm. Cette gamme de longueurs d'onde est de l'ordre des distances interatomiques, de la taille des atomes et de leur périodicité dans la maille. Les rayons X vont frapper les plans cristallographiques du matériau, interagir avec la matière en entraînant un déplacement du nuage électronique et être diffractés en suivant un angle précis. Les oscillations des électrons autour de leur point d'équilibre provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence que l'onde incidente en suivant le principe de la diffusion élastique de Rayleigh. Afin d'avoir des interactions constructives entre les ondes diffusées, celles-ci doivent respecter la loi de Bragg, donc être en concordance de phase et avoir une différence de parcours correspondant à un multiple de 2 d sin θ. La loi de Bragg s'exprime donc comme :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Où d est la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques en nm), θ est l'angle pour lequel on observe une interférence constructive (°), n est l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ est la longueur d'onde des rayons X (1,54 Å pour la Kα du Cu - 0,71 Å pour la Kα du Mo). Le schéma explicatif est repris sur la Figure A.11.

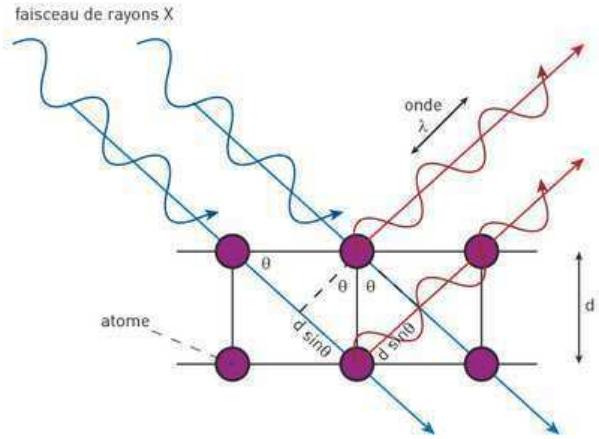


Figure A.11 : Principe de la DRX, cheminement des rayons X.

À partir du diffractogramme, il est possible de déterminer la taille des cristallites. Pour cela, on utilise l'équation de Scherrer :

$$t = \frac{k\,\lambda}{H\,cos\theta}$$

Où t est la taille des cristallites (nm), k est un facteur correcteur qui est en général égal à 0,89, λ est la longueur d'onde du rayon X incident (nm), H est la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur, et θ est l'angle d'incidence entre le faisceau et la surface de l'échantillon.

11.2.2 Microscopie électronique

La microscopie optique étant limitée au point de vue de sa résolution due à la longueur d'onde de la lumière, des nouvelles technologies ont dû être développées pour observer la structure des échantillons à une échelle inférieure à 0,2 µm. Afin d'obtenir une résolution suffisante pour caractériser la structure nanométrique des échantillons, les photons ont été remplacés par des électrons dont la longueur d'onde est plus faible et dont la production et les propriétés en font de bons candidats pour obtenir une meilleure résolution. Les paramètres les plus importants dans ce type de microscopie sont : le distance focale, la résolution et le contraste, qui dépendent de la formule d'Ernst Abbe ci-dessous :

$$r = \frac{0{,}61.\lambda}{NA}$$

Où r est la résolution, λ est la longueur d'onde (nm) et NA est l'ouverture numérique.

Deux microscopies électroniques furent ainsi développées, basées sur la transmission et la réflexion des électrons face à l'échantillon analysé. Le microscope envoie un faisceau d'électrons sur l'échantillon par un canon à électrons vers l'échantillon à analyser. En réponse, l'échantillon va réémettre différents rayonnements qui seront analysés en fonction du microscope et des détecteurs utilisés. La Figure A.12 montre les différentes réponses des échantillons analysés par microscopie électronique.

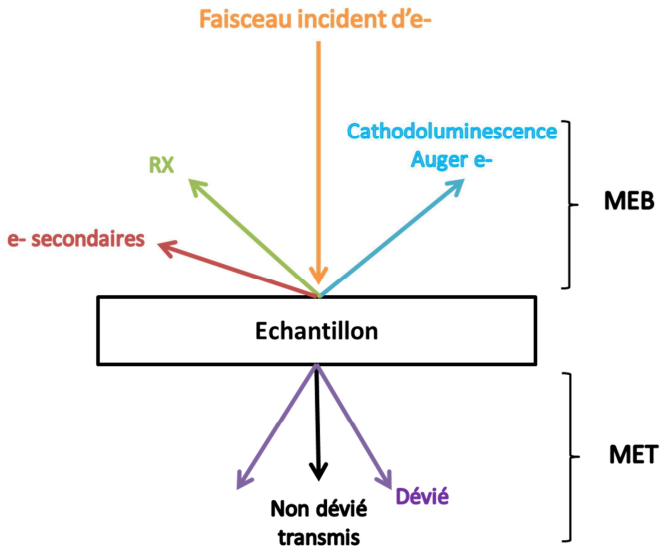


Figure A.12 : Illustration des divers électrons et rayons X mis en jeux dans le microscope électronique.

Historiquement, la microscopie électronique a été développée en Allemagne en 1930 par Knoll et Von Ardenne. Cette technologie fut ensuite améliorée au cours des années 1940 par Zworkin, Hillier et Snyder. Il fallut cependant attendre la fin des années 1960 pour connaître l'essor de cette technique suite aux travaux d'Oatley.

11.2.2.1 MEB et mapping EDX

La microscopie à balayage (*Scanning Electronic Microscopy*) consiste en l'analyse de la surface de l'échantillon par un faisceau guidé par des bobines de déflexion délivrant un courant qui se déplace perpendiculairement par rapport à la surface. Les électrons ne devant pas traverser l'échantillon, le potentiel imposé pour l'accélération des électrons est faible (< 30 keV). Plusieurs rayonnements peuvent être produits lors de l'interaction entre les électrons du faisceau et la matière composant l'échantillon. Ils sont repris sur la Figure A.13.

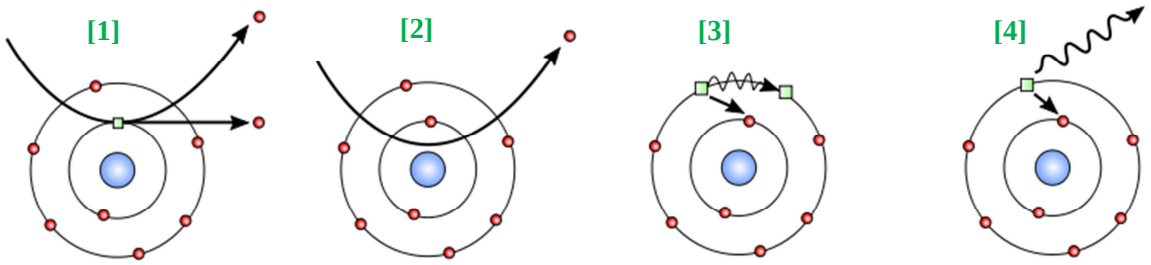


Figure A.13 : Différents types d'électrons utilisés en microscopie et leurs comportements [1] électron secondaire [2] électron rétrodiffusé [3] électron Auger [4] rayon X.

- **Les électrons secondaires** [1] : un électron primaire du faisceau peut, par collision, céder une partie de son énergie à un électron d'une couche externe de l'atome. Cette collision permet d'exciter et d'ioniser l'électron de la couche externe. Ce genre de collision ne se produit que dans la couche externe de l'échantillon car l'énergie de ces électrons est relativement faible. La réponse provient donc des 10 premiers nanomètres. Ces électrons permettent d'obtenir des informations concernant la topologie du matériau analysé.

- **Les électrons rétrodiffusés** [2] : Les électrons du faisceau vont interagir avec les noyaux de manière élastique et être déviés. L'absence de collision maintient une énergie élevée à ces électrons. Ils sont renvoyés avec une très légère perte d'énergie. Leur nombre va dépendre du numéro atomique des noyaux : plus son numéro atomique est élevé, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés sera important.

- **Les électrons Auger** [3] se basent sur le même principe que les électrons secondaires. Un électron peut céder une partie de son énergie à un électron de cœur qui est éjecté de la couche. L'atome sera excité. Il se désexcite selon deux façons : soit en émettant des photons (transitions radiatives ou fluorescentes) soit en émettant un électron Auger. Un électron d'une couche supérieure comble la lacune électronique. Cet électron, au cours de l'opération, perd un peu de son énergie, soit sous forme de photon, soit sous forme d'énergie capable d'exciter un électron d'une couche périphérique. Ce dernier est de nouveau éjecté, etc. Ce type de photon possède une faible énergie et est caractéristique de l'atome qui les a réémis.

- **Les rayons X** [4] sont utilisés pour l'analyse EDX *(Energy Dispersive X-rays analysis)*. Cette analyse étudie l'énergie libérée lors de la désexcitation des atomes, figure A.14. Un électron d'une couche supérieure à la couche ionisée (n'> n, n = K, L, M, etc.) retombe sur la couche n libérant l'énergie sous forme de rayonnements X. La nomenclature d'assignation des pics est la suivante ; la lettre (K, L, M, etc.) indique la couche ionisée et est suivie d'un caractère grec (α, β, etc.) qui informe de l'origine de l'électron retombé sur la couche en question. L'analyse peut être poussée encore plus loin, un *mapping* de la surface

peut être exécuté. L'avantage par rapport au MEB est que l'on distingue la répartition des éléments sur la surface jusqu'à 10 µm. Le schéma du principe de l'analyse EDX est présenté sur la Figure A.14.

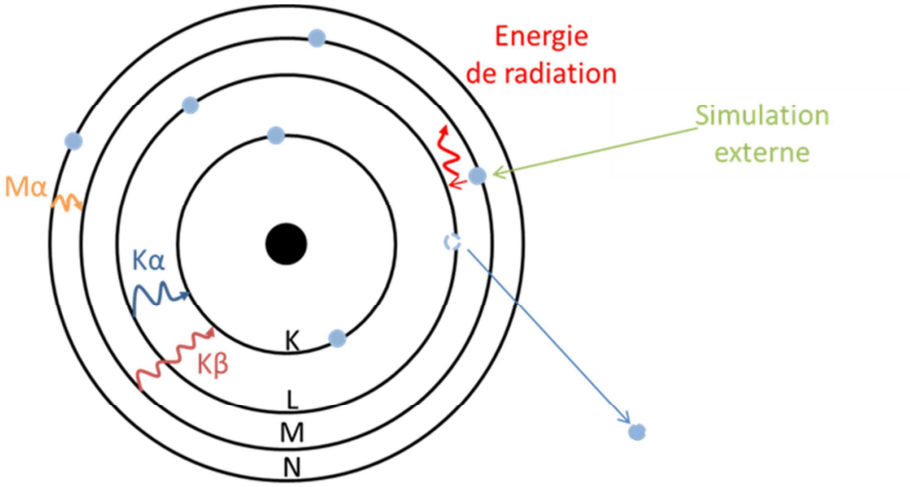


Figure A.14 : Principe de l'analyse EDX et les différentes raies présentes.

Chaque réponse est différente et provient de profondeur différente. La Figure A.15 présente la poire de diffusion des différents électrons.

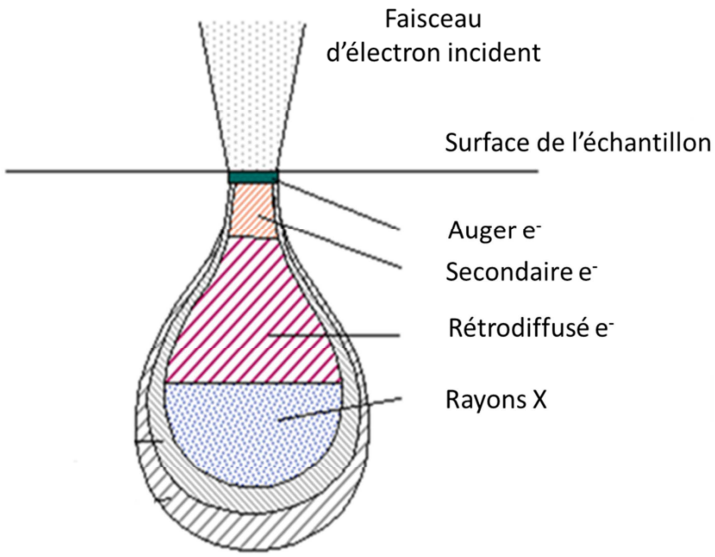


Figure A.15 : Réponses détectables par le MEB, poire de détection en fonction de la réponse.

Il existe deux modes d'analyse sur le microscope utilisé lors de cette thèse. Le premier, le Secondary Electron, donne des informations sur la morphologie de l'échantillon. Le second, le Back Scattered Electron, utilise les interactions élastiques et permet d'obtenir des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon.

Pour pouvoir effectuer une analyse fine, l'échantillon doit idéalement être conducteur afin de limiter les effets de charges sur la surface. Dans le cas d'un matériau non conducteur, les charges négatives s'accumulent sur la surface de l'échantillon ce qui déstabilise le faisceau. Afin de le rendre conducteur, l'échantillon va être métallisé en suivant la méthode suivante : l'échantillon est collé grâce à un adhésif à base de carbone ou d'argent sur une pastille métallique. La pastille est ensuite placée au four pour favoriser le séchage de la colle d'argent et le dégazage des échantillons. Le surplus d'échantillon qui n'adhère pas à la pastille est enlevé grâce à un flux d'air comprimé. Une fois cela fait, les pastilles sont placées dans une chambre hermétique au-dessus de laquelle se trouve un bloc d'or ou de platine. La chambre est ensuite mise au vide et une tension de 130 V est appliquée pour former un plasma. Les atomes d'argon positifs formés sont accélérés vers la cathode pour éjecter des atomes de métal. Ces ions métalliques vont ensuite se déposer sur l'ensemble de la chambre et donc aussi sur les échantillons. En sélectionnant le temps, la tension et la distance entre l'anode et la cathode, il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche déposée sur la pastille. Le microscope à balayage utilisé est un JEOL JSM 7 500 F.

Au point de vue technique, le microscope comporte divers éléments, voir la Figure A.16 :

- Un canon à électrons constitué d'un filament de tungstène chauffé (cathode) dont les électrons émis sont accélérés vers l'anode. Par l'agitation thermique, le fil émet des électrons qui sont accélérés par une différence de potentiel (1 à 30 kV) juste à la sortie du canon à électrons.

- Des lentilles magnétiques focalisant les électrons en un faisceau.

- Une pompe à vide (meilleure résolution si l'échantillon est isolé) qui évite l'oxydation du matériau et minimise le freinage des électrons incidents.

- Un détecteur solide (silicium dopé au lithium) qui est refroidi à l'azote liquide. En fonction, des électrons que l'on désire analyser, il suffit de positionner le détecteur adéquat à l'endroit d'éjection des électrons.

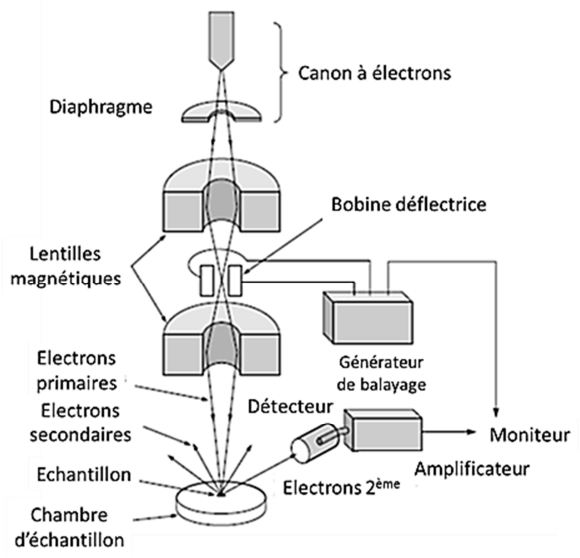


Figure A.16 : Microscope électronique à balayage : appareillage ; types et profondeurs des électrons.

11.2.2.2 MET

La microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscopy*) analyse les électrons qui traversent l'échantillon. Ces électrons peuvent être soit déviés soit non déviés. Pour permettre l'analyse, l'échantillon doit présenter une épaisseur faible et le potentiel appliqué doit être important, de l'ordre de 100 KeV. Le microscope peut travailler selon deux modes différents, le *dark field* et le *bright field*, voir la Figure A.17. Ils sont complémentaires, chacun donnant diverses informations sur la porosité, la répartition des particules, la variation de profondeur, la morphologie.

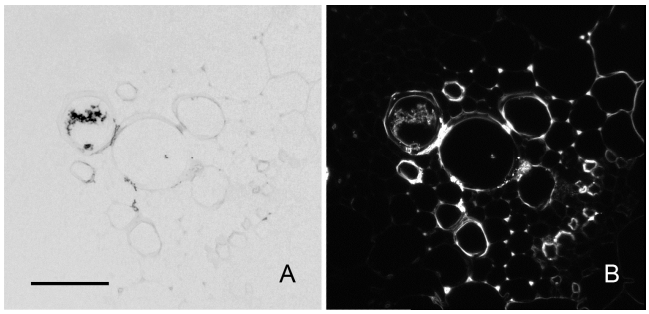


Figure A.17 : Visions différentes du MET bright field / dark field d'un échantillon de nanoparticules de core / shell Fe / C.

La préparation de nos échantillon est assez simple, quelques milligrammes de matériau sont dispersés dans de l'éthanol grâce à un bain de sonication. Quelques gouttes sont ensuite déposées sur une grille à base de Cu / C, recouverte d'un film polymérique. L'équipement est un microscope à transmission de type Philips Tecnai 10.

11.2.3 Adsorption/désorption d'azote

La méthode est une mesure basée sur les propriétés d'adsorption et de désorption d'un gaz sur les parois des matériaux analysés. Cette technique permet ainsi d'obtenir des informations quant à la surface spécifique, le volume poreux et les propriétés des pores de l'échantillon.

En pratique, la mesure donne accès à des isothermes d'adsorption et de désorption du gaz à la surface de l'échantillon. Cette mesure est effectuée à des pressions variables (croissante absorption et décroissante désorption) et à température fixe. Un décalage entre les deux isothermes est souvent observé dû à la forme et au remplissage et à la libération des pores. Ce phénomène est appelé hystérésis.

Les isothermes sont classés en cinq catégories (selon la théorie Brunauer, Deming, Deming et Teller) en fonction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores du matériau. Ils sont présentés sur la Figure A.18.

Les catégories sont les suivantes :

- Type I : spécifique à l'adsorption d'une monocouche, elle renseigne de matériau non poreux, faiblement poreux ou microporeux
- Type II et III : Ces courbes indiquent la formation d'une adsorption multicouche sur le matériau. L'absence de plateau en fin d'isotherme est spécifique à des matériaux de type macroporeux.
- Type IV et V : Ces courbes indiquent la formation d'une adsorption multicouche sur le matériau. La présence d'un plateau en fin d'isotherme est spécifique à des matériaux de type mésoporeux.

Il est possible d'observer, lors de l'analyse de certains matériaux, des isothermes présentant une combinaison des différents types présentés ci-dessus. Ce phénomène s'observe dans le cas de matériaux à plusieurs porosités ou à porosité intermédiaire.

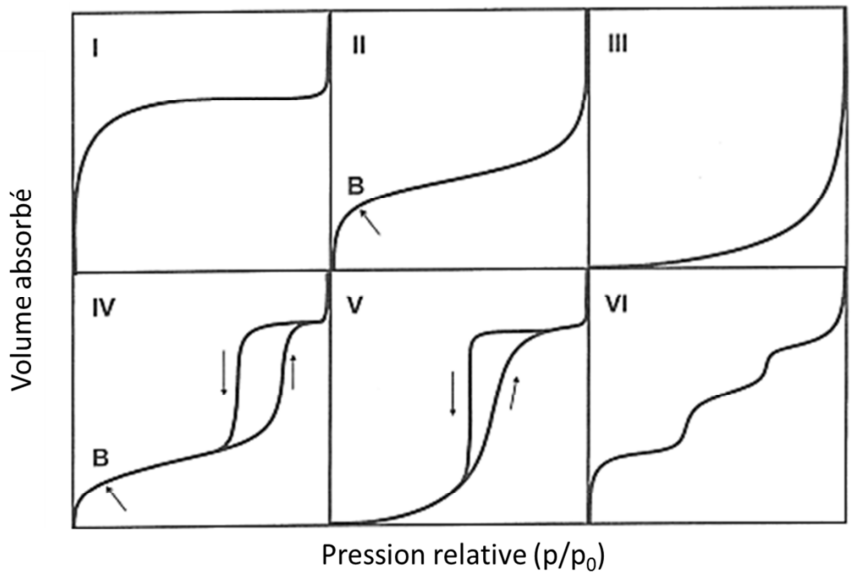


Figure A.18 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote.

L'équation utilisée dans l'analyse de ces isothermes est l'équation Brunauer, Emmet et Teller (BET) qui est une extension de l'équation de Langmuir. Établie en 1938, cette équation se base sur cinq hypothèses :

- Les molécules d'adsorbat n'ont pas d'interactions entre elles.
- La surface est considérée comme homogène lors de toute l'analyse
- Une fois adsorbées, les molécules d'adsorbat n'ont plus d'influence entre elles
- Une fois la monocouche formée, l'adsorption continue due aux forces de Van der Walls
- Il existe un équilibre entre l'adsorption des molécules et leur désorption.

La première couche adsorbée dégage une chaleur d'adsorption *Qa*. Cette adsorption est due à l'interaction entre la molécule de gaz et le matériau testé. À partir de la seconde couche adsorbée, la chaleur d'adsorption *Ql* due à l'interaction entre les molécules de gaz adsorbées et les molécules en phase gazeuse correspond à la chaleur de condensation. On suppose ensuite que cette valeur ne varie pas lors de l'adsorption des couches suivantes. La proportion de surface couverte par les molécules de gaz pour une température donnée est définie par l'équation BET à deux constantes :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C}{p_0 - p}\frac{1 + (C-1)p}{p_0}$$

Où V est le volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre pour un gramme de solide, V_m est le volume de gaz nécessaire pour couvrir la surface du solide d'une monocouche, C est la constante liée aux chaleurs d'adsorption : $C = exp^{\frac{(Qa-Ql)}{RT}}$ et P_0 est la pression de saturation de gaz pour une pression donnée.

En pratique, l'équation BET est formulée comme suit :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_0}$$

Suite aux hypothèses émises ci-dessus, l'équation BET à deux constantes ne peut s'appliquer que sur une gamme limitée de pression relative. En effet, l'hétérogénéité de la surface (à faible pression) et l'apparition des interactions entre les molécules d'adsorbat (à haute pression) ne sont pas prises en compte. De ce fait, l'équation BET est généralement appliquée pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 pour la mesure de la surface spécifique.

En traçant la droite de $\frac{p}{V(p_0-p)}$ en fonction de $\frac{p}{p_0}$, il est possible de trouver les valeurs de C et de V_m via l'ordonnée à l'origine (= $\frac{1}{V_m C}$) et la pente ($\frac{C-1}{V_m C}$).

La surface spécifique quant à elle se mesure suivant :$S_{BET} = A_m . N . n$

Où A_m est la surface de section d'une mole de vapeur, N est le nombre d'Avogadro (6,6023 10^{23} mol^{-1}) et n est le nombre de moles de molécules adsorbées.

11.2.4 Réflectométrie à angle défini

La réflectométrie à angle défini consiste en la mesure de la réflexion d'une lumière blanche sur la surface de l'échantillon. L'angle entre la source lumineuse, la surface et le détecteur étant bien défini, on parle de mesure à angle défini. Le système est composé de trois parties (voir Figure A.20) :

- La source lumineuse qui est composée de deux sources distinctes. La première source est une lampe halogène couvrant le rayonnement visible et le proche infrarouge. La seconde source est une lampe au deutérium couvrant le proche ultraviolet. Cette association de lampe permet de couvrir une large gamme de longueur d'onde allant de 200 à 1 100 nm. La lumière provenant de ces deux sources est focalisée sur un point grâce à une fibre optique branchée au niveau de la source.

- Le spectrophotomètre permet d'analyser la lumière réfléchie par l'échantillon. La lumière qui arrive sur le détecteur est séparée en faisceaux monochromatiques grâce à un monochromateur de type Czerny-Turner présenté sur la Figure A.19. La lumière polychromatique provenant de la réflexion de l'échantillon, A, passe par une fente d'entrée B avant d'arriver sur un miroir sphérique C, aussi appelé collimateur, permettant d'aligner les rayons lumineux. Un prisme D permet de disperser les différents rayons incidents qui sont ensuite collectés par un second miroir sphérique E. Les différents faisceaux atteignent ensuite la fente F qui va pouvoir sélectionner une longueur d'onde spécifique. La sélection de cette longueur d'onde dépend de la position de D dans le montage.

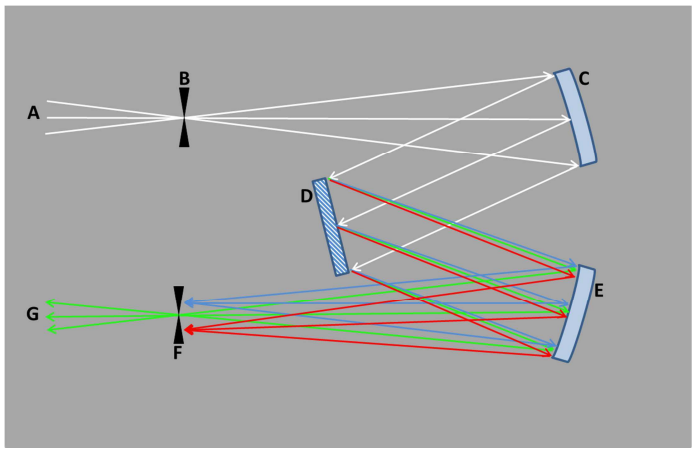


Figure A.19 : Schéma d'un monochromateur de type Czerny-Turner.

- La troisième partie du système est le programme informatique permettant le traitement des données obtenues grâce au spectrophomètre. Le programme porte les intensités obtenues pour les différentes longueurs d'onde analysées. Pour quantifier l'intensité de la réflexion, une mesure de l'intensité d'une référence blanche (réflectance maximale d'un matériau diffusif) et d'une référence noire (réflectance nulle) est nécessaire.

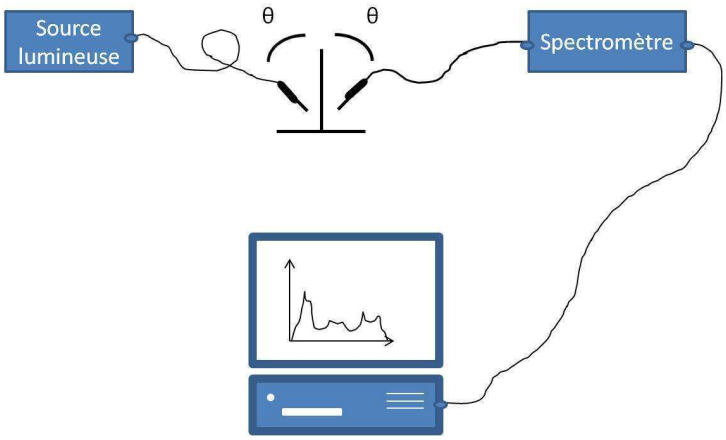


Figure A.20 : Schéma d'un réflectomètre à angle défini.

Les analyses ont été effectuées dans le laboratoire de physique du solide sur un spectromètre AVASPEC 2 048/2 avec des fibres optiques de marque AVASPEC.

11.2.5 Spectroscopie UV/visible

La spectroscopie UV/visible est une étude spectroscopique non destructive d'échantillon en utilisant l'absorption des molécules pour des longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm. Cette zone correspond à la partie UV et visible du spectre électromagnétique comme le montre la Figure A.21.

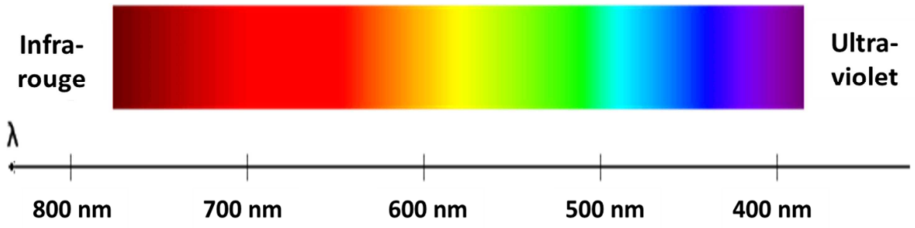


Figure A.21 : Spectre électromagnétique visible entre 380 et 780 nm.

Lorsqu'une molécule, un ion ou un complexe est soumis à un rayonnement, il est susceptible de subir des transitions électroniques entre les différents niveaux énergétiques (HOMO-LUMO) en absorbant un photon ($h\nu$), comme le montre la Figure A.22.

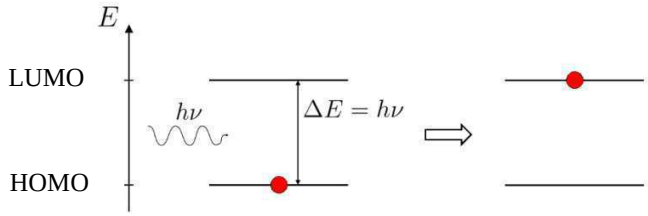


Figure A.22 : Transition électronique par absorption d'un photon.

Les rayonnements UV et visible présentent une énergie plus importante que les rayonnements IR. En effet, selon la loi de Planck, plus la longueur d'onde d'une onde électromagnétique est élevée, plus l'énergie transportée par celle-ci est faible :

$$E = h.\nu = \frac{c.h}{\lambda}$$

Où c est la vitesse de la lumière (3.10^8 m/s), h est la constante de Planck ($6{,}626.10^{-34}$ J/s), ν est la fréquence (s^{-1}) et λ est la longueur d'onde (m).

Cette analyse peut être effectuée dans les différentes phases en particulier en phase liquide et en phase solide. Les analyses ont été menées sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 35.

11.2.5.1 Absorbance et transmittance

L'analyse consiste en la mesure de la variation de l'intensité de la lumière avant et après la traversée de la solution à analyser. Le résultat de l'analyse est ensuite tracé sous forme de spectre ayant en ordonné, l'absorbance ou la transmittance et en abscisse de la longueur d'onde. De manière concrète, l'intensité de la lumière traversant l'échantillon, I, est mesurée et comparée à l'intensité de la lumière incidente, I_0. Le rapport I/I_0 correspond à la transmittance, qui est elle-même liée à l'absorbance par une relation logarithmique :

$$T = \frac{I}{I_0}; A = -\log T$$

Où T est la transmittance (u.a.), A est l'absorbance (u.a.), I_0 est l'intensité du faisceau de départ et I correspond à l'intensité du faisceau après avoir traversé l'échantillon.

En appliquant ensuite la loi de Lambert-Beer, il est possible de relier l'absorbance mesurée à la concentration de l'échantillon :

$$A = k.C.d$$

Où *k* est le coefficient d'extinction molaire qui est spécifique à la molécule étudiée et à la longueur d'onde prise en compte (L/mol.cm), *C* est la concentration de la solution (mol/L) et *d* est la longueur du trajet optique, classiquement 1 cm.

Il existe une limite à l'application de la formule. Si l'absorbance dépasse la valeur seuil conventionnelle de deux, la différence entre l'intensité de départ et celle de sortie sera trop importante et la mesure ne sera pas significative.

En pratique, en phase liquide, une cuvette référence remplie du solvant correspondant à la solution est placée dans l'appareil, en même temps qu'une cuvette contenant la solution d'intérêt.

11.2.5.2 Réflectance diffuse

Dans le cas d'analyse d'échantillon solide, on parlera de réflectance diffuse à la place d'absorbance et elles sont liées par l'équation $R = 1 - A$. En pratique, une référence blanche est placée dans l'appareil pour calibrer la mesure, ensuite l'échantillon à analyser remplace la référence. Les résultats fournis par l'appareil de mesure sont la réflectance (en pourcentage) en fonction de la longueur d'onde. Grâce à la formule de Kubelka-Munk, il est possible de convertir la réflectance mesurée en réflectance absolue en fonction de l'énergie de la longueur d'onde exprimée en eV. Cette transformation permet grâce à la mesure de la tangente à la plus forte pente, de trouver le band gap électronique du matériau et donc de déterminer son énergie d'activation.

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

Où *R* est la réflectance absolue, *k* est le coefficient d'absorption molaire et *s* est le coefficient de diffusion.

De nouveau, ils existent des limitations à cette méthode : la conversion fonctionne si plus de 50 % de la lumière monochromatique est réfléchie et si moins de 20 % est transmise. De plus, les particules qui composent le matériau doivent être beaucoup plus petites que l'épaisseur totale, ce qui ne pose pas de problème dans notre cas car nos particules sont de l'ordre du nanomètre.

11.2.6 Thermogravimétrie et Calorimétrie différentielle à balayage

La thermogravimétrie est une analyse thermique qui permet la mesure de la variation de la masse du matériau en fonction de la température que ce soit à température constante ou à croissance contrôlée. Elle est couplée à une analyse calorimétrique différentielle qui permet de mesurer la variation des flux de chaleur lors de l'analyse. Elle est utile pour déterminer les températures de changement de phases cristallines, la température de combustion et de dégradation du composé. Elle permet d'observer l'adsorption et la désorption de gaz sur le matériau. La masse de l'échantillon de départ, la température de chauffe et la variation de température doivent être connues avec précision.

L'appareil est constitué d'une enceinte étanche qui permet le contrôle de l'atmosphère (air et flux), d'une microbalance constituée de deux microcupules en alumine (Al_2O_3), l'une contenant l'échantillon (10,0 – 20,0 mg) et l'autre contenant une référence d'alumine, d'un thermocouple mesurant la température et le flux de chaleur dans les deux chambres et enfin d'un four. Plusieurs paramètres peuvent néanmoins influencer l'analyse : la vitesse de chauffe, l'atmosphère du four et bien évidemment la masse de l'échantillon de départ. La référence de la machine est un Setaram TG-DSC 111.

Processus	Gain de masse	Perte de masse
Ad ou absorption	*V*	
Désorption		*V*
Déshydratation		*V*
Sublimation		*V*
Vaporisation		*V*
Décomposition		*V*
Réaction solide-solide		*V*
Réaction gaz-solide	*V*	*V*
Transition magnétique	*V*	*V*

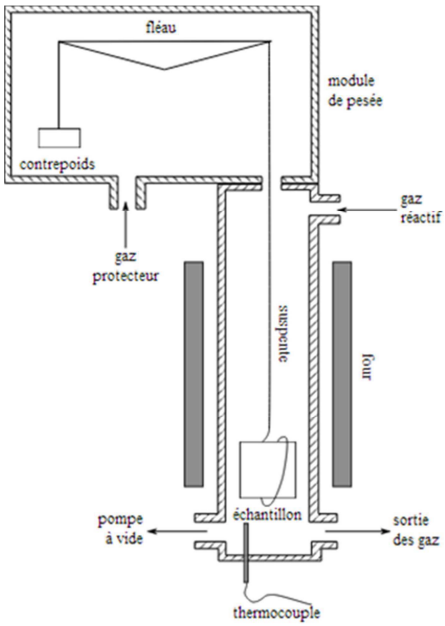


Figure A.23 : Thermogravimétrie : appareillage et processus observés.

11.2.7 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse optique non destructive qui permet la mise en évidence des vibrations moléculaires des échantillons étudiés. Elle analyse la diffusion inélastique de la lumière par les molécules, il y a donc échange d'énergie entre la lumière et la matière. La lumière que les molécules diffusent est composée majoritairement de photons dit de Rayleigh mais aussi de photons Raman dont l'énergie est modifiée avec une énergie correspondant aux transitions vibrationnelles moléculaires. Il existe deux types de photons Raman : les photons Stokes ($h\nu_{diff} = h\nu_0 - h\nu_{vib}$) et les photons anti-Stokes ($h\nu_{diff} = h\nu_0 + h\nu_{vib}$). Les photons Stokes sont en général les photons utilisés pour l'analyse car ils sont plus probables et donc l'intensité de la réponse est plus importante. La Figure A.24 présente les différentes transitions énergétiques exploitées par les spectroscopies IR et Raman.

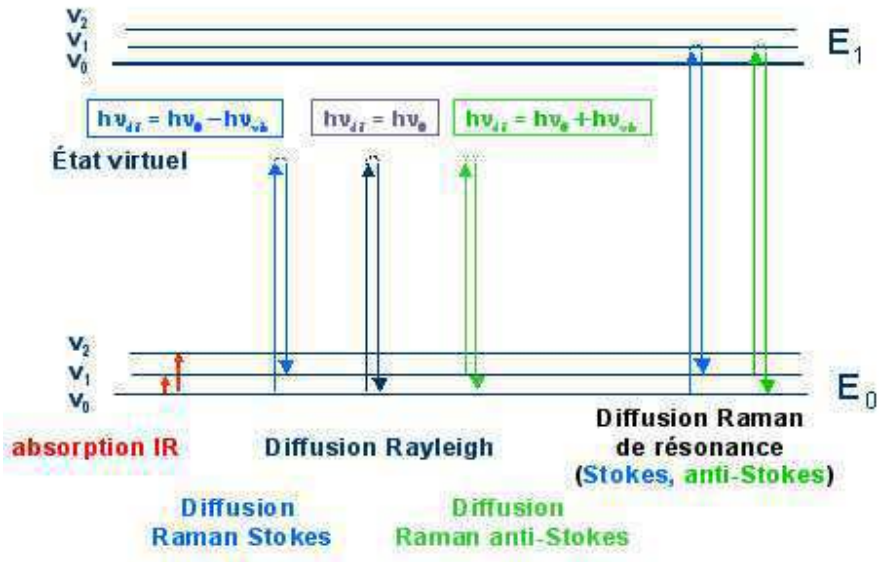


Figure A.24 : Transitions d'énergie, absorption IR et diffusion Rayleigh et Raman.

La spectroscopie de diffusion Raman permet de caractériser la structure moléculaire et la composition chimique des échantillons à l'état solide, liquide ou gazeux, sans exiger de préparation particulière. Elle peut servir à étudier l'organisation moléculaire, la cristallinité, les contraintes, les propriétés électroniques, etc.

11.2.8 Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure est l'analyse la plus adaptée pour la détermination de la structure des macroporeux. Elle consiste en l'insertion de mercure (Hg) au sein de la structure et fournit ainsi des informations sur la distribution de la taille des pores. Le mercure est un fluide non-mouillant, il ne s'insère pas naturellement au sein de la structure, une pression est nécessaire pour forcer son insertion dans les pores. Du à cette insertion, la technique est destructive car le matériau est rempli de mercure en fin d'analyse. Afin de déterminer le diamètre des pores, la loi de Laplace est celle utilisée :

$$D = -\frac{4\,\gamma\cos\theta}{P}$$

Où D est le diamètre des pores (nm), γ est la tension superficielle du mercure dans le vide (0,485 N/m), θ est l'angle de mouillage (130 °) du mercure et P est la pression (bar).

Le graphe obtenu suite à l'analyse est une différentielle logarithmique d'intrusion (mL/g) en fonction du diamètre des pores (nm). La machine utilisée est un Micromeritics Autopore IV.

11.2.9 Microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'analyse qui permet l'agrandissement d'un objet en utilisant les photons. Le microscope optique est composé de différentes composantes. Le premier est l'oculaire qui est constitué d'une lentille servant à grossir l'image de l'objet. Le porte-objectif donne accès aux différents objectifs à notre disposition, une simple rotation permet ainsi de sélectionner l'objectif désiré pour la mesure. Les objectifs sont des systèmes de lentilles possédant des grossissements différents. La vis macrométrique permet de régler grossièrement la position de l'échantillon afin d'ajuster la mise au point. Cette vis macrométrique est complétée par une vis micrométrique qui possédant une précision plus fine. La platine soutient la lame en verre sur laquelle l'échantillon (dans notre cas, une poudre) est placé. Le diaphragme permet de régler la quantité de lumière qui est captée par le détecteur. Le dernier élément important est la source de lumière, la lampe. C'est le faisceau lumineux qui permet de visualiser l'échantillon en fond clair ou en fond sombre en fonction de la zone d'émission de la source lumineuse. Le schéma sur la Figure A.25 montre les différentes composantes du microscope optique.

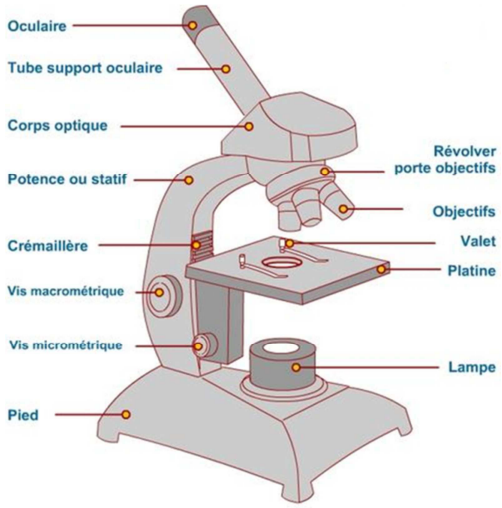


Figure A.25 : Composantes du microscope optique.

L'avantage de la microscopie est l'observation de la couleur réelle de l'échantillon, cependant l'utilisation des photons limite sa résolution spatiale par rapport à la microscopie électronique. L'utilisation de cette analyse permet de visualiser l'iridescence des cristaux photoniques et ainsi percevoir l'effet de la bande interdite photonique. Le microscope optique utilisé est un Nikon AZ 100.

11.2.10 XPS

Cette analyse non destructrice permet d'étudier la surface jusqu'à 10 nm de profondeur de façon qualitative et quantitative grâce à l'effet photoélectrique. On évalue la quantité, le type et l'étage d'oxydation des éléments à la surface.

En pratique, la surface de l'échantillon est bombardée par des rayons X monochromatiques, donc de même énergie. Ce point est important pour la suite de l'explication. Par effet photoélectrique, les atomes sont ionisés et des électrons sont éjectés. L'énergie des rayons X sert donc à briser la liaison (E_l) et à donner de l'énergie cinétique aux électrons (E_r), la Figure A.26 le présente. Pour déterminer les atomes en présence, l'appareil mesure l'énergie cinétique des photoélectrons et trace le spectre de l'intensité du faisceau d'électron (u.a.) en fonction de l'énergie mesurée (eV). L'analyse présente alors des pics d'énergie qui peuvent être associés à l'énergie de liaison grâce à la relation d'Einstein.

$$E_l = h.\nu - E_c = E_{photon} - (E_{cinétique} + \phi)$$

Où h est la constante de Planck (6,626.10^{-34} J. s), ν est la fréquence (s^{-1}), $E_{liaison}$ est l'énergie de la liaison de l'électron éjecté (eV), E_{photon} est l'énergie des RX incidents (1486 eV pour Kα de l'Al et 1253 eV pour Kα du Mg), $E_{cinétique}$ est l'énergie cinétique de l'électron éjecté (eV) et ϕ est la fonction de travail du spectromètre (facteur de correction).

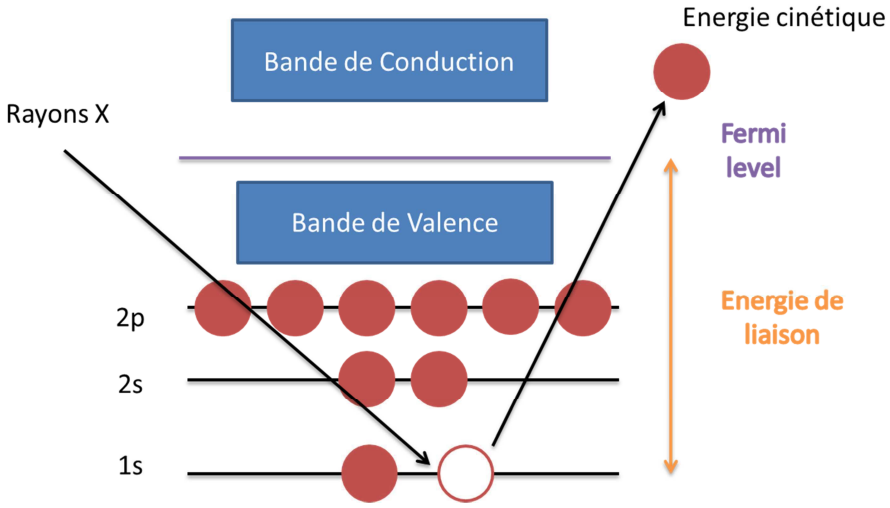


Figure A.26 : Principe de l'effet photoélectrique en XPS.

L'énergie des rayons X permet d'éjecter des électrons de cœur des atomes analysés. Le pic qui est mesuré est donc spécifique à un atome. Il va refléter la configuration électronique des atomes et l'étage d'oxydation de l'atome pourra être déterminé en fonction du déplacement du pic. L'énergie de liaison variera en fonction de l'état chimique de l'élément (étage d'oxydation, chimisorption, etc.) et des atomes voisins.

L'appareil est composé d'une source de rayons X (Al ou Mg) guidée vers un monochromateur. Les rayons X peuvent être obtenus par deux méthodes, soit par freinage (interaction entre un électron et un noyau (Bremshtralung)), soit par réarrangement (capture d'un électron et libération de rayon X). Le faisceau de rayons X est ensuite dirigé vers l'échantillon et les électrons libérés sont captés dans un analyseur hémisphérique puis dirigé vers le détecteur. Pour éviter les interactions entre les électrons, le système est placé sous une atmosphère à haut vide, voire à ultra-haut vide (UHV), $< 10^{-9}$mbar. La Figure A.27 présente un schéma d'un appareil XPS.

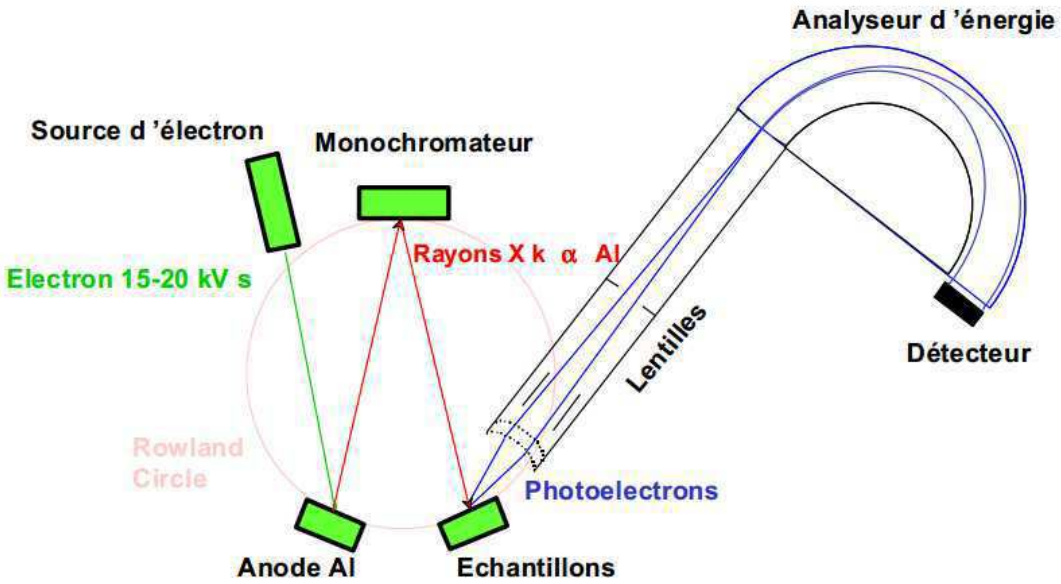


Figure A.27 : Composition de l'appareil XPS.

Les analyses XPS ont été réalisées sur une K-Alpha^{TM} + X-ray spectromètre photoélectronique.

11.3 Annexe 3 : Spectres d'émission des lampes utilisées

Néon visible : 18 W philips master TLD 840

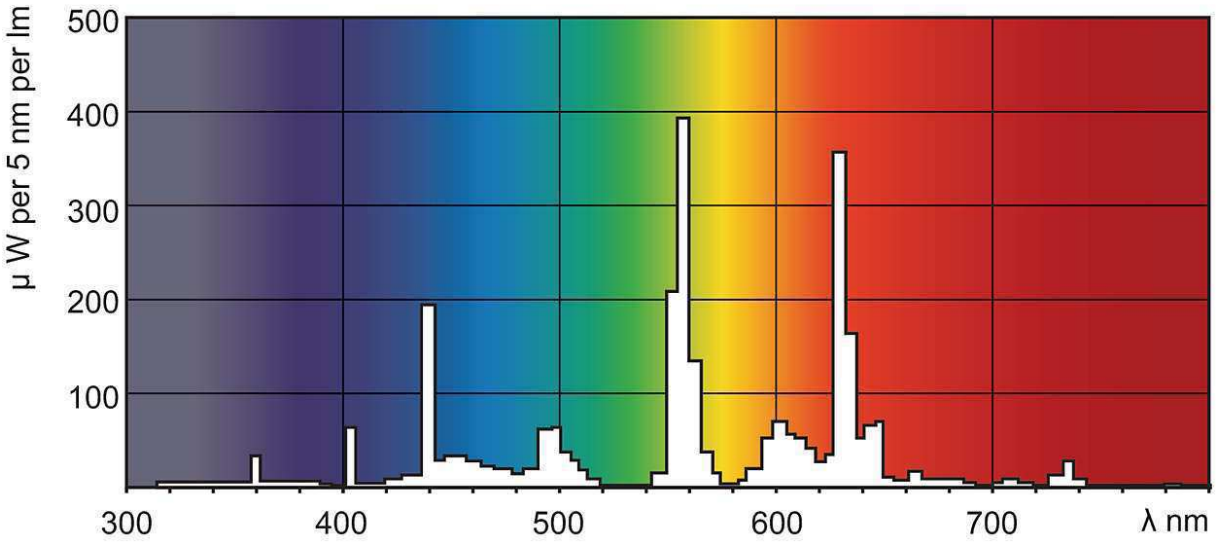


Figure A.28 : Spectre d'émission des lampes 18 W philips master TLD 840.

Néon UV : 18 W TL Blacklight blue

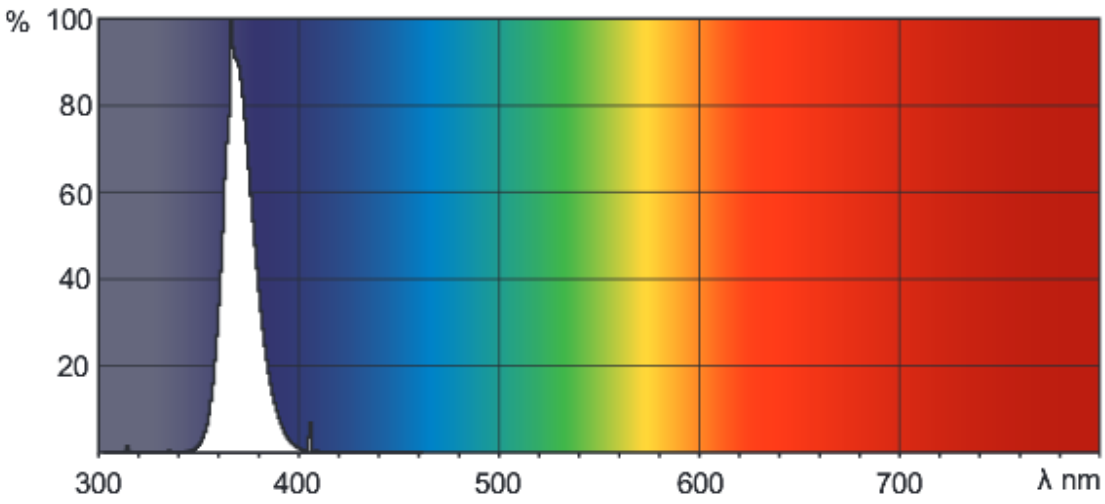


Figure A.29 : Spectre d'émission des lampes 18 W TL Blacklight blue.

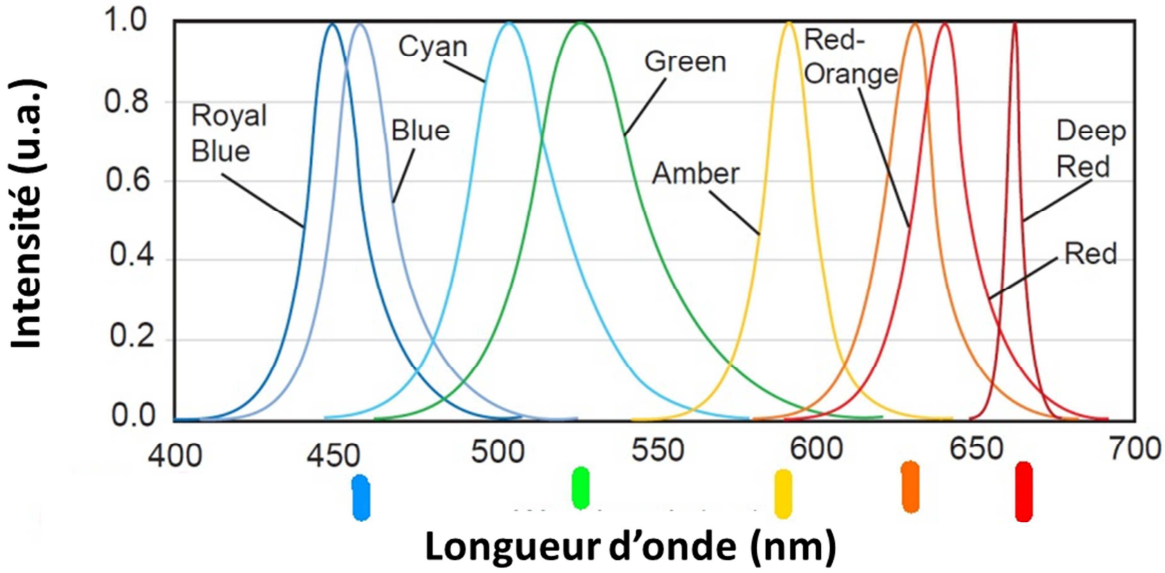


Figure A.30 : Spectre d'émission approximé des LED Paulmann (Blue, Green, Amber et Red).

11.4 Annexe 4 : Méthode Stöber

Développée en 1968 par F.W. Stöber, cette méthode de synthèse de billes reste à nos jours la méthode la plus utilisée pour obtenir de colloïdes sphériques de silice. Le principe de synthèse consiste en la polymérisation d'un précurseur de silice, le tétraéthoxysilane, dans un milieu éthanol-ammoniaque pour former un réseau silicaté sous forme de billes. Les équations d'hydrolyse et de condensations mises en jeux lors de cette réaction sont présentées ci-dessous :

$$Si\ (O\text{-}Et)_{4} + n\ H_2O \leftrightharpoons Si\ (O\text{-}iEt)_{4-n}\ (OH)_{n} + n\ EtOH$$

$$2\ Si\ (O\text{-}iEt)_{4-n}\ (OH)_{n} \leftrightharpoons (OH)_{n-1}\ (O\text{-}iEt)_{4-n}Si\text{-}O\text{-}Si\ (O\text{-}iEt)_{4-n}\ (OH)_{n-1} + H_2O$$

$$n\ (HO)_{3}Si\text{-}O\text{-}Si\ (OH)_{3} \leftrightharpoons 2\ n\ SiO_2 + 3\ n\ H_2O$$

11.5 Annexe 5 : Méthodes de synthèse des opales artificielles

- L'électrophorèse consiste en une suspension de particules placée entre deux électrodes et subissant un champ électrique. Les colloïdes seront ensuite attirés vers l'électrode possédant une charge opposée à la leur. La vitesse de formation va donc dépendre de la loi de Stockes mais aussi du champ électrique.

$$v = \frac{2r^2 g\Delta(p)}{9\eta} + u.E$$

  Où u est la mobilité des particules et E est l'intensité du champ électrique. Le contrôle de la vitesse de sédimentation peut donc se faire en jouant sur l'intensité du champ électrique appliqué entre les deux électrodes. Cependant le temps nécessaire pour former le cristal photonique reste de deux semaines et le groupe de Holgado et ses collaborateurs [51] qui a étudié et mis au point ce système pour la synthèse des cristaux photonique n'a pas su contrôler l'épaisseur et l'homogénéité de la surface des matériaux.

- La méthode de confinement a été mise au point par Park et ses chercheurs [52]. Elle est basée sur le principe de rétention. Un cadre de résine est placé entre deux lames de verre. Dans le cadre, des microcanaux ont été gravés pour permettre le passage des solvants et de retenir les particules entre les lames de verre. Afin de favoriser l'agencement des particules, une agitation mécanique est requise. Cette méthode a permis l'obtention de cristaux photoniques présentant une phase cfc avec une épaisseur contrôlée par la distance entre les lames de verre.
- Le spin-coating est une méthode de déposition par rotation [53]. Une goutte de suspension colloïdale est déposée sur une lame de verre. Elle est mise en rotation pour évaporer les solvants et former la structure cfc par cisaillement. Les avantages de la méthode sont le temps de synthèse extrêmement court (quelques minutes), le contrôle de l'épaisseur et en fonction des conditions de synthèse, la contrôle des faces exposées en surface. Cependant l'épaisseur de la couche n'est pas constante sur l'entièreté de la surface. De plus, la taille de la surface couverte est relativement faible (1 cm^2).
- La dernière méthode utilise le système de Langmuir-Blodgett qui permet d'étudier le comportement des molécules amphiphiles à l'interface liquide-gaz. En utilisant le même système, il est possible de former un film bidimensionnel de particules colloïdales [62]. En répétant les couches, on peut obtenir un cristal tridimensionnel.

11.6 Annexe 6 : Description mathématique du phénomène des bandes photoniques

Pour décrire mathématiquement le phénomène de formation des bandes interdites photoniques, il faut d'abord exprimer les équations décrivant les ondes électromagnétiques. Au nombre de quatre, elles sont connues sous le nom d'équations de Maxwell macroscopiques [65]. Elles relient les grandeurs suivantes : $\vec{E}$ est le champ électrique, $\vec{B}$, le champ magnétique, $\vec{D}$, le champ de déplacement électrique, $\vec{H}$, le champ d'induction magnétique, ρ, la densité de charge et $\vec{J}$, la densité de courant.

$$\vec{\nabla}.\vec{B} = 0 \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \vec{\nabla}.\vec{D} = \rho \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

Pour simplifier les équations, plusieurs hypothèses sont formulées :

1) La limitation à un seul milieu diélectrique
2) Le matériau est considéré comme isotrope (invariance des propriétés physico-chimiques selon les directions de l'espace).
3) La perméabilité $\mu(r)$ est proche de l'unité donc $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ (μ_0 : perméabilité magnétique)

Ces équations étant linéaires, on peut donc séparer les dépendances temporelles en une série de modes harmoniques.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}).e^{-i\omega t}$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}).e^{-i\omega t}$$

En utilisant ces deux observations, on peut alors dériver l'équation d'Helmholtz pour un milieu inhomogène à partir des équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\overrightarrow{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r})$$

Dans le cas des cristaux photoniques, la constante diélectrique du milieu varie périodiquement :

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r} + \overrightarrow{R_l})$$

Où $\overrightarrow{R_i}$ est un vecteur primitif du réseau réel (i = 1, 2, 3 dans les cas du cristal photonique tridimensionnel) qui détermine la répétition périodique dans l'espace.

Suite à cette répétition, les solutions de l'équation d'onde $\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{\vec{r}.i\vec{k}}$ sont celle d'un problème aux valeurs propres (réelles) dont la fréquence est $\omega_n(\vec{k})$ et le vecteur propre est $\vec{H}_{n,\vec{k}}(\vec{r})$. Cette fréquence et le vecteur d'onde du mode propre sont des fonctions continues et vont permettre d'obtenir la « structure de bande photonique » du matériau, par exemple le graphe des valeurs propres en fonction des vecteurs d'onde correspondant.

Vu que le système est périodique, la résolution de l'équation dans la première zone de Brillouin permet de solutionner l'entièreté du matériau. Cette première zone de Brillouin correspond au plus petit volume compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine. Il faut aussi mettre en évidence les points identiques dans la zone de Brillouin ce qui permet de se limiter à l'analyse des points de haute symétrie présentés sur la Figure .

Cubique à faces centrées

K	Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales
L	Centre d'une face hexagonale
U	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée
W	Sommet
X	Centre d'une face carrée

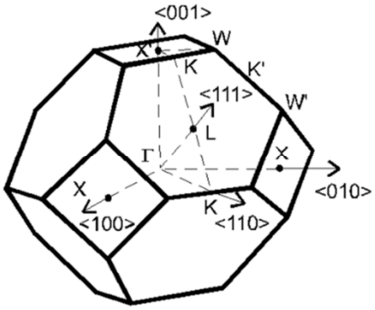


Figure A.31 : Points critiques de haute symétrie [40].

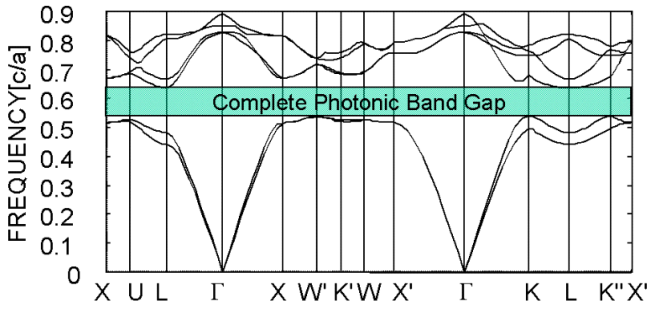


Figure A. 32: Diagramme de dispersion d'une bande interdite photonique complète [66].

La *bande interdite photonique complète* est la gamme de $\omega_n(\vec{k})$ (en bleu-vert sur la Figure) où il n'existe pas de solutions réelles qui pourraient former des bandes discrètes. Il existe aussi au sein des matériaux un phénomène de *bande interdite photonique partielle* lorsque le phénomène de bande photonique se limite à certaines polarisations, symétries ou directions de propagation. Ce genre de bande interdite peut ainsi être observé dans le cas des cristaux photoniques uni- ou bidimensionnels ainsi que dans les matériaux ne présentant pas une différence d'indice de réfraction suffisante.

L'exemple classique de l'apparition d'une bande photonique est la comparaison de trois cas différents dans un système unidimensionnel : le premier est composé d'un matériau homogène et isotrope, le deuxième est une multicouche périodique présentant une variation faible de leur constante diélectrique ($\varepsilon_1 = 13$ et $\varepsilon_2 = 12$) et le troisième est aussi composé d'une multicouche périodique dont la différence entre les deux constantes diélectriques est beaucoup plus importante ($\varepsilon_1 = 13$ et $\varepsilon_2 = 1$). L'épaisseur des couches des deux diélectriques est de $0{,}5a$ où a est le paramètre de maille du réseau. Trois diagrammes de bande sont ainsi obtenus et montrent de grandes variations.

Dans le premier cas, l'absence d'interface rend le matériau homogène et isotrope, l'onde se propage de manière classique dans le matériau. Pour chaque direction, l'onde va se déplacer sans rencontrer de variation de constante diélectrique, il existe donc une solution et une fréquence de propagation au sein du milieu pour tous les photons. Lorsque le contraste augmente entre les deux matériaux en contact, une bande interdite photonique apparaît. Les ondes, dans le cristal photonique, subissent des réflexions partielles à chaque interface rencontrée. Si la valeur de k est fort éloignée de $(\pm\frac{n\pi}{a})$, le déphasage entre les deux ondes réfléchies est trop important et il n'y aura pas d'interférence constructive. Par contre, si k est proche, alors les deux ondes interfèrent de manière positive. À cause de

la périodicité de la zone de Brillouin, la fréquence aux deux extrémités $k = -\frac{\pi}{a}$ et à $k = +\frac{\pi}{a}$ est la même. Seules deux ondes stationnaires de ce type peuvent exister en respectant la symétrie, une présentant ses maxima dans la zone de haut indice et une dont les maxima sont dans la zone de bas indice. L'énergie de l'onde électromagnétique étant lié à la constante diélectrique et au champ électrique local, leur énergie sera différente et une levée de dégénérescence va apparaitre. Cette levée de dégénérescence va permettre la formation de la bande interdite photonique. Lorsque la différence entre les deux milieux s'accroît, la largeur de la bande interdite photonique va augmenter, ce qui est illustré par le troisième schéma de la Figure .

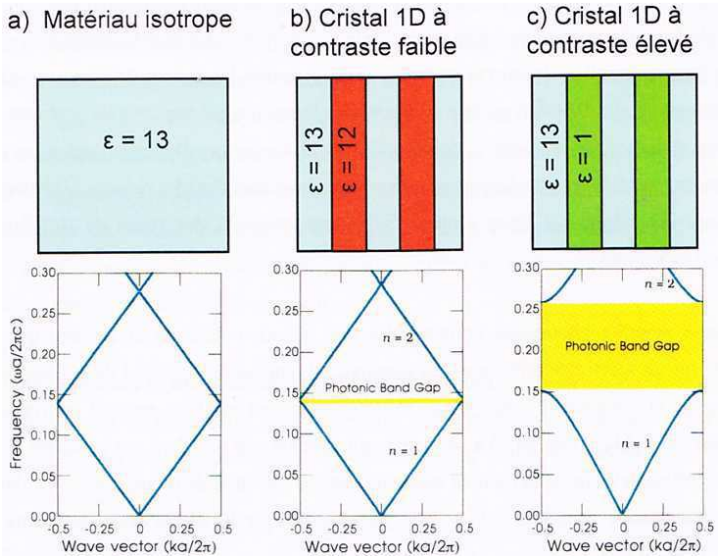


Figure A.33 : Effet sur la BIP en fonction de la différence entre les indices de réfraction du matériau [67].

Bibliographie

[1] C. Européen, *directive 1999/13/CE du conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils,* 1999.

[2] *25 mars 2004 - Arrêté du Gouvernement wallon portant programme de réduction progressive des émissions de SO2, NOx, COVphot et NH3 (M.B. 20.08.2004),* Région Wallonne, 2004.

[3] S. P. d. Wallonie, «L'état de l'environnement Wallon, rapport 2014,» [En ligne]. Available: http://etat.environnement.wallonie.be. [Accès le 19 October 2015].

[4] CITEPA, «Inventaire départementalisé des émissions de polluants atmosphériques en France,» Paris, 2000.

[5] AirParif, «Inventaire général des émissions en Ile-de-France Année de référence 2012 élement synthétiques,» AirParif, Paris, 2014.

[6] A. Monod, «Les composés organiques volatils dans l'atmosphère, formation pour Airfobep,» Université de Provence, Marseille, 2002.

[7] INRS, «Fiche toxicologique n°113 "Hexane",» 2008.

[8] INRS, «Fiche toxicologique n° 49 "Benzène",» 2011.

[9] INRS, «Fiche toxicologique n° 74 "Toluène",» 2012.

[10] INRS, «Fiche toxicologique n° 77 "xylènes",» 2009.

[11] INRS, «Fiche toxicologique n° 7 "Aldéhyde formique",» 2011.

[12] J. Haigh, *Living Reviews in Solar Physics,* vol. 4, p. 2, 2007.

[13] E. Wallonie, «Protocole à la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance,» 18 11 1991. [En ligne]. Available: http://environnement.wallonie.be/legis/international/protocole013.htm. [Accès le 17 08 2015].

[14] Wallonie, «CONVENTIONS - PROTOCOLES - ACCORDS INTERNATIONAUX,» [En ligne]. Available: http://environnement.wallonie.be/legis/international.htm. [Accès le 17 08 2015].

[15] N. Soltys, *Techniques de l'ingénieur*, vol. J 3, p. 928, 1998.

[16] P. Le Cloirec, *Techniques de l'ingénieur*, vol. G 1, p. 835, 2004.

[17] D. Perry, «Souche de micro-organisme du genre bacillus cereus et son utilisation». France Brevet WO1994024265 A1, 27 10 2004.

[18] E. Keidel, *Farben-Zeitung*, vol. 34, p. 1242, 1929.

[19] C. Doodeve et J. Kitchener, *Trans. Faraday Society*, vol. 34, p. 902, 1938.

[20] S. Kato et F. Mashio, *Abstract Book of Annual Meeting Chemical Society of Japan*, p. 223, 1956.

[21] A. Fujishima et H. K., vol. 238, p. 37, 1972.

[22] M. Gratzel, *Nature*, vol. 414, p. 338, 2001.

[23] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano et S. Yurdakal, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, vol. 13, p. 224, 2012.

[24] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo et D. Bahnemann, *Chemical Reviews*, vol. 114, p. 9919, 2014.

[25] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung et K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, p. 401, 2007.

[26] K. Koci, L. Obalova, L. Matejova, D. Placha, Z. Lacny, J. Jirkovsky et O. Solcova, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, p. 494, 2009.

[27] Y. Ma, J. F. Chen et Y. Ren, *Colloids and Surface*, vol. 370, p. 129, 2010.

[28] M. Zhou, J. Yu et B. Cheng, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, p. 1838, 2006.

[29] S. Sze, Physics of semiconductor devices, New York: Wiley Interscience, 1981.

[30] G. Marci, V. Augugliaro, M. Lopez-Munoz, M. C., L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R. Tilley et A. Venezia, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 105, p. 1026, 2001.

[31] M. Zalfani, B. Van der Schueren, Z.-Y. Hu, J. Rooke, R. Bourguiga, M. Wu, Y. Li, G. van Tendeloo et B.-L. Su, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, p. 21244, 2015.

[32] F. Liu et G. Meyer, *Inorganic Chemistry*, vol. 44, p. 9305, 2005.

[33] A. Kathiravan, M. Chandramohan, R. Renganathan et S. Sekar, *Spectrochimica Acta A*, vol. 71, p. 1783, 2009.

[34] R. Abe, K. Sayama et H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, vol. 166, p. 115, 2004.

[35] J. Chen, G. von Fraymann, S. Choi, V. Kitaev et G. Ozin, *Advanced Materials*, vol. 18, p. 1915, 2006.

[36] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, p. 2059, 1987.

[37] S. John, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, p. 2486, 1987.

[38] S. Vignolini, P. Rudall, A. Rowland, A. Reed, E. Moyroud, F. R.B., J. Baumberg, B. Gloven et U. Steiner, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Early Edition*, p. 1, 2012.

[39] S. Mouchet, J.-P. Vigneron, J.-F. Colomer, C. Vandemben et O. Deparis, *Proceedings of SPIE*, vol. 8480, 2012.

[40] I. Gebeshuber, «Structural Colours in Biology: Scientific Basis and Bioinspired Technological Applications,» 2009.

[41] S. Y. Lin, J. G. Fleming, G. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho et M. M. Siglas, *Nature*, vol. 394, p. 251, 1998.

[42] S. Johnson et J. D. Joannopoulos, Photonic crystals: The road from the theory to practice second edition, USA: Edition Kluwer academic publishers, 2002.

[43] J. Chen, G. von Freymann, S. Choi, V. Kitaev et G. Ozin, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, p. 369, 2008.

[44] P. Vukusic, J. Sambles et C. Lawrence, *Nature*, vol. 404, p. 457, 2000.

[45] P. Vukusic, J. Sambles, C. Lawrence et R. Wooton, *Nature*, vol. 410, p. 36, 2001.

[46] P. Vukusic et J. Sambles, *Nature*, vol. 424, p. 852, 2003.

[47] S. Kinoshita, S. Yoshioka et K. Kawagoe, *Proceedings. Biological Sciences*, vol. 269, p. 1417, 2002.

[48] C. Mason, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 210, p. 27, 1923.

[49] A. Levy-Lior, B. Pokroy, B. Levavi-Sivan, L. Leiserowitz, S. Weiner et L. Addadi, *Crystal Growth and Design*, vol. 8, p. 507, 2008.

[50] D. Lee, *Nature*, vol. 349, p. 260, 1991.

[51] V. Berger, O. GauthierLafaye et E. Costard, *Journal of Applied Physics*, vol. 82, p. 60, 1997.

[52] J. Scrimgeour, D. N. Sharp, C. F. Blandford, O. M. Roche, R. G. Denning et A. J. Tuberfield, *Advanced Materials*, vol. 12, p. 1557, 2006.

[53] W. Stöber, A. Fink et E. Bohn, *Journal of Colloïdes and Interfaces Sciences*, vol. 26, p. 62, 1968.

[54] M. Egen et R. Zentel, *Chemistry of Materials*, vol. 14, p. 2176, 2002.

[55] R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. Lopez, A. Cintas, H. Miguez, F. Meseguer et L. Vazquez, *Advanced Materials*, vol. 9, p. 257, 1997.

[56] M. Holgado, F. Garcia-Santamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Miguez et C. J. Serna, *Langmuir*, vol. 15, p. 4701, 1999.

[57] S. H. Park, D. Qin et Y. Xia, *Advanced Materials*, vol. 10, p. 1028, 1998.

[58] A. Mihi, M. Ocana et H. Miguez, *Advanced Materials*, vol. 18, p. 2244, 2006.

[59] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang et V. L. Colvin, *Chemistry of Materials*, vol. 11, p. 2132, 1999.

[60] M. Bardosova, P. Hodge, L. Pach, M. E. Pemble, V. Smatko, R. H. Tredgold et D. Withehead, *Thin Solid Films,* vol. 437, p. 276, 2003.

[61] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov et M. F. Limonov, *Physical Reviews E,* vol. 61, p. 5784, 2000.

[62] V. Yannopapas, N. Stephanou et A. Modinos, *Physical Review Letters,* vol. 86, p. 4811, 2001.

[63] L. V. Woodcock, *Nature,* vol. 385, p. 141, 1997.

[64] A. S. Dimitrov et K. Nagayama, *Langmuir,* vol. 12, p. 1303, 1996.

[65] Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm et D. J. Norris, *Nature,* vol. 414, p. 289, 2001.

[66] S. H. Im, M. H. Kim et O. O. Park, *Chemistry of Materials,* vol. 15, p. 1797, 2003.

[67] B. Temelkuran, S. Hart, G. Benoit, J. Joannopoulos et Y. Fink, *Nature,* vol. 420, p. 650, 2002.

[68] H. Park, S.-H. Kim, S.-H. Kwon, Y.-G. Ju, J.-K. Yang, J.-H. Baek, S.-B. Kim et Y.-H. Lee, *Science,* vol. 305, p. 1444, 2004.

[69] O. Painter, R. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J. O'Brien, P. Dapkus et I. Kim, *Science,* vol. 284, p. 1819, 1999.

[70] O. Inc., «Opalux Products,» Opalux, 2015. [En ligne]. Available: http://opalux.com/products/#opalprint. [Accès le 09 08 2015].

[71] S.-M. Yang, S.-H. Kim, J. Shim et G.-R. Yi, «Pigment pour peintures constitué de cristaux photoniques et son procédé de production». Corée du sud Brevet WO 2010041834 A2, 15 avril 2010.

[72] P. O'Brien, N. Kherani, A. Chutinan, G. Ozin, S. John et S. Zukotynski, *Advanced Materials,* vol. 20, p. 1577, 2008.

[73] S. Guldin, S. Huttner, M. Kolle, M. Welland, P. Muller-Buschbaum, R. Friend, U. Steiner et N. Tetreault, *Nano Letters,* vol. 10, p. 2303, 2010.

[74] M. Wu, J. Jin, J. Liu, Z. Deng, Y. Li, O. Deparis et B.-L. Su, *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 1, p. 15491, 2013.

[75] O. Deparis, S. Mouchet et B.-L. Su, *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 17, p. 30525, 2015.

[76] K. Awazu et X. Wang, «Periodic crystal structure for photocatalyst». Japon Brevet JP 2006167594, 29 6 2006.

[77] J. Chen, G. von Freymann, S. Choi, V. Kitaev et G. Ozin, chez *SPIE,* San Diego, 2007.

[78] J. Chen et G. Ozin, *Advanced Materials,* vol. 20, p. 4784, 2008.

[79] J. Chen, E. Loso, E. Naazia et G. Ozin, *Journal of the American Chemical Society,* vol. 130, p. 5420, 2008.

[80] M. Wu, Y. Li, Z. Deng et B.-L. Su, *ChemSusChem,* vol. 4, p. 1481, 2011.

[81] M. Wu, J. Liu, J. Jin, C. Wang, S. Huang, Z. Deng, Y. Li et B.-L. Su, *Applied Catalysis B,* vol. 150, p. 411, 2013.

[82] S. Meng, D. Li, X. Zheng, J. Wang, J. Chen, J. Fang, Y. Shao et X. Fu, *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 1, p. 2744, 2013.

[83] J. Liu, J. Jin, Y. Li, H.-W. Huang, C. Wang, M. Wu, L.-H. Chen et B.-L. Su, *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 2, p. 5051, 2014.

[84] T. Z. X. Huo, X. Dong, X. Zhang, C. Ma, G. Wang, H. Ma et M. Xue, *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 2, p. 15796, 2014.

[85] T. Tan, W. Wie, G. Zhu, J. Shan, P. Xu, L. Li et J. Wang, *Journal of Porous Materials,* vol. 22, p. 659, 2015.

[86] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann et C. Mendive, *Angewandte Chemie,* vol. 48, p. 6212, 2009.

[87] Z. Li et Z. Zhang, *Physical Review,* vol. 62, p. 1516, 2000.

[88] M. Wu, Y. Li, Z. Deng et B.-L. Su, *ChemSusChem*, vol. 4, p. 1481, 2011.

[89] H. J. Sozuer, *American Physical Society*, vol. 45, p. 13962, 1992.

[90] E. Yablonovitch, *Physical Review Letters*, vol. 58, p. 42, 1986.

[91] S. Wong, V. Kitaev et G. Ozin, *Journal of American Chemical Society*, vol. 125, p. 15589, 2003.

[92] S. Asher, J. Holtz, L. Liu et Z. Wu, *Journal of American Chemical Society*, vol. 116, p. 4997, 1994.

[93] O. Velev, T. Jede, R. Lobo et A. Lenhoff, *Nature*, vol. 389, p. 447, 1997.

[94] Y. Vlasov, N. Yao et D. Norris, *Advanced Materials*, vol. 11, p. 165, 1999.

[95] Y. Vlasov, X.-Z. Bo, J. Sturm et D. Norris, *Nature*, vol. 414, p. 289, 2001.

[96] C. Huisman, J. Schoonman et A. Goossens, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 85, p. 115, 2005.

[97] Y.-C. Chang, H.-W. Wu, H.-L. Chen, W.-Y. Wang et L.-J. Chen, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, p. 14778, 2009.

[98] Y. Gun, G. Sing, V. Vinh, J. Heo, H. Lee, K.-S. Ahn et S. Kang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, p. 20292, 2015.

[99] B. Juarez, P. Garcia, D. Golmayo, A. Blanco et C. Lopez, *Advanced Materials*, vol. 17, p. 2761, 2005.

[100] A. Stein et R. Schroden, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 5, p. 553, 2001.

[101] J. Lu, Z. Tang, Z. Zhang et W. Shen, *Materials Research Bulletin*, vol. 40, p. 2039, 2005.

[102] F. Piret, M. Singh, C. Takoudis et B.-L. Su, *Physics Letters*, vol. 453, p. 87, 2008.

[103] F. Piret et B.-L. Su, *Chemical Physics Letters*, vol. 457, p. 376, 2008.

[104] F. Piret et B.-L. Su, *Chemical Physics Letters*, vol. 454, p. 318, 2008.

[105] K. Rajeshwar, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 25, p. 1067, 1995.

[106] M. Hoffman, S. Martin, W. Choi et D. Bahnemann, *Chem.Rev.*, vol. 95, pp. 69-96, 1995.

[107] A. Fujishima, K. Hoshimoto, W. Toshiya et B. Inc., 1999.

[108] M. Grätzel, Heterogeneous photochemical electron transfer, CRC Press, 1989.

[109] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. Moser et al., *Nature*, vol. 395, p. 583, 1998.

[110] S. Sato, *Chemical Physic Letters*, vol. 123, p. 126, 1986.

[111] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki et Y. Taga, *Science*, vol. 293, p. 269, 2001.

[112] V. Pore, M. Heikkila, M. Ritala, M. Leskela et S. Arev, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 177, p. 68, 2006.

[113] T. Jagadale, S. Takale, R. Sonawane, H. Joshi, S. Patil, B. Kale et S. Ogale, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 112, p. 14595, 2008.

[114] X. Qiu, Y. Zhao et C. Burda, *Advanced Materials*, vol. 14, p. 380, 2007.

[115] D. Mitoraj et H. Kisch, *Chemistry-A European Journal*, vol. 16, p. 261, 2010.

[116] M. Dozzi, C. D'andrea, B. Ohtani, G. Valentini et E. Selli, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, p. 25586, 2013.

[117] Y. Park, W. Kim, H. Park, T. Tachikawa, T. Majima et W. Choi, *Applied Catalysis B*, vol. 91, p. 355, 2009.

[118] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui et M. Matsuara, *Applied Catalysis A*, vol. 265, p. 115, 2004.

[119] A. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Grnozzi, E. Finazzi et C. P. G. Di Valentin, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, p. 8951, 2008.

[120] C. Di Valentin et G. Pacchioni, *Catalysis Today*, vol. 206, p. 12, 2013.

[121] R. Madhusudan, B. Baruwati, M. Jayalakshmi, M. Mohan Rao et S. Manorama, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, p. 3352, 2005.

[122] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka et K. Asai, *Chemical Letters*, vol. 32, p. 330, 2003.

[123] T. Ohno, *Water Science Technologies*, vol. 49, p. 159, 2004.

[124] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh et K. Isai, *Applied Physical Letters*, vol. 81, p. 454, 2002.

[125] W. Choi, A. Termin et M. Hoffmann, *Journal of Physical Review*, vol. 98, p. 13669, 1994.

[126] W. Choi, A. Termin et M. Hoffmann, *Angewandte Chemie*, vol. 106, p. 1148, 1994.

[127] T. Egerton, S. Kosa et P. Christensen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, p. 398, 2006.

[128] Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu et P. Yue, *New Journal of Chemistry*, vol. 28, p. 218, 2004.

[129] S. Kim, S. Hwang et W. Choi, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, p. 24260, 2005.

[130] S. Rengaraj et X. Li, *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 243, p. 60, 2006.

[131] S. Peng, Y. Li, F. Jiang, G. Lu et S. Li, *Chemical Physics Letters*, vol. 398, p. 235, 2004.

[132] N. Ghows et M. Enterazi, «Ultrasonics Sonochemistry,» vol. 18, p. 629, 2011.

[133] R. Brahimi, Y. Bessekhouad et A. T. M. Bouguelia, *Catalysis Today*, vol. 122, p. 62, 2007.

[134] A. Hagfelt et M. Gratzel, *Chemical Reviews*, vol. 95, p. 49, 1995.

[135] R. Zha, R. Nadimicherla et X. Guo, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, p. 6565, 2015.

[136] B. O'Regan et M. Gratzel, *Nature*, vol. 353, p. 737, 1991.

[137] A. Hagfedlt et M. Grätzel, *Chemical Reviews*, vol. 95, p. 49, 1995.

[138] Y. Cho, W. Choi, C.-H. Lee, T. Hyeon et L. H.-I., *Environmental Science & Technology*, vol. 35, p. 966, 2001.

[139] K. Vinodgopal et I. K. P. Bedja, *Chemistry of materials*, vol. 8, p. 2180, 1996.

[140] A. Khazraji, S. Hotchandani, S. Das et P. Kamat, *Journal of Physical Chemistry B,* vol. 103, p. 4693, 1999.

[141] J. Ghosh, C. Langfoed et G. Achari, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, p. 10310, 2008.

[142] G. Kim et W. Choi, *Applied Catalysis B,* vol. 100, p. 77, 2010.

[143] H. Park, Y. Park, W. Kim et W. Choi, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, vol. 15, p. 1, 2013.

[144] Y. Park, S.-H. Lee, S. Kang et W. Choi, *Chemical Communications,* vol. 46, p. 2477, 2010.

[145] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. Maldonado, J. Blanco et W. Gernjak, *Catalsys Today*, vol. 38, p. 1, 2009.

[146] C. Jagadish et S. Pearton, Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures, Oxford: Elsevier, 2006.

[147] Y. Yamaguchi, M. Yamazaki, S. Yoshihara et T. Shirakashi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 443, p. 1, 1998.

[148] G. Zhou et J. Deng, *Materials Science in Semiconductor Processing,* vol. 10, p. 90, 2007.

[149] K.-J. Kim, P. B. Kreider, C.-H. Chang, C.-M. Park et H.-G. Ahn, *Journal of Nanoparticle Research,* vol. 15, p. 1606, 2013.

[150] M.-K. Lee et H.-F. Tu, *Journal of the Electrochemical Society,* vol. 155, p. D758, 2008.

[151] M. Ba-Abbad, A. Kadhum, A. Mohamad et M. Takriff, *Chemosphere,* vol. 91, pp. 1604-1611, 2013.

[152] H. Lee, J. Kim, S. Park, S. Hong et G. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 25, p. 199, 2015.

[153] X. Yang, A. Wolcott, G. Wang, A. Sobo, R. Fitzmorris, F. Qian, J. Zhang et Y. Li, *Nano Letters*, vol. 9, p. 2331, 2009.

[154] M. S. M. Habib, N. Bahadur, I. Ismail et A. Mahmood, *International Nano Letters*, vol. 3, p. 1, 2013.

[155] P. Kundu, P. Deshpande, G. Madras et N. Ravishankar, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 4209, 2011.

[156] A. Ghaderi, S. Abbasi et F. Farhbod, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, vol. 12, p. 96, 2015.

[157] W.-W. Z. Y.-J. Wang et L.-X. Yang, *Advanced Functional Materials*, vol. 17, p. 59, 2006.

[158] S. Shim, Y. Cha et J. Byun, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, p. 2259, 1998.

[159] A. Kokhanovsky, Light Scattering Reviews 5: Single Light Scattering and Radiative Transfer, Germany: Springer, 2010.

[160] J. Chen, G. von Freymann, S. Choi, V. Kitaev et G. Ozin, *Advanced Materials*, vol. 18, p. 1915, 2006.

[161] T. Yamamoto et T. Ohno, *Physical Review B*, vol. 85, p. 033104, 2012.

[162] R. Fitch, *British Polymer Journal*, vol. 5, p. 467, 1973.

[163] F. Piret, «Thèse : Conception de cristaux photoniques à base d'opales, d'opales inverses et de biostructures,» Namur, 2009.

[164] P. Jiang, J. Bertone, K. Hwang et V. Colvin, *Chemistry of Materials*, vol. 11, p. 2132, 1999.

[165] J.-M. Meijer, Colloidal Crystal of Spheres and cubes in Real and Reciprocal Space, Springer, 2015.

[166] J. Millar, D. Smith, W. Marr et T. Kressman, *Journal of the Chemical Society*, p. 218, 1963.

[167] J. Keddie, R. Jones et R. Cory, *Europhysics Letters*, vol. 27, p. 59, 1999.

[168] T. Ohsaka, F. Izumi et Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 7, p. 321, 1978.

[169] M. Turner, T. Trentler et V. Colvin, *Advanced Materials*, vol. 13, p. 180, 2001.

[170] O. Velev, T. L. R. Jede et A. Lenhoff, *Chemistry of Materials*, vol. 10, p. 3597, 1998.

[171] G. Waterhouse, J. Metson, H. Idriss et D. Sun-Waterhouse, *Chemistry of Materials*, vol. 20, p. 1183, 2008.

[172] C. Huisman, J. Schoonman et A. Goossens, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 85, p. 115, 2005.

[173] Métaphysik, «Interaction lumière-matière,» Métaphysik, 14 juin 2015. [En ligne]. Available: http://www.metaphysik.fr/index.php?filtre=cours_none&theme=onde31_1. [Accès le 19 aout 2015].

[174] M. Ren, R. Ravikrishna et K. Valsaraj, *Environmental Science and Technology*, vol. 40, p. 7029, 2006.

[175] W. Choi, A. Termin et M. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, p. 13669, 1994.

[176] J. C.-S. Wu et C.-H. Chen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, vol. 163, p. 509, 2004.

[177] M. Yang, H. Jha, P. Liu et J. Schmuki, *Journal of Material Chemistry*, vol. 21, p. 15205, 2011.

[178] Y. Liu, J. Szeifert, J. Feckl, B. Mandlmeier, J. Rathousky, O. Hayden, D. Fattakhova-Rohlfing et T. Bein, *ACS Nano*, vol. 4, p. 573, 2010.

[179] L. Kong, C. Wang, H. Zheng, X. Zhang et Y. Liu, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, p. 16623, 2015.

[180] Y. Kou, J. Yang, B. Li et S. Fu, *Materials Research Bulletin*, vol. 63, p. 105, 2015.

[181] J. Liu, H. Yang, W. Tan, X. Zhou et Y. Lin, *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 396, 2010.

[182] X. Feng, K. Shankar, M. Paulose et C. Grimes, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, p. 8095, 2009.

[183] H. Znad, M. Ang et M. Tade, *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012.

[184] K. Kirakitsou et X. Verykios, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, p. 1184, 1993.

[185] L. Lezhong, Y. Weiqinq, D. Yingchun et Z. Xinghua, *Journal of Semiconductor,* vol. 33, p. 0120021, 2012.

[186] Y. Wang et D. Doren, *Solid State Communications*, vol. 136, p. 142, 2005.

[187] G. Darriba, L. Errico, P. Eversheim, G. Fabricius et M. Renteria, *Physical Review B,* p. 115213-1, 2009.

[188] S. Klosek et D. Raftery, *Journal of Physical Chemistry B,* vol. 105, p. 2815, 2001.

[189] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh et K. Asai, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 63, p. 1909, 2002.

[190] M. Catalano, A. Bloise, V. Pingitore, D. Miriello, E. Cazzanelli, M. Giarola, G. Mariotto et E. Barrese, *Crystal Research and Technology,* vol. 49, p. 736, 2004.

[191] C. Di Valentin, G. Passhioni et A. Selloni, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, p. 20543, 2009.

[192] B. Mei, M. Sanchez, T. Reinecke, S. Kaluza, W. Xia et M. Muhler, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 11781, 2011.

[193] S. Arab, D. Li, N. Kinsinger, F. Zaera et D. Kisailus, *Journal of Materials Research,* vol. 26, p. 2653, 2011.

[194] G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi et A. Wokaun, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, p. 181, 2002.

[195] W. Hu, Y. Liu, R. Withers, T. Frankcombe, L. Noren, A. Snashall, M. Kitchin, P. Smith, B. Gong, H. Chen, J. Schiemer, F. Brink et J. Wong-Lueng, *Nature Materials*, vol. 12, p. 821, 2013.

[196] J. Li, J. Xu et J. Huang, *CrystEngComm*, vol. 16, p. 375, 2014.

[197] R. Hemalata, M. Satyabadi et M. Parida, *RSC Advances*, vol. 2, p. 9423, 2012.

[198] J. Meena, M.-C. Chu, S.-W. Kuo, F.-C. Chang et F.-H. Ko, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, p. 2582, 2010.

[199] B. Sun, T. Fan et D. O. T. Zhang, *Carbon,* vol. 42, p. 177, 2004.

[200] M. Torralvo, E. Enciso, D. Tonti, J. Sanz, J. Soria, S. Yurdakal et V. Augugliaro, *Chemistry of Materials,* 2014.

[201] I. Cimieri, H. Poelman, N. Avci, J. Geens, S. Lambert, B. Heinrichs et D. Poelman, *Journal of Sol-Gel Science and Technology,* vol. 63, p. 526, 2012.

[202] V. Stengl, V. Houskova, S. Bakardjieva, N. Murafa et P. Bezdicka, *Journal of Materials Research,* vol. 25, p. 2015, 2010.

[203] J. Yang, X. Zhang, C. Wang, P. Sun, L. Wang, B. Xia et Y. Liu, *Solid State Sciences,* vol. 14, p. 139, 2012.

[204] B. Joshi, H. Yoon, M. van Hest et S. Yoon, *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 96, p. 2623, 2013.

[205] A. Mattsson, M. Leideborg, K. Larsson, G. Westin et L. Osterlund, *Journal of Physical Chemistry B,* vol. 110, p. 1210, 2006.

[206] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier et J.-M. Herrmann, *Langmuir,* vol. 10, p. 643, 1994.

[207] M. Rauf, M. Meetani et S. Hisaindee, *Desalination,* vol. 276, p. 13, 2011.

[208] S. Klosek et D. Raftery, *Journal of Physical Chemistry B,* vol. 105, p. 2815, 2001.

[209] L. Devi, S. Kumar, B. Murthy et N. Kottam, *Materials Science and Engineering B,* vol. 166, p. 1, 2010.

[210] P. Chang, C. Huang et R. Doong, *Water Science and Technology,* vol. 59, p. 523, 2009.

[211] T.-D. Nguten-Phan, M. Song, H. Yun, E. Kim, E.-S. Oh et E. Shin, *Applied Surface Science,* vol. 257, p. 2024, 2011.

[212] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki et Y. Taga, *Science,* vol. 293, p. 269, 2001.

[213] S. Sato, *Chemical Physics Letters,* vol. 123, p. 126, 1986.

[214] M. Miyauchi, A. Ikezawa, H. Tobimatsu, H. Irie et K. Hashimoto, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, p. 865, 2004.

[215] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki et Y. Taga, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letters*, vol. 40, p. 561, 2001.

[216] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki et Y. Taga, *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 132104, 2005.

[217] S. Sakthivel, M. Janczarek et H. Kisch, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, p. 19384, 2004.

[218] C. Di Valentin, G. Pacchioni et A. Selloni, *Physical Review B*, vol. 70, p. 085116, 2004.

[219] T. Lindgren, J. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist et S.-E. Lindquist, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, p. 5483, 2003.

[220] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi et E. Giamello, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, p. 11414, 2005.

[221] M. Sahoo, A. Yadav, S. Jha, D. Bhattacharyya, T. Mathews, N. Sahoo, S. Dash et A. Tyagi, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, p. 17640, 2015.

[222] S. Livraghi, M. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin et G. Pacchioni, *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, p. 15666, 2006.

[223] C. Kusumawardani, K. Indriana et Narsito, *Science Journal of UBU*, vol. 1, p. 1, 2010.

[224] H. Chen, A. Nambu, Wen, J. Graciani, Zhong, J. Hanson, E. Fujita et J. Rodriguez, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, p. 1366, 2007.

[225] Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino et A. Nosaka, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, p. 143, 2005.

[226] S. Buzby, M. Barakat, H. Lin, C. Ni, S. Rykov, J. Chen et S. Ismat Shah, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 24, p. 1210, 2006.

[227] D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang et D. Yang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, p. 2741, 2007.

[228] L. Zhu, J. Xie, X. Cui, J. Shen, X. Yang et Z. Zhang, *Vacuum*, vol. 84, p. 787, 2010.

[229] M. Batzill, E. Morales et U. Diebold, *Chemical Physics*, vol. 339, p. 36, 2007.

[230] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao et Z. Yan, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, p. 5301, 2010.

[231] O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, E. G. Goralski, S. Walck et J. Yates, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, p. 6004, 2004.

[232] H. Yates, M. Nolan, D. Sheel et M. Pemble, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 131, p. 213, 2009.

[233] C. Wang, Y. Ao, P. Wang, J. Hou et J. Qian, *Powder Technology*, vol. 210, p. 203, 2011.

[234] T. Rahul et Sandhyarani, *Nanoscale*, vol. 7, p. 18259, 2015.

[235] L. Lim, P. Muragan, N. Lakshminarasimhan, J. Kim, J. Lee, S.-H. Lee et W. Choi, *Journal of Catalysis*, vol. 310, p. 91, 2014.

[236] D. Norris, E. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny et L. Scriven, *Advanced Materials*, vol. 16, p. 1393, 2004.

[237] V. Swinerd, A. Collins, N. Skaer, T. Gheysens et S. Mann, *Soft Matter*, vol. 3, p. 1377, 2007.

[238] J. Park, S. Ahn, D. Roh, C. Lee et J. Kim, *ChemSusChem*, vol. 7, p. 1765, 2014.

[239] V. Abramova et A. Sinitskii, *Superlattices and Microstructures*, vol. 45, p. 624, 2009.

[240] H. Benhebal, M. Messaoud Chaib, T. Salmon, J. Geens, A. Leonard, S. Lambert, M. Crine et B. Heinrichs, *Alexandria Engineering Journal*, vol. 52, p. 517, 2013.

[241] M. Okubo et H. Minami, *Colloid and Polymer Science*, vol. 275, p. 992, 1997.

[242] C. Gumus, O. Ozkendir, H. Kavak et Y. Ufuktepe, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 8, p. 299, 2006.

[243] Y. Xu et W. Ching, *Physical Reviews B*, vol. 48, p. 4335, 1993.

[244] M. Wu, Y. Li, Z. Deng et B.-L. Su, *ChemSusChem*, vol. 4, p. 1481, 2011.

[245] N. Hadj Salah, «Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe,» Grenoble, 2012.

[246] P. Wilhelm et D. Stephan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 185, p. 19, 2007.

[247] B. Gunter, «Inorganic Colored Pigments,» chez *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, 2012.

[248] P. Pookmanee, S. Kojinok et S. Phanichphant, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 22, p. 49, 2012.

[249] V. Panchal, D. Errandonea, A. Segura, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, S. Lopez-Moreno et M. Bettinelli, *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 043723, 2011.

[250] A. Zhang et J. Zhang, *Applied Surface Science*, vol. 256, p. 3224, 2010.

[251] M. Long, W. Cai, J. Cai, B. Zhou, X. Chai et Y. Wu, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, p. 20211, 2006.

[252] X.-M. Gao, F. Fu, L.-P. Zhang et W.-H. Li, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 419, p. 80, 2013.

[253] S.-W. Cao, Z. Yin, J. Barber, F. Boey, S. Loo et C. Xue, *Apllied Materials & Interfaces*, vol. 4, p. 418, 2012.

[254] M. Long, W. Cai, J. Cai, B. Zhou, X. Chai et Y. Wu, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, p. 20211, 2006.

[255] P. Pookmanee, S. Kojinok et S. Phanichphant, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 22, p. 49, 2012.

[256] A. Zhang, J. Shang et N. Cui, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 304, p. 28, 2009.

[257] M. L. Q. Wang et L. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 548, p. 70, 2013.

[258] H. Jiang, H. Endo et H. Natori, *Journal European Ceramic Society*, vol. 28, p. 2955, 2008.

[259] K. Bhattacharyya, S. Varma et A. Tyagi, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 112, p. 19102, 2008.

[260] B. Cao, J. Peng et Y. Xu, *Journal of Cluster Sciences*, vol. 24, p. 771, 2013.

[261] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade et J. N. Winn, Photonic crystals: Molding the flow of light, 1ère édition, Singapour: Edition Princeton University press, 1995.

[262] T. Baba, *Nature Nanophotonics*, vol. 2, p. 465, 2008.

[263] D. Blangis et B. Legube, Novatech, Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement – UMR CNRS, Poitiers, 2007.