(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
22 juin 2023 (22.06.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/111007 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 21/06 (2006.01) *C04B 35/14* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *C04B 38/00* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) *C04B 35/626* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C04B 35/632* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *C04B 35/638* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2022/085833

(22) Date de dépôt international :
14 décembre 2022 (14.12.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2113537 15 décembre 2021 (15.12.2021) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3 rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). **UNIVERSITE DE BORDEAUX** [FR/FR] ; 35 Place Pey Berland, 33000 BORDEAUX (FR). **INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX** [FR/FR] ; 1 Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33400 TALENCE (FR). **UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR** [FR/FR] ; AVENUE DE L'UNIVERSITE, 64000 PAU (FR).

(72) Inventeurs : **BACKOV, Rénal** ; 11 Rue des Acacias, 33200 BORDEAUX (FR). **PIGOT, Thierry** ; 98 Rue Gaston IV Le Croisé, 64160 MORLAAS (FR). **LE BECHEC, Mickael** ; 5 Chemin de la Serre, 64230 AUSSEVIELLE (FR). **TOUPANCE, Thierry** ; 25 Rue Lafitte, 33400 TALENCE (FR). **LAYAN, Elodie** ; 12 Impasse Paloumet, 40440 ONDRES (FR). **LY VANG, Isabelle** ; 865 Route de Salignac, 33240 SAINT-ANDRE-DE-CUBZAC (FR).

(74) Mandataire : **IPAZ** ; 16 rue Gaillon, 75002 PARIS (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING A MATERIAL IN THE FORM OF A POROUS SILICA MONOLITH COMPRISING TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES, SAID MATERIAL AND THE APPLICATIONS THEREOF

(54) **Titre :** PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU SOUS LA FORME D'UN MONOLITHE DE SILICE POREUX COMPRENANT DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE TITANE, LEDIT MATÉRIAU ET SES APPLICATIONS

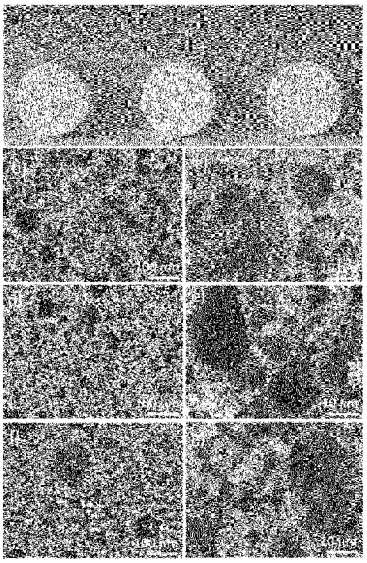

FIG. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for preparing a material in the form of a porous monolith comprising a silica matrix and TiO_2 nanoparticles, to a material in the form of a porous monolith comprising a silica matrix and TiO_2 nanoparticles, to the uses thereof in particular as a photocatalyst or in the field of the photopurification of air, of the purification of enclosed atmospheres and of the photoreduction of CO_2 into fuels, and to a method for the decontamination of a gaseous medium using this material.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé de préparation d'un matériau sous la forme d'un monolithe poreux comprenant une matrice de silice et des nanoparticules de TiO_2, un matériau sous la forme d'un monolithe poreux comprenant une matrice de silice et des nanoparticules de TiO_2, ses utilisations notamment en tant que photocatalyseur ou dans le domaine de la photo-purification de l'air, de la purification d'atmosphères confinées et de la photo-réduction du CO_2 en carburants, ainsi qu'un procédé de décontamination d'un milieu gazeux mettant en œuvre ledit matériau.

WO 2023/111007 A1

[Suite sur la page suivante]

MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Procédé de préparation d'un matériau sous la forme d'un monolithe de silice poreux comprenant des nanoparticules d'oxyde de titane, ledit matériau et ses applications

La présente invention est relative à un procédé de préparation d'un matériau sous la forme d'un monolithe poreux comprenant une matrice de silice et des nanoparticules de TiO_2, à un matériau sous la forme d'un monolithe poreux comprenant une matrice de silice et des nanoparticules de TiO_2, à ses utilisations notamment en tant que photocatalyseur ou dans le domaine de la photo-purification de l'air, de la purification d'atmosphères confinées et de la photo-réduction du CO_2 en carburants, ainsi qu'à un procédé de décontamination d'un milieu gazeux mettant en œuvre ledit matériau.

Les composés organiques volatils (COVs) font partie des principaux polluants atmosphériques. Les COVs se définissent comme tout composé organique, d'origine naturelle ou anthropique qui a la particularité d'avoir un point d'ébullition très bas : par conséquent, il s'évapore ou se sublime facilement depuis sa forme solide ou liquide dans des conditions normales de température et de pression. Plus particulièrement, selon la directive 1999/13/CE du conseil européen, un COV correspond à tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et des bicarbonates inorganiques, et ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K. Cela lui confère l'aptitude de se propager plus ou moins loin de son lieu d'émission, entraînant alors des impacts directs et indirects sur les animaux et la nature. Les COVs décelés dans l'environnement intérieur sont générés principalement par des meubles, produits d'entretien, cosmétiques, peintures, bois, colles, textiles, plastiques, tabac, etc... Beaucoup de COVs sont toxiques, notamment les plus volatils et/ou les plus réactifs. Certains sont par exemple considérés comme engendrant des effets chroniques sur la santé lors d'une exposition sur le long terme tels que le toluène, le benzène, le xylène, qui sont des solvants couramment utilisés dans l'industrie appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Certains alcools (méthanol, propanol), des composés halogénés, ou

encore des aldéhydes (formaldéhyde), sont également décrits comme cancérigènes avérés ou probables et/ou perturbateurs endocriniens chez l'homme. Des cas de cancers issus d'une exposition professionnelle au méthanol et au formaldéhyde sont à présent avérés. Enfin, l'émission de COVs peut contribuer à la formation de nuages de pollution urbaine et de l'ozone, à l'amincissement de la couche d'ozone dans la stratosphère, et à l'effet de serre. Les principaux COVs dans l'air ambiant sont : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'octane, les alcools dont l'isopropanol, le décane, le benzène, et le toluène.

Pour surmonter le risque sanitaire associé à l'émission de COVs, de nombreuses techniques ont été proposées pour réduire, voire supprimer la présence de COVs dans l'air. Les polluants tels que les COVs sont éliminés conventionnellement à l'aide de purificateurs d'air qui emploient des filtres pour enlever des matières particulaires, ou qui utilisent des matériaux adsorbants tels que par exemple du charbon actif granulaire. Ces techniques transfèrent uniquement les contaminants dans une autre phase au lieu de les détruire. Un traitement supplémentaire ou des étapes manuelles sont donc requises. Une alternative aux purificateurs d'air est l'oxydation photocatalytique des COVs en présence de catalyseurs semi-conducteurs tels que TiO_2, ZnO, WO_3, ZnS, et CdS, et d'ultraviolets ou d'une illumination proche-ultraviolet, qui permet d'oxyder les composés organiques en dioxyde de carbone, eau, et acides minéraux. Des poudres de ces catalyseurs ont dans un premier temps été utilisées. Puis, afin d'éviter la propagation de nanoparticules dans l'effluent à traiter ou pour éviter une étape fastidieuse de nanofiltration, de nombreuses études se sont concentrées sur la conception de matériaux photocatalytiques supportés. En particulier, le matériau photocatalytique Quartzel®PCO développé et commercialisé par Saint Gobain Quartz est un feutre de fibres de quartz enchevêtrées (pureté > 99,99%, diamètre 8-12 µm) sur lesquelles est supporté un photocatalyseur à base de TiO_2 synthétisé par méthode sol-gel. Un tel matériau présente les inconvénients d'être cassant, de par notamment le dépôt de particules de TiO_2 sur des fibres, d'avoir une efficacité surfacique

uniquement, et d'induire un risque de perte de TiO_2 particulaire. Par ailleurs, un tel matériau est difficilement miniaturisable.

D'autres matériaux à base de TiO_2 ont été proposés dans la demande de brevet FR2975309, tels qu'un monolithe macrocellulaire autosupporté composé d'un matériau comprenant une matrice d'oxyde de titane comprenant au moins 80 % en masse de dioxyde de titane sous forme anatase, et au plus 20 % en masse de dioxyde de titane sous forme rutile, ledit monolithe étant exempt de micropores et comprenant des macropores ayant une dimension moyenne dA de 100 nm à 3 µm et des mésopores interparticulaires ayant une dimension moyenne dE de 2 à 20 nm, lesdits pores étant interconnectés. Le procédé de préparation du monolithe met en œuvre un précurseur d'oxyde de titane $Ti(OiPr_4)$, et la préparation d'une émulsion huile dans eau. Le monolithe est utilisé dans la décontamination d'un milieu gazeux susceptible de contenir un ou plusieurs composés organiques volatils. Cependant, ledit monolithe présente de faibles niveaux d'adsorption des COVs. Par ailleurs, lorsque le précurseur d'oxyde de titane est remplacé par un mélange d'un précurseur d'oxyde de titane et d'un précurseur d'oxyde de silicium (TEOS), le monolithe obtenu ne présente plus d'activité photocatalytique. Enfin, les monolithes de FR2975309 n'ont pas ou peu de tenue mécanique.

Par conséquent, il existe un besoin en catalyseurs ayant des performances photocatalytiques améliorées et capables de réduire, voire d'éliminer les COVs de l'air ambiant. Il existe également un besoin en un procédé de fabrication d'un photocatalyseur qui soit industrialisable, simple et économique.

Ainsi, le but de la présente invention est de pallier les inconvénients de l'art antérieur précité et de fournir un catalyseur ayant des propriétés photocatalytiques améliorées pour la purification de l'air, et qui peut être facilement manipulé et éliminé après usage. Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'un photocatalyseur qui soit simple, économique, et industrialisable.

Le but de l'invention est atteint par le procédé de préparation d'un matériau sous la forme d'un monolithe poreux qui va être décrit ci-après.

La présente invention a ainsi pour premier objet un procédé de préparation d'un matériau sous la forme d'un monolithe poreux comprenant une matrice d'oxyde de silicium, et des nanoparticules de TiO_2, ledit procédé comprenant :
i) une étape de préparation d'une phase aqueuse acide comprenant au moins un tensioactif cationique et des nanoparticules de TiO_2,

ii) une étape d'ajout d'un précurseur de silice à la phase aqueuse acide de l'étape i),

iii) une étape d'ajout d'une phase huileuse à la phase aqueuse acide de l'étape ii) pour former une émulsion,

iv) une étape de polycondensation,

v) une étape d'élimination de la phase huileuse, et

vi) une étape de calcination.

Grâce au procédé de l'invention, et en particulier grâce à l'utilisation de nanoparticules de TiO_2 en association avec la polycondensation du précurseur de silice, on obtient en peu d'étapes et de manière simple un monolithe poreux à porosité multi-échelle comprenant une matrice de silice et des nanoparticules de TiO_2. Le procédé permet de garantir la conservation de l'activité photocatalytique native des nanoparticules de TiO_2 initiales qui sont mises en œuvre dans l'étape i). Par ailleurs, il permet de s'affranchir de l'utilisation de précurseurs de TiO_2 tels que par exemple $Ti(OiPr_4)$ qui sont difficiles à éliminer en fin de synthèse et ne sont donc pas appropriés pour un industrialisation du procédé. Enfin, le procédé permet d'obtenir un matériau poreux présentant des performances améliorées en tant que photocatalyseur, comprenant une répartition en volume des nanoparticules de TiO_2, évitant ainsi une perte de TiO_2 particulaire et rendant envisageable une miniaturisation des purificateurs d'air.

Au sens de la présente invention, on entend par monolithe un objet solide dont la plus petite dimension est d'au moins 1 mm. Les monolithes sont faciles à mettre en forme (colonnes, films, billes) du fait de l'absence de pulvérulence.

Dans le matériau obtenu selon le procédé de l'invention, la matrice d'oxyde de silicium est une matrice continue.

Au sens de la présente invention, on entend par nanoparticules de TiO_2, des particules ayant une taille inférieure ou égale à 500 nm environ, de préférence inférieure ou égale à 200 nm, et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 100 nm.

Les nanoparticules de TiO_2 ont de préférence au moins une taille supérieure à 1 nm, et de préférence supérieure à 3 nm.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, les nanoparticules de TiO_2 présentent une taille allant de 5 à 40 nm environ.

La taille des nanoparticules de TiO_2 peut être déterminée par des méthodes bien connues de l'homme du métier, et en particulier par MET (microscopie électronique à transmission).

Les nanoparticules de TiO_2 sont de préférence monodisperses. En d'autres termes, leur taille présente un écart type (largeur de la distribution de tailles autour de la moyenne) allant de 3 à 15 nanomètres.

Etape i)

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, le tensioactif cationique est choisi parmi les ammoniums quaternaires ayant au moins 8 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples le bromure de tetradécyltriméthylammonium (TTAB), le bromure de dodécyltriméthylammonium, et le bromure de cétyl-triméthylammonium.

Le tensioactif cationique représente de préférence au moins 15% en masse environ, et de façon particulièrement préférée de 20 à 35 % en masse environ, par rapport à la masse totale de phase aqueuse acide de l'étape i).

Une telle concentration massique permet d'obtenir un milieu réactionnel initial visqueux et de favoriser la formation d'une émulsion stable lors des étapes ultérieures.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, les nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) sont des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) cristallin, en particulier sous plusieurs formes cristallines.

Le dioxyde de titane (TiO_2) des nanoparticules de l'étape i) comprend de préférence au moins 60 % en masse environ de dioxyde de titane sous forme anatase, et de façon particulièrement préférée au moins 80% en masse environ de dioxyde de titane sous forme anatase, par rapport à la masse totale de dioxyde de titane. Cela permet ainsi d'améliorer les performances photocatalytiques du matériau obtenu.

Le dioxyde de titane (TiO_2) des nanoparticules de l'étape i) comprend de préférence au plus 40 % en masse environ de dioxyde de titane sous forme rutile, et de façon particulièrement préférée au plus 20% en masse environ de dioxyde de titane sous forme rutile, par rapport à la masse totale de dioxyde de titane. Cela permet ainsi d'améliorer les performances photocatalytiques du matériau obtenu.

Les nanoparticules de TiO_2 représentent de préférence au moins 0,5 % en masse environ, et de façon particulièrement préférée de 0,8 à 8,0 % en masse environ, par rapport à la masse totale de phase aqueuse acide de l'étape i). Une telle concentration massique minimale permet de garantir une activité photocatalytique suffisante. Par ailleurs, une telle concentration massique maximale permet de limiter la viscosité de la phase aqueuse acide et de garantir une bonne dispersion des nanoparticules de TiO_2 sans risque de séparations de phases et/ou de perte du caractère monolithique du matériau final.

La phase aqueuse de l'étape i) est une phase aqueuse acide. Son pH est en particulier inférieur au point isoélectrique de la silice, i.e. inférieur à 2,1, et va de préférence de 0,05 (acidité de Hammet) à 1.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, l'étape i) est réalisée selon les sous-étapes suivantes :

i-1) une sous-étape de préparation d'une phase aqueuse comprenant de l'eau et le tensioactif cationique,

i-2) une sous-étape d'ajout des nanoparticules de TiO_2 dans la phase aqueuse, et

i-3) une sous-étape d'acidification de la phase aqueuse.

Le tensioactif cationique représente de préférence au moins 10% en masse environ, et de façon particulièrement préférée de 20 à 45 % en masse environ, par rapport à la masse totale d'eau.

Les nanoparticules de TiO_2 représentent de préférence au moins 0,5% en masse environ, et de façon particulièrement préférée de 1 à 10% en masse environ, par rapport à la masse totale de phase aqueuse.

La sous-étape i-3) est effectuée par ajout d'une solution d'acide fort telle qu'une solution d'acide chlorhydrique à 37% en masse environ, dans la phase aqueuse de la sous-étape i-2).

L'étape i) [respectivement les sous-étapes i-1), i-2) et i-3)] sont généralement effectuées à température ambiante (i.e. 18-25°C).

Etape ii)

L'étape ii) permet d'ajouter un précurseur de silice à la phase aqueuse acide de l'étape i).

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, le précurseur de silice est un alkoxyde de silicium.

On peut citer à titre d'exemple le tétraéthoxy-orthosilicate (TEOS), le (3-mercaptopropyl)triméthoxyxilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane, le N-(3-triméthoxysilylpropyl)pyrrole, le 3-(2,4-dinitrophénylamino)propyltriéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane, le phényltriéthoxysilane et le méthyltriéthoxysilane. Le TEOS est particulièrement avantageux.

Les solutions de silicate de sodium peuvent également être envisagées comme précurseur de silice.

Le précurseur de silice représente de préférence au moins 5% en masse environ, et de façon particulièrement préférée de 10 à 30% en masse environ, par rapport à la masse totale de la phase aqueuse acide. Cette concentration massique permet d'obtenir une minéralisation totale du matériau et une bonne tenue mécanique.

L'étape ii) est de préférence effectuée à température ambiante (i.e. 18-25°C).

L'étape ii) est de préférence conduite sous agitation, par exemple pendant une durée de 5 à 20 min environ. Cela permet ainsi de favoriser l'hydrolyse du précurseur de silice, ainsi que l'évaporation au moins partielle des solvants issus du précurseur de silice.

Etape iii)

L'étape iii) est une étape d'émulsification d'une phase huileuse dans la phase aqueuse acide de l'étape ii).

À l'issue de l'étape iii), on obtient ainsi une émulsion huile-dans-eau.

Dans le procédé de l'invention, l'émulsion formée est une émulsion traditionnelle en ce qu'elle est stabilisée par la présence du tensioactif cationique. En d'autres termes, l'émulsion formée est différente d'une émulsion de Pickering qui est connue pour être stabilisée par des particules solides. Les nanoparticules d'oxyde de titane ne sont pas uniquement présentes à l'interface huile-eau mais également au cœur du milieu continu. Par conséquent, le procédé conduit à un matériau comprenant des nanoparticules d'oxyde de titane réparties de manière aléatoire en cœur des murs et pas uniquement à l'interface murs-air.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, la phase huileuse comprend un ou plusieurs composés choisis parmi les alcanes linéaires et ramifiés ayant au moins 9 atomes de carbone. De manière encore plus avantageuse, les alcanes linéaires comprennent entre 10 et 12 atomes de carbone. À titre d'exemple, on peut citer le décane ou le dodécane.

Selon un mode de réalisation, la phase huileuse représente de 50 à 80% en volume environ, par rapport au volume total de l'émulsion [i.e. phase huileuse + phase aqueuse acide de l'étape ii)]. Cette étape d'émulsification est primordiale pour obtenir un réseau macroporeux au sein du matériau.

Conformément à l'invention, la fraction volumique phase huileuse/phase aqueuse acide de l'étape ii) permet de contrôler la taille des macropores. Une augmentation de ladite fraction volumique entraîne une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel, et par conséquent du cisaillement lors de l'agitation. Les gouttelettes dans l'émulsion deviennent plus petites et développent ainsi plus de surface à recouvrir par minéralisation. Ainsi, à

concentration en précurseur de silice constante, l'augmentation de surface spécifique à recouvrir en augmentant la fraction volumique en huile, induira des minéralisations seulement partielles des bords de Plateau, pouvant engendrer une perte de l'aspect monolithique. Ainsi, pour une fraction–volumique phase huileuse/phase aqueuse supérieure à 0,78, la résistance mécanique pourrait être insuffisante pour obtenir un monolithe autosupporté et le produit final peut alors être sous forme de poudre. Ainsi, le rapport volumique phase huileuse/phase aqueuse est de préférence inférieur à 0,78, et avantageusement va de 0,6 et 0,7.

L'étape iii) est de préférence effectuée en ajoutant à la phase aqueuse acide de l'étape ii) sous agitation continue, la phase huileuse au goutte à goutte.

Etape iv)

Lors de l'étape iv) de polycondensation, seul le précurseur de silice s'hydrolyse et polycondense. En d'autres termes, les nanoparticules d'oxyde de titane restent intactes et le titane ne co-condense pas avec le silicium (le titane est spectateur de la polycondensation silicique).

L'étape iv) est de préférence réalisée à température ambiante (i.e. 18-25°C).

L'étape iv) peut durer de 1 à 15 jours, et de préférence de 4 à 10 jours.

À l'issue de l'étape iv), on obtient un matériau solide (émulsion solidifiée).

Le procédé peut comprendre en outre entre l'étape iii) et l'étape iv) une étape iii') au cours de laquelle on coule l'émulsion de l'étape iii) dans un ou plusieurs récipients, et les récipients sont fermés, notamment afin de favoriser l'étape suivante iv) (prise en masse).

Etape v)

L'étape d'élimination v) permet d'éliminer les résidus organiques provenant de la phase huileuse qui se trouvent essentiellement dans les macropores.

L'étape d'élimination de la phase huileuse est en particulier effectuée par lavage du solide obtenu à l'étape iv) avec un solvant organique.

Le solvant organique peut être du tétrahydrofurane éventuellement en mélange avec de l'acétone (e.g. >90% en volume de THF), ou du dichlorométhane, et de préférence du dichlorométhane.

Le lavage peut durer de 10 à 15 heures, et avantageusement 12 heures.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le lavage avec un solvant organique est effectué en plaçant le solide obtenu dans un ou plusieurs récipients contenant le solvant organique, ledit récipient étant lui-même enfermé à l'abri de toute humidité, de préférence dans un dessiccateur.

L'étape d'élimination v) comprend de préférence l'étape de lavage précitée, suivie d'une étape de séchage, par exemple pendant une durée de 1 à 20 jours. Cela permet ainsi d'éviter une évaporation trop rapide du solvant organique. Une évaporation trop rapide du solvant organique peut altérer les propriétés mécaniques du matériau car les forces de capillarité induisent des fractures statistiques et incontrôlées des monolithes en cours de séchage.

Au cours de cette étape de séchage, l'excès de solvant organique est extrait des récipients. Pour ce faire, les matériaux lavés sont de préférence placés dans un dessiccateur pendant une durée allant de 1 jour à 1 semaine. Le couvercle du dessiccateur peut alors être remplacé par un matériau laissant passer le (ou favorisant l'extraction du) solvant organique tel que du papier.

L'étape de séchage peut comprendre en outre une étape de séchage supplémentaire au cours de laquelle les matériaux sont retirés du dessiccateur et sont laissés sécher à l'air par exemple sous hotte sans précautions particulières, de préférence pendant une durée de 1 à 5 jours.

L'étape v) favorise la répartition homogène des nanoparticules de TiO_2 au sein de la matrice silicique.

L'étape v) est de préférence effectuée à température ambiante (i.e. 18-25°C).

Le procédé peut comprendre en outre entre l'étape iv) de polycondensation et l'étape v) d'élimination de la phase huileuse, une étape iv') au cours de laquelle le matériau solide issu de l'étape iv) est démoulé desdits récipients.

Etape vi)

L'étape vi) est une étape de calcination.

L'étape vi) permet de calciner les phases micellaires (tensioactif cationique) en créant une mésoporosité, et de fritter la céramique. La mésoporosité est par conséquent obtenue grâce à la présence du tensioactif cationique dans l'émulsion de l'étape iii).

L'étape vi) comprend de préférence :

- une première sous-étape vi-1) de calcination comprenant le chauffage d'une température initiale T_i à une température T_{c1} allant de 160 à 200 °C, avantageusement de 180 °C, avec une vitesse de chauffe allant de 0,5 à 3 °C/min, avantageusement égale à 2°C/min, puis le maintien de la température T_{c1} pendant 3 à 10 heures, avantageusement pendant 6 heures, et

- une seconde sous-étape vi-2) de calcination comprenant le chauffage de la température T_{c1} à une température T_{c2} allant de 600 à 800 °C, avantageusement de 700 °C, avec une vitesse de chauffe allant de 0,5 à 2 °C/min, avantageusement égale à 1°C/min, puis le maintien de la température T_{c2} pendant 3 à 10 heures, avantageusement pendant 6 heures.

Les sous-étapes vi-1) et vi-2) sont de préférence opérées sous air, par exemple avec une première rampe de montée en température de 25°C à 180°C (à 2°C par minute), en restant à 180°C pendant 6 heures. Ensuite, par exemple une seconde rampe de montée en température à 1°C/mn est appliquée de 180°C à 700°C et les matériaux sont maintenus à 700°C pendant 6 heures.

La descente en température de la température T_{c2} à la température ambiante est non contrôlée et induite par l'inertie thermique inhérente du four. Cette étape vi) permet d'éliminer les résidus organiques provenant du tensioactif cationique qui se trouvent essentiellement dans les mésopores.

À l'issue du procédé de l'invention, on obtient un matériau sous la forme d'un monolithe poreux, autosupporté, à porosité multi-échelle, comprenant ainsi des macropores, des mésopores, et des micropores, lesdits pores étant interconnectés.

Le procédé de l'invention, et notamment l'utilisation de nanoparticules de TiO_2, permet de s'affranchir de l'utilisation de précurseurs de dioxyde de titane, et d'éviter ainsi le contrôle des cinétiques de polycondensation de TiO_2 et SiO_2. Cela permet également de favoriser la formation d'un monolithe autosupporté.

Le matériau obtenu selon le procédé conforme au premier objet de l'invention peut être tel que défini dans le deuxième objet de l'invention décrit ci-après.

L'invention a pour deuxième objet un matériau sous la forme d'un monolithe poreux autosupporté, caractérisé en ce qu'il comprend une matrice d'oxyde de silicium, et des nanoparticules de TiO_2, et en ce que :

- ledit matériau comprend des macropores, des mésopores, des micropores, et des parois formant un réseau poreux interconnecté, et

- les nanoparticules de TiO_2 sont réparties de manière statistique à la fois en surface des macropores, et en surface et dans le volume desdites parois (bords de Plateau).

Les nanoparticules de dioxyde de titane sont réparties ou dispersées de manière statistique à l'échelle macroscopique. En particulier, les nanoparticules de TiO_2 se trouvent à la surface des macropores ainsi qu'à la surface et dans le volume des parois (bords de Plateau) formant le réseau poreux interconnecté. Le matériau de l'invention présente des propriétés photocatalytiques améliorées ainsi qu'une bonne tenue mécanique.

Le monolithe de l'invention est un monolithe autosupporté. En d'autres termes, il présente une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être utilisé tel quel, i.e. sans support.

Dans le matériau de l'invention, la matrice d'oxyde de silicium est une matrice continue.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, ledit matériau comprend de 5% à 30% en masse environ de TiO_2, et de préférence de 7% à 25% en masse environ de TiO_2, par rapport à la masse totale de matériau (i.e. SiO_2 + TiO_2).

Le dioxyde de titane (TiO_2) des nanoparticules du matériau de l'invention comprend de préférence au moins 60 % en masse environ de dioxyde de titane sous forme anatase, et de façon particulièrement préférée au moins 80% en masse environ de dioxyde de titane sous forme anatase, par rapport à la masse totale de dioxyde de titane. Cela permet ainsi d'améliorer les performances photocatalytiques du matériau obtenu.

Le dioxyde de titane (TiO_2) des nanoparticules du matériau de l'invention comprend de préférence au plus 40 % en masse environ de dioxyde de titane sous forme rutile, et de façon particulièrement préférée au plus 20% en masse environ de dioxyde de titane sous forme rutile, par rapport à la masse totale de dioxyde de titane.

Ledit matériau est de préférence constitué d'une matrice d'oxyde de silicium, et des nanoparticules de TiO_2

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le matériau possède un rapport molaire Ti/Si allant de 0,08 à 0,8) environ, et de façon particulièrement préférée de 0,09 à 0,65 environ.

Ce rapport molaire peut être déterminé par analyse élémentaire ICP (technique analytique à plasma à couplage inductif).

Conformément à l'invention, le matériau est un monolithe poreux à porosité à multi-échelle, i.e. comprenant des macropores (celles-ci provenant de la phase huileuse et de l'élimination de celle-ci), des mésopores (celles-ci provenant des systèmes micellaires ou lyotropes), et des micropores (celles-ci provenant de la répartition statistique des tétraèdres SiO_4 dans l'espace géométrique), lesdits pores étant interconnectés.

Les macropores (taille supérieure à 50 nm) peuvent être identifiés par microscopie électronique à balayage (MET) et leurs fenêtres de jonctions quantifiées par des mesures d'intrusion mercure. La mise en œuvre de la technique d'intrusion de mercure montre la bonne tenue mécanique des matériaux obtenus, qui résistent aux pressions de mercure auxquelles ils sont soumis lors des mesures.

La mésoporosité (taille allant de 2 à 50 nm) peut être identifiée par microscopie électronique à transmission (MET). La texture vermiculaire de la mésoporosité peut être identifiée par diffraction des RX aux petits angles, cette technique servant également à quantifier la distance de pore à pore (ou mur à mur). La mésoporosité et la microporosité peuvent être quantifiées et ségrégées par une technique d'adsorption-désorption d'azote dont le dépouillement se fait par la méthode de calcul BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller ou méthode BET) globalisant mésoporosité et microporosité (S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 1938, 60, 2, 309-319) ; et par la méthode de calcul B.J.H (Barrett, Joyner et Halenda, Journal of the American Chemical Society, 1951, 73, 373-380), selon laquelle la ségrégation entre microporosité et mésoporosité devient effective, la méthode BJH ne considérant que les pores supérieurs à 1,5 angströms.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, le matériau comprend des macropores ayant une dimension moyenne dA de 4 à 100 µm environ, des mésopores ayant une dimension moyenne dE de 30 à 60 Å environ, et des micropores ayant une dimension moyenne dI inférieure à 20 Å environ, lesdits pores étant interconnectés.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, le matériau présente une surface spécifique allant de 500 à 1200 m^2/g, de préférence allant de 550 à 1100 m^2/g environ, et de façon particulièrement préférée allant de 600 à 1040 m^2/g environ. Cela permet ainsi de garantir une certaine mésoporosité et de favoriser un temps de rétention suffisant du gaz à décontaminer au sein du matériau lors de la photocatalyse.

Dans la présente invention, la surface spécifique est déterminée par des méthodes bien connues de l'homme du métier, et en particulier par la méthode BET, de préférence en utilisant du diazote comme gaz.

Le matériau présente de préférence une densité de squelette d'au moins 1 g/cm^3 environ, de façon particulièrement préférée allant de 1,5 à 4,0 g/cm^3 environ, et de façon plus particulièrement préférée allant de 2,0 à 3,5 g/cm^3 environ.

Cela permet ainsi de favoriser la propagation des photons au sein du matériau et ainsi ses propriétés photoniques lors de la catalyse.

Dans la présente invention, la densité du squelette est déterminée par des méthodes bien connues de l'homme du métier, et en particulier par pycnométrie à l'hélium, par exemple à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale Micromeritics AccuPy 1330.

Le matériau présente de préférence une densité apparente d'au moins 0,06 g/cm^3 environ, de façon particulièrement préférée allant de 0,07 à 0,20 g/cm^3 environ, et de façon plus particulièrement préférée allant de 0,07 à 0,15 g/cm^3 environ. Cela permet ainsi de garantir une certaine macroporosité et de limiter la perte de charge lors de la catalyse.

Dans la présente invention, la densité apparente est déterminée par des méthodes bien connues de l'homme du métier, et en particulier par mesures d'intrusion de mercure à température ambiante, par exemple à l'aide d'un appareil commercialisé sous la dénomination Micromeritics Autopore IV.

Le matériau présente de préférence une porosité d'au moins 80%, de façon particulièrement préférée allant de 85 à 98% environ, et de façon plus particulièrement préférée allant de 90 à 98% environ.

Le matériau conforme au deuxième objet de l'invention peut être avantageusement obtenu selon un procédé tel que défini dans le premier objet de l'invention.

L'invention a pour troisième objet l'utilisation d'un matériau tel que défini dans le deuxième objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon un procédé tel que défini dans le premier objet de l'invention, en tant que photocatalyseur.

Selon un mode de réalisation avantageux, le matériau est utilisé pour catalyser la dégradation de composés organiques volatils en milieu gazeux sous l'influence d'une irradiation UV.

L'invention a pour quatrième objet l'utilisation d'un matériau tel que défini dans le deuxième objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon un procédé tel que défini dans le premier objet de l'invention, dans le domaine de la photo-purification

de l'air, de la purification d'atmosphères confinées, ou de la photo-réduction du CO_2 en carburants.

Parmi les composés organiques volatils dégradables par le matériau de l'invention, on peut citer les hydrocarbures halogénés, les hydrocarbures aromatiques, les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aldéhydes, et les cétones, en particulier l'acétone, les alcanes légers, le benzène, le toluène, le xylène, les alcools, et les aldéhydes, et préférentiellement l'acétone, le benzène, le xylène, et toluène.

L'invention a pour cinquième objet un procédé de décontamination d'un milieu gazeux contenant un ou plusieurs composés organiques volatils, ledit procédé étant caractérisé en ce que la décontamination est réalisée par passage dudit milieu gazeux au travers d'un matériau tel que défini dans le deuxième objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon un procédé tel que défini dans le premier objet de l'invention, sous irradiation lumineuse.

Selon ce procédé, la photocatalyse des COVs est réalisée de façon instantanée dans tout le volume du matériau conforme à l'invention et non uniquement en surface comme dans les matériaux de l'art antérieur. Les rendements photocatalytiques sont ainsi augmentés. Par ailleurs, la dégradation des COVs est observée instantanément après l'irradiation UV, sans phase de latence, et est stable dans le temps. Le procédé de décontamination permet d'une part la captation des impuretés contenues dans les effluents à traiter et d'autre part leur dégradation.

Selon une forme de réalisation particulière du procédé de l'invention, le passage du milieu gazeux est réalisé en flux continu.

L'irradiation lumineuse peut être effectuée avec au moins une source d'irradiation produisant au moins une longueur d'onde allant de 250 à 800 nm environ.

À l'issue du procédé de l'invention, les COVs sont convertis au moins en partie en dioxyde de carbone (CO_2).

Les composés organiques volatils sont tels que définis dans le quatrième objet de l'invention.

Le procédé peut être mis en œuvre dans un réacteur en lit fixe.

Ledit matériau est préférentiellement fixé au sein du réacteur, et le milieu gazeux contenant un ou plusieurs composés organiques volatils est envoyé à travers le matériau photocatalytique.

Lors du procédé, le milieu gazeux peut être choisi parmi N_2, O_2, ou l'air.

Le procédé est généralement mis en œuvre à une température allant de 20 à 60°C environ, et préférentiellement de 25 à 40°C environ.

Le procédé est généralement mis en œuvre à une pression allant de 0,05 à 1,5 MPa environ, et préférentiellement de 0,1 à 0,2 MPa environ.

La présente invention est illustrée par les exemples de réalisation suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Brève description des dessins

L'invention est illustrée par les figures 1 à 5 et les exemples qui suivent.

La figure 1 représente des images de monolithes obtenus selon le procédé de l'invention avec de gauche à droite : Monolithe SiO_2-0,3TiO_2 ; Monolithe SiO_2-0,8TiO_2 ; et Monolithe SiO_2-1,2TiO_2 (figure a) ; et des images de microscopie électronique à balayage (MEB) montrant la macroporosité interconnectée pour le Monolithe SiO_2-0,3TiO_2 (figures b et c) ; le Monolithe SiO_2-0,8TiO_2 (figures d et e) ; et le Monolithe SiO_2-1,2TiO_2 (figures f et g).

La figure 2 représente l'intrusion différentielle (exprimée en ml/g) est fonction de la distribution de la taille des fenêtres de jonctions inter-pores (exprimé en µm) pour les monolithes : Monolithe SiO_2-0,3TiO_2 ; Monolithe SiO_2-0,8TiO_2 ; et Monolithe SiO_2-1,2TiO_2.

La figure 3 représente des isothermes de sorption-désorption d'azote (N_2) en fonction de la pression relative P/P_0 pour les monolithes de l'invention : Monolithe SiO_2-0,3TiO_2 ; Monolithe SiO_2-0,8TiO_2 ; et Monolithe SiO_2-1,2TiO_2, et à titre comparatif pour un monolithe non conforme à l'invention Si(HIPE).

La figure 4 représente les diagrammes obtenus par diffusion de RX aux grands angles sur divers matériaux : nanoparticules de TiO_2 (Degussa P25) utilisées

dans le procédé de l'invention chauffées à 700°C (figure a) ; nanoparticules de TiO_2 (Degussa P25) utilisées dans le procédé de l'invention non traitées (figure b) ; Monolithe SiO_2-0,3TiO_2 (figure c) ; Monolithe SiO_2-0,8TiO_2 (figure d) ; et Monolithe SiO_2-1,2TiO_2 (figure e).

La figure 5 représente la concentration en acétone (ronds pleins) et en dioxyde de carbone (losanges vides) en fonction du temps lors des phases d'irradiation et d'obscurité.

Exemples

Les matières premières utilisées dans les exemples sont listées ci-après :

- Dodécane, pureté ≥ 99%, Sigma-Aldrich,
- Acide chlorhydrique (HCl), 37% en masse, Sigma-Aldrich,
- Tétraéthylorthosilicate (TEOS), pureté ≥ 99%, Sigma-Aldrich,
- Nanoparticules de TiO_2, Degussa P25, Sigma-Aldrich (85% en masse de TiO_2 sous forme anatase et 15% en masse de TiO_2 sous forme rutile, taille des nanoparticules 20 nm en moyenne),
- Bromure de tétradécyltriméthyl ammonium (TTAB), Alfa Aesar,
- Dichlorométhane, ACS-Réactif RPE, Carlo Erba,
- Eau déionisée, obtenue en utilisant un système de purification de l'eau de type Milli-Q.

Sauf indications contraires, tous les matériaux ont été utilisés tels que reçus des fabricants.

Description des modes de réalisation

Exemple 1 de procédé conforme à l'invention

Dans cet exemple 1, on a préparé trois monolithes selon le procédé de l'invention.

Une phase aqueuse comprenant de l'eau déionisée et du TTAB (bromure de tétradécyltriméthyl ammonium) à 35 % en masse par rapport à la masse totale de la phase aqueuse a été préparée. À 16 g de cette phase aqueuse sous

agitation magnétique, sont ajoutées les quantités idoines de nanoparticules de TiO_2 (voir tableau 1 ci-après), pour former une dispersion qui est maintenue sous agitation pendant 1 heure, puis placée dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes afin d'obtenir une dispersion homogène.

La dispersion homogène résultante est ensuite acidifiée en ajoutant 5 g d'HCl à 37% massique (~ 12M) pour obtenir un pH de 0,05 environ.

5 g de précurseur de silice (TEOS tétraéthylorthosilicate) sont ensuite introduits dans la phase aqueuse acide et la phase aqueuse acide résultante est agitée pendant 10 minutes pour permettre l'hydrolyse du TEOS (en devenant $Si(OH)_4$), et l'évaporation partielle de l'éthanol.

37 g de dodécane en tant que phase huileuse sont ajoutés goutte à goutte sous agitation pour l'émulsification (émulsion directe huile dans eau). L'émulsion résultante est alors coulée dans des petits tubes à hémolyse où siège la prise en masse (polycondensation du réseau silique : les $Si(OH)_4$ polycondensent pour donner SiO_2 et former la matrice continue d'oxyde de silicium, procédé sol-gel). Les tubes sont alors fermés et placés dans des béchers en polypropylène avec un fond d'eau (pour éviter un séchage éventuel du réseau silicique pendant la polycondensation, ces béchers sont couverts de parafilm). La maturation/vieillissement associé à la polycondensation a lieu pendant une semaine à 25°C.

Ensuite, les monolithes sont démoulés, lavés avec du dichlorométhane pendant 12 heures en plaçant les monolithes dans des béchers contenant du dichlorométhane (CH_2Cl_2), et en enfermant ces béchers dans des dessiccateurs pendant 12 heures. Ensuite, l'excès de solvant est extrait des béchers et les monolithes sont replacés dans les dessiccateurs pour un séchage lent allant de 3 jours à une semaine. Ensuite ils sont retirés du dessiccateur et sont laissés sécher à l'air sous hotte sans précautions particulières pendant 3 jours.

Dans une dernière étape, un traitement thermique est appliqué pour fritter le réseau silicique et calciner le TTAB utilisé pour former un réseau mésoporeux. Le traitement thermique est opéré sous air à pression atmosphérique, avec une première rampe de montée en température de 25°C à 180°C (à 2°C par

minute), en restant à 180°C pendant 6 heures. Ensuite une seconde rampe de montée en température à 1°C par minute est appliquée de 180°C à 700°C ; les matériaux sont maintenus à 700°C pendant 6 heures. La descente en température à la température ambiante est non contrôlée, induite par l'inertie thermique inhérente du four. Les monolithes sont ensuite retirés du four et analysés.

Le tableau 1 illustré ci-dessous indique les monolithes obtenus selon le procédé décrit ci-dessus. Pour des commodités d'écriture, les monolithes sont représentés par la formule Monolithe SiO_2-nTiO_2 avec n représentant la masse de nanoparticules de TiO_2 introduite dans la phase aqueuse comprenant de l'eau et TTAB lors de l'étape i). Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'air en utilisant un appareil vendu sous la dénomination commerciale TGA 5500 Discovery TA avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Des analyses élémentaires par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (PCI) ont également été effectuées en utilisant les appareils suivants : ICP AES iCAP 6500 DUO et ICP AES iCAP 7400 Radia. Grâce aux analyses thermogravimétriques et élémentaires, les teneurs massiques et molaires en titane ont pu être déterminées et sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous.

Dénominations des Matériaux finaux	Masse (en g) initiale de nanoparticules de TiO_2 dans l'étape i)	% en masse de Ti, par rapport à la masse totale de monolithe	Rapport molaire TiO_2/SiO_2 dans le monolithe
Monolithe SiO_2-0,3TiO_2	0,3	8,31	0,10
Monolithe SiO_2-0,8TiO_2	0,8	18,82	0,26
Monolithe SiO_2-1,2TiO_2	1,2	24,06	0,39

TABLEAU 1

Caractérisation des monolithes conformes à l'invention à l'échelle macroscopique

La macroporosité est caractérisée de manière qualitative par une technique de microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope électronique à balayage vendu sous la référence TM-1000 par la société HITACHI,

fonctionnant à 15 kV. Les échantillons sont cassés, placés sur un support d'aluminium revêtu d'une peinture d'argent, puis revêtus d'or/palladium par pulvérisation avant leur caractérisation.

La macroporosité est également quantifiée par des mesures d'intrusion de mercure à température ambiante, à l'aide d'un appareil commercialisé sous la dénomination Micromeritics Autopore IV, pour atteindre les caractéristiques des cellules macroscopiques composant le squelette du monolithe.

La figure 1 a) à g) illustre la macroporosité interconnectée telle qu'elle est révélée par la microscopie électronique à balaye (MEB) et qui est induite par l'effet d'empreinte des gouttelettes de phase huileuse. En conséquence, les macropores correspondent exclusivement à l'emplacement initial des gouttes d'huile. Les images MEB montrent l'agrégation de sphères creuses caractéristiques des monolithes à base de silice uniquement dénommés « Si(HIPE) » tels que décrits dans Carn *et al.*, *J. mater. Chem.*, **2004**, 14, 1370-1376. La morphologie des sphères creuses est de moins en moins prononcée lorsque l'on augmente la teneur en TiO_2 du monolithe. On observe alors une certaine diminution du diamètre des sphères creuses.

Pour compléter l'étude macroscopique par MEB, des mesures de porosité macroscopique par intrusion de mercure sont réalisées à température ambiante sur les monolithes : Monolithe SiO_2-0,3TiO_2 (figure 2 : courbe avec les carrés pleins) ; Monolithe SiO_2-0,8TiO_2 (figure 2 : courbe avec les ronds pleins) ; et Monolithe SiO_2-1,2TiO_2 (figure 2 : courbe avec les triangles pleins).

Sur cette figure 2, l'intrusion différentielle (exprimée en ml/g) est fonction de la distribution de la taille des pores (exprimé en µm). Les pores sont des espaces vides interconnectés. La structure poreuse peut être considérée comme formée de deux portions principales : des cellules ou chambres poreuses reliées par des étroites canalisations appelées les gorges des pores ou canalicules. La distribution de la taille des pores de la figure 2 correspond aux vides qui modulent et restreignent l'infiltration de mercure, et par conséquent à la distribution de taille de la gorge des pores. Comme dans le cas des monolithes Si(HIPE), ces gorges sont polydisperses en tailles allant de 1,5 à 10 µm, avec

une certaine tendance à exprimer un caractère bimodal. Le nombre de gorges et leurs tailles ont tendance à diminuer quand la teneur en TiO_2 augmente.

L'intrusion au mercure permet également de déterminer la densité apparente des monolithes (en g/cm^3).

Des mesures de la densité du squelette des monolithes (voir tableau 2 ci-après) sont également effectuées par pycnométrie à l'hélium à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale Micromeritics AccuPy 1330. Les échantillons sont dégazés sous vide à 130°C pendant 12 heures avant d'effectuer les mesures.

La porosité (en %) peut alors être obtenue à l'aide des résultats de densité du squelette et de densité apparente selon l'équation suivante % porosité = [1-(densité apparente/densité du squelette)]*100 (voir tableau 2 ci-après).

Caractérisation des monolithes conformes à l'invention à l'échelle mésoscopique

Des mesures de sorption de gaz des monolithes de l'invention, et à titre comparatif du monolithe Si(HIPE), sont effectués à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale Micromeritics 3Flex Surface Characterization Analyzer par la société Micromeritics Instrument Corp. Avant la caractérisation, les échantillons sont activés sous vide secondaire à 110°C pendant 12 heures. Une activation à 350°C pendant 12 heures est également effectuée pour comparaison et conduit à des résultats similaires, indiquant que la procédure d'extraction de gaz est efficace aux deux températures.

Des isothermes de sorption-désorption d'azote (N_2) mesurés à 77 K sont collectés sur la figure 3 et interprétés en utilisation la méthode BET pour des surfaces spécifiques dans la gamme de pression relative P/P_0 allant de 0,05 à 0,30 et avec une section transversale d'azote de 0,162 nm^2. La surface mésoporeuse est déterminée en utilisation la méthode BJH alors que la surface microporeuse est estimée par la différence entre la surface mésoporeuse BJH et la surface spécifique BET, en assumant que la surface macroporeuse est négligeable.

La figure 3 annexée montre les volumes absorbés (en cm^3/g, avec STP = température et pression standard) en fonction de la pression relative (P/P_0) pour

les monolithes : Monolithe SiO_2-0,3TiO_2 (courbe avec les carrés pleins) ; Monolithe SiO_2-0,8TiO_2 (courbe avec les ronds pleins) ; Monolithe SiO_2-1,2TiO_2 (courbe avec les triangles pleins), et Si(HIPE) (courbe avec les ronds vides).

Sur cette figure 3, on observe systématiquement une adsorption d'azote à des pression relatives faibles qui traduit la présence de micropores (taille des pores inférieure à 2 nm), ainsi qu'un hystérésis faible à une pression relative élevée qui démontre un certain degré de mésoporosité (taille des pores allant de 2 à 50 nm). Également à une pression relative élevée (au-dessus de 0,8), on observe une augmentation de la quantité d'azote adsorbé, traduisant la macroporosité des monolithes.

Les mesures de sorption de gaz permettent également de déterminer la surface BET (en m^2/g) et la surface BJH (en m^2/g) des monolithes, ainsi que sa porosité (en %) (voir tableau 2 ci-dessous).

	Si(HIPE)(*)	Monolithe SiO_2-0,3TiO_2	Monolithe SiO_2-0,8TiO_2	Monolithe SiO_2-1,2TiO_2
Porosité (en %)	96 ± 2	97 ± 2	96 ± 2	96 ± 2
Densité du squelette (g/cm^3)	2,22 ± 0,01	2,44 ± 0,01	2,53 ± 0,01	3,01 ± 0,01
Densité apparente (g/cm^3)	0,085 ± 0,005	0,083 ± 0,005	0,105 ± 0,005	0,130 ± 0,005
Surface BET (m^2/g)	930 ± 30	1035 ± 30	930 ± 30	690 ± 30
Surface BJH (m^2/g)	500 ± 30	490 ± 30	590 ± 30	430 ± 30

(*) Matériau non conforme à l'invention

TABLEAU 2

Les densités du squelette et densités apparentes augmentent avec la teneur en TiO_2 tout en ayant une porosité (en %) constante de l'ordre de 96%.

Caractérisation des monolithes conformes à l'invention à l'échelle microscopique

Les analyses par diffusion des rayons X (RX) aux grands angles (WAXS) sont réalisées à l'aide d'un dispositif vendu sous la dénomination commerciale MicroMax 007HF par la société Rigaku Nanoviewer équipé d'une anode de cuivre rotative couplée avec un miroir confocal vendu sous la dénomination commerciale Max-Flux® par Osmic, délivrant un faisceau avec une longueur

d'onde de 1,5418 Å ou une énergie de 8 keV (irradiation à la raie Kα du Cu de longueur d'onde égale à 1,5418 Å. Les échantillons de poudre sont mis dans des capillaires de verre fins de 1,5 mm de diamètre (Glaskapillaren GLAS, Glas-Technik et Konstruktion, et Schönwalde-Glien), avec une distance détecteur-échantillon de 125 mm permettant ainsi d'avoir accès à 8 angles dans la gamme 3-53°. Les images sont collectées à l'aide d'un détecteur vendu sous la dénomination commerciale MAR345 image plate detector par MARResearch Les diffractogrammes sont obtenus en traitant les images du détecteur avec un logiciel FIT2D software (ERSF ; http://www.esrf.eu/).

La figure 4 montre les diffractogrammes (coups en unités arbitraires en fonction de Θ/2Θ) obtenus pour les nanoparticules de TiO_2 (Degussa P25) utilisées dans le procédé de l'invention et ayant subi un traitement thermique à 700°C pendant 6 heures à l'air (figure a) ; pour les nanoparticules de TiO_2 (Degussa P25) utilisées dans le procédé de l'invention (figure b) ; le Monolithe SiO_2-0,3TiO_2 (figure c) ; le Monolithe SiO_2-0,8TiO_2 (figure d) ; et le Monolithe SiO_2-1,2TiO_2 (figure e).

D'après la figure 4, on observe les deux phases allotropiques anatase (A) et rutile (R) du TiO_2 dans chacun des échantillons testés.

Le traitement thermique des nanoparticules de TiO_2 utilisées dans le procédé de l'invention (Degussa P25) conduit à un changement de phase de la phase anatase à la phase rutile. Ce changement de phase est totalement absent pour le TiO_2 incorporé dans la matrice de silice des monolithes de l'invention. Grâce au caractère amorphe de la matrice silicique, la transition de phase allotropique des nanoparticules de TiO_2 de la phase métastable anatase à la phase thermodynamiquement plus stable rutile est verrouillée quelle que soit la quantité de TiO_2 dans le monolithe. Cette absence de changement de phase permet d'envisager l'utilisation du monolithe en tant que photocatalyseur.

Exemple 2 d'application conforme à l'invention

Les monolithes conformes à l'invention sont utilisés dans un procédé de décontamination d'un milieu gazeux « modèle » contenant de l'acétone. Le

procédé est effectué en mode dynamique, i.e. l'acétone ne passe qu'une fois au contact du monolithe.

Un réacteur constitué d'éléments commercialisés par Pfeifer Vacuum et composé de plusieurs parties en inox connectées avec des joints annulaires est utilisé pour mettre en œuvre le procédé de décontamination. Le réacteur est chauffé à 35°C avec un câble chauffant afin d'empêcher l'adsorption des COVs. Les échantillons de monolithes sont placés sur une grille en inox au centre du réacteur avec une entrée d'air en bas et une sortie en haut afin de permettre au milieu gazeux de traverser le monolithe. L'entrée du réacteur est connectée d'une part à un banc de dilution de gaz commercialisé par Serv'Instrumentation et délivrant 120 cm^3/min d'air synthétique (80% N_2 et 20% d'O_2, commercialisé par Air Liquide, qualité 5.0) ayant une humidité relative (HR) fixe de 60%, et d'autre part à une cellule de diffusion délivrant 60 cm^3/min d'acétone (environ 420 ppmV) dans de l'air sec. Le milieu gazeux résultant a ainsi un débit de 180 cm^3/min d'air avec une humidité relative de 40% et une concentration en acétone de 140 ppmV. La sortie du réacteur est connectée à un chromatographe en phase gazeuse (GC-méthaniseur-FID commercialisé sous la référence ThermoFisher Trace 1300) disposant de deux lignes de chromatographie gazeuse afin de mesurer de manière continue la concentration en acétone et en CO_2 dans le flux d'air. La première ligne de chromatographie gazeuse, dédiée à l'analyse de composés organiques volatils, contient une boucle d'injection de 500 µl connectée à un injecteur SSL (250°C, ratio de split = 1), une colonne Restek Rtx®1 (ayant les caractéristiques suivantes : 60 m, 0,53 mm, 3 µm, débit de colonne 8ml/min, programme de four : 40°C, maintien 5 minutes, 180°C, vitesse de chauffe 20°C/min et maintien 2 minutes), et un détecteur à ionisation de flamme ou détecteur FID (ayant les caractéristiques suivantes : 250°C, 350 ml/min d'air, 40 ml/min d'hélium, et 35 ml/min d'H_2). La deuxième ligne de chromatographie gazeuse, dédiée à la quantification de CO_2, une boucle d'injection de 2500 µl connectée à deux colonnes (commercialisées sous les références : HS-N-60-80, 1M X 1/8" SULFINERT ; et HS-Q-60-80, 2M X 1/8" SULFINERT) avec un programme d'analyse. Le CO_2 est converti en méthane avec un catalyseur de nickel (conditions : 350°C, 80 kPa, H_2) et quantifié avec

un deuxième détecteur FID (ayant les caractéristiques suivantes : 250 °C, 350 ml/min d'air, 20 ml/min d'hélium, et 15 ml/min d'H_2). La conversion des aires des pics d'acétone et de CO_2 en concentrations (en ppmV) est évaluée à partir de calibrations standards. Le réacteur est également connecté dans sa partie haute à une pompe à vide (Edwards Vacuum) et à du N_2 sec pour l'étape de conditionnement des échantillons avant chacune des mises en œuvre du procédé de décontamination (3 cycles de vide à 6.10^{-2} Torr/N_2 à pression atmosphérique). Les irradiations sont conduites avec une source d'UV-A contenant trois lampes de type LED (High Power LED, Roithner LaserTechnik GmbH) délivrant une puissance de 2,7 mW/cm^2 à 365 nm au niveau de la position de l'échantillon. Les LEDs sont positionnées à 3 cm du monolithe.

Chaque mise en œuvre du procédé commence par une étape de conditionnement (3 cycles vide/N_2), puis le réacteur est connecté au milieu gazeux contenant de l'acétone (180 ml/min d'air avec une HR de 40% et 140 ppmV d'acétone). Le monolithe est ensuite saturé en acétone. Lorsque l'équilibre est atteint (concentration à la sortie du réacteur égale à la concentration à l'entrée du réacteur), les lampes sont allumées. Dans ces conditions d'expérience, il peut être présumé que le temps de contact de l'acétone avec le monolithe est de 1 seconde environ (rapport entre le volume de vide du monolithe et le débit). Les paramètres suivants sont ensuite suivis en continu : la concentration en acétone et produits secondaires éventuellement formés lors de la photocatalyse grâce à un chromatographe en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme, et la concentration en dioxyde de carbone (témoin de la minéralisation de l'acétone) grâce à un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un méthaniseur couplé à un détecteur à ionisation de flamme.

La figure 5 montre les résultats obtenus avec le monolithe Monolithe SiO_2-0,3TiO_2. La première phase (adsorption dans le noir) correspond à l'adsorption de l'acétone dans le monolithe. Dès que les lampes sont allumées, une décroissance de la concentration d'acétone (-34 ppmV) et une augmentation de la concentration de CO_2 (+ 83 ppmV) sont observées, démontrant la minéralisation de l'acétone. CO_2 est le produit principal détecté dans le flux de

gaz même si de faibles concentrations d'acétaldéhyde (moins de 50 ppb) sont aussi détectées pendant la phase d'irradiation. Si l'on considère qu'une mole d'acétone peut produire trois moles de CO_2, la minéralisation est estimée à 79%. Ces concentrations sont stables dans le temps, ce qui signifie qu'un état photo-stationnaire est atteint : le nombre de moles d'acétone adsorbées sur le monolithe est égal au nombre de moles d'acétone photooxydées sous irradiation. Le cycle adsorption/photooxydation peut être répété plusieurs fois sans perte d'efficacité.

Le tableau 3 ci-dessous répertorie les résultats obtenus lors de la photocatalyse avec les trois monolithes conformes à l'invention et à titre comparatif avec le monolithe tel que décrit dans WO2019/206686. En particulier, la quantité d'acétone adsorbée correspond à : masse d'acétone adsorbée (en mg) / masse de monolithe (en g) ; l'acétone photooxydée (ppmV) correspond à : concentration en acétone dans l'obscurité - concentration d'acétone irradiée ; et le taux de minéralisation correspond à : [(concentration de CO_2) / (3 x concentration d'acétone irradiée)] x 100.

	Monolithe tel que décrit dans WO2019/206686(*)	Monolithe SiO_2-0,3TiO_2	Monolithe SiO_2-0,8TiO_2	Monolithe SiO_2-1,2TiO_2
Masse du monolithe (en g)	1,059	0,142	0,154	0,244
Hauteur du monolithe (mm)	9,38	4,29	4,11	4,29
Acétone adsorbée (%, g/g)	0,8	2,4	2,3	2,2
Acétone photooxydée (ppmV)	28	34	32	32
CO_2 formé (ppmV)	32	83	74	73
Taux de minéralisation (%)	37	79	77	75

(*) Matériau non conforme à l'invention

TABLEAU 3

Les trois monolithes montrent une très bonne activité photocatalytique comparativement à celle du monolithe décrit dans WO2019/206686 (matériau

E, page 13) obtenu par imprégnation d'un monolithe de silice avec un précurseur de TiO_2.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un matériau sous la forme d'un monolithe poreux comprenant une matrice d'oxyde de silicium, et des nanoparticules de TiO_2, ledit procédé comprenant :

i) une étape de préparation d'une phase aqueuse acide comprenant au moins un tensioactif cationique et des nanoparticules de TiO_2,

ii) une étape d'ajout d'un précurseur de silice à la phase aqueuse acide de l'étape i),

iii) une étape d'ajout d'une phase huileuse à la phase aqueuse acide de l'étape ii) pour former une émulsion,

iv) une étape de polycondensation,

v) une étape d'élimination de la phase huileuse, et

vi) une étape de calcination.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les nanoparticules de TiO_2 présentent une taille allant de 5 à 40 nm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le dioxyde de titane (TiO_2) des nanoparticules de l'étape i) comprend au moins 60 % en masse de dioxyde de titane sous forme anatase, par rapport à la masse totale de dioxyde de titane.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules de TiO_2 représentent au moins 0,5 % en masse, par rapport à la masse totale de phase aqueuse acide de l'étape i).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape i) est réalisée selon les sous-étapes suivantes :

i-1) une sous-étape de préparation d'une phase aqueuse comprenant de l'eau et le tensioactif cationique,

i-2) une sous-étape d'ajout des nanoparticules de TiO_2 dans la phase aqueuse, et

i-3) une sous-étape d'acidification de la phase aqueuse.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase huileuse comprend un ou plusieurs composés choisis parmi les alcanes linéaires et ramifiés ayant au moins 9 atomes de carbone et en ce que la phase huileuse représente de 50 à 80% en volume, par rapport au volume total de l'émulsion.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape vi) comprend :

- une première sous-étape vi-1) de calcination comprenant le chauffage d'une température initiale T_i à une température T_{c1} allant de 160 à 200 °C, avec une vitesse de chauffe allant de 0,5 à 3 °C/min, puis le maintien de la température T_{c1} pendant 3 à 10 heures, et

- une seconde sous-étape vi-2) de calcination comprenant le chauffage de la température T_{c1} à une température T_{c2} allant de 600 à 800 °C, avec une vitesse de chauffe allant de 0,5 à 2 °C/min, puis le maintien de la température T_{c2} pendant 3 à 10 heures.

8. Matériau sous la forme d'un monolithe poreux autosupporté, caractérisé en ce qu'il est obtenu selon un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes et qu'il comprend une matrice d'oxyde de silicium, et des nanoparticules de TiO_2, et en ce que :

- ledit matériau comprend des macropores, des mésopores, des micropores, et des parois formant un réseau poreux interconnecté, et

- les nanoparticules de TiO_2 sont réparties de manière statistique en surface des macropores, et en surface et dans le volume desdites parois.

9. Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit matériau comprend de 5% à 30% en masse de TiO_2, par rapport à la masse totale de matériau.

10. Matériau selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique allant de 500 à 1200 m^2/g.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'il présente une densité apparente d'au moins 0,06 g/cm^3.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'il présente une porosité d'au moins 80%.

13. Utilisation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 8 à 12, en tant que photocatalyseur.

14. Utilisation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans le domaine de la photo-purification de l'air, de la purification d'atmosphères confinées, ou de la photo-réduction du CO_2 en carburants.

15. Procédé de décontamination d'un milieu gazeux contenant un ou plusieurs composés organiques volatils, ledit procédé étant caractérisé en ce que la décontamination est réalisée par passage dudit milieu gazeux au travers d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 8 à 12, sous irradiation lumineuse.

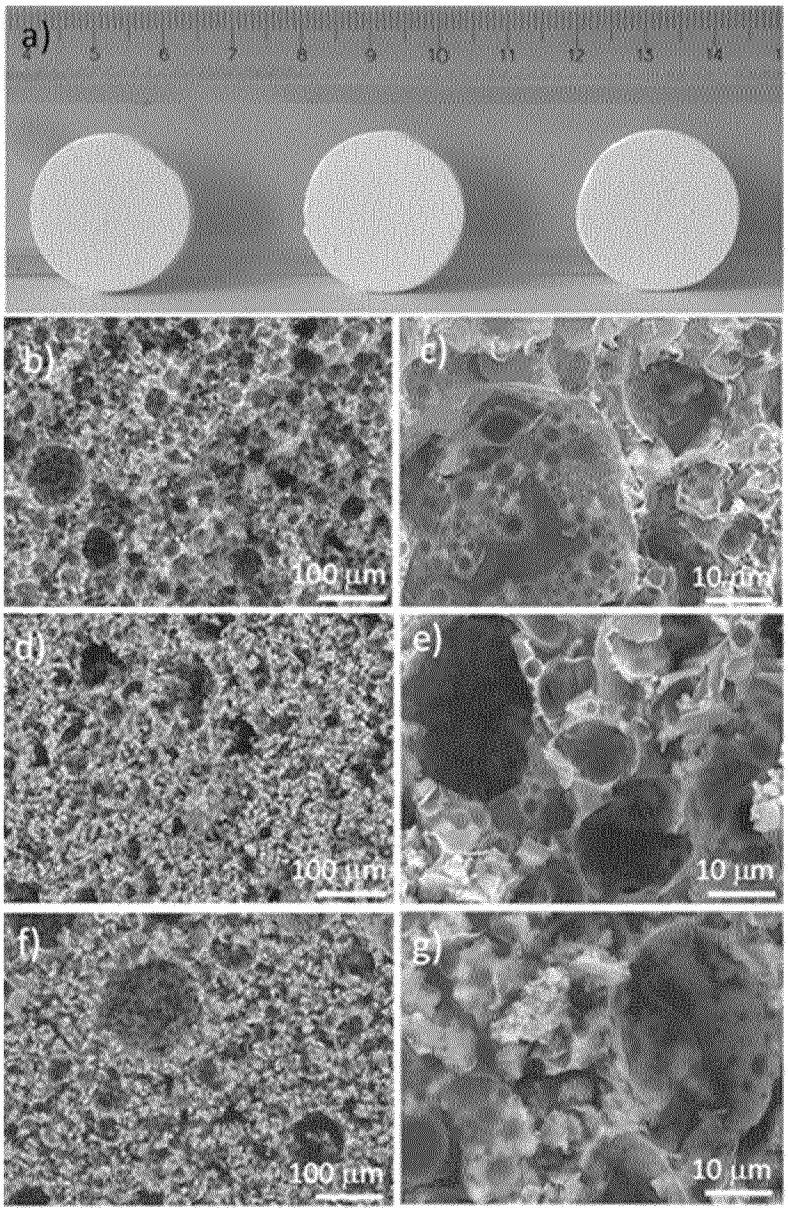

FIG. 1

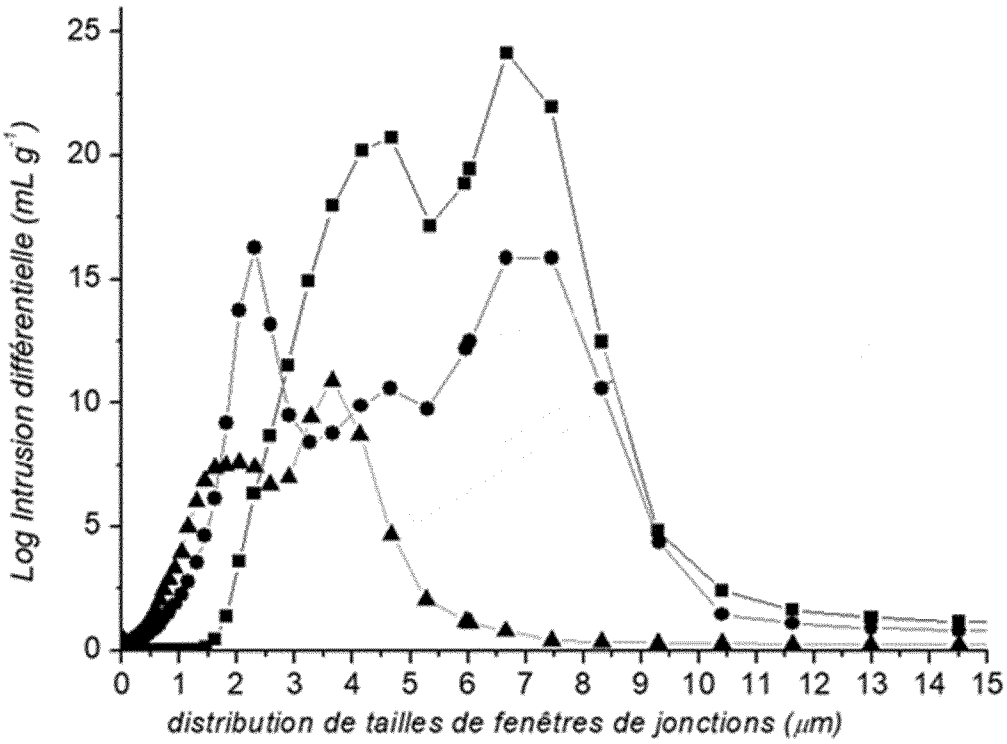
Log Intrusion différentielle (mL g-1)
distribution de tailles de fenêtres de jonctions (µm)
0
5
10
15
20
25
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15

FIG. 2

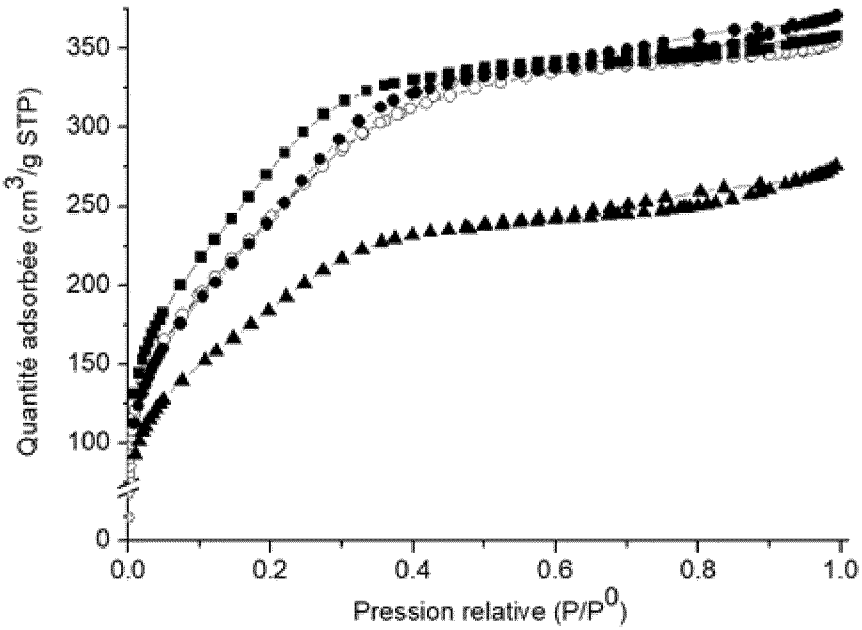
Quantité adsorbée (cm3/g STP)
Pression relative (P/P0)
0
100
150
200
250
300
350
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

FIG. 3

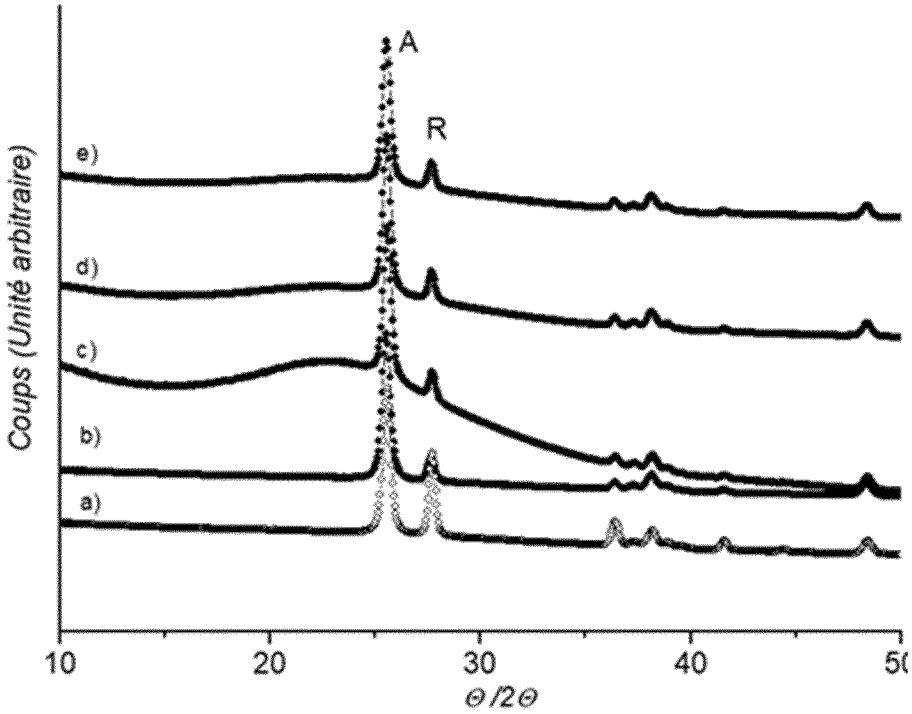
A
R
e)
d)
c)
b)
a)
Coups (Unité arbitraire)
10
20
30
40
5(
Θ/2Θ

FIG. 4

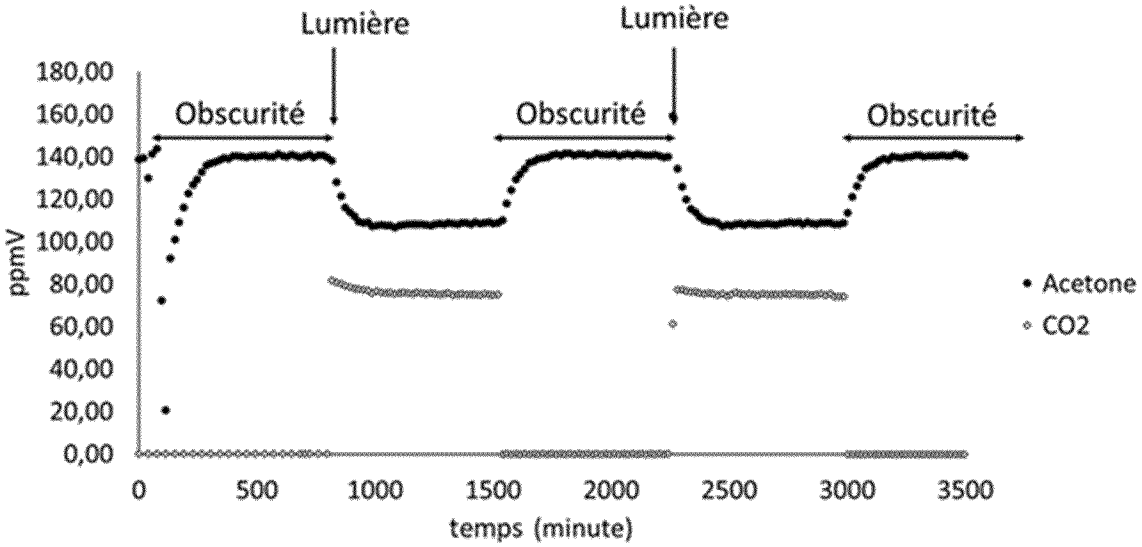
Lumière
Lumière
Obscurité
Obscurité
Obscurité
180,00
160,00
140,00
120,00
100,00
80,00
60,00
40,00
20,00
0,00
ppmV
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
temps (minute)
Acetone
CO2

FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/085833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06(2006.01)i; ***B01J 35/00***(2006.01)i; ***B01J 35/04***(2006.01)i; ***B01J 35/10***(2006.01)i; ***B01D 53/86***(2006.01)i; ***C04B 35/14***(2006.01)i; ***C04B 38/00***(2006.01)i; ***C04B 35/626***(2006.01)i; ***C04B 35/632***(2006.01)i; ***C04B 35/638***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J; B01D; C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2965807 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 13 April 2012 (2012-04-13) page 3, line 1 - page 9, line 15; claims; examples	1-15
A	WO 2019206686 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 31 October 2019 (2019-10-31) claims; examples	1-15
A	JP 2009131760 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 18 June 2009 (2009-06-18) claims; examples	1-15
A	BERNADET SOPHIE ET AL. "Bulk Photodriven CO 2 Conversion through TiO 2 @Si(HIPE) Monolithic Macrocellular Foams" , DE, Vol. 29, No. 9, 01 February 2019 (2019-02-01), page 1807767, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, Retrieved from the Internet: https://api.wiley.com/onlinelibrary/tdm/v1/article s/10.1002%2Fadfm.201807767 DOI: 10.1002/adfm.201807767 ISSN: 1616-301X, XP055939533 the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 March 2023	**20 March 2023**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Mauger, Jeremy** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/085833

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	2965807	A1	13 April 2012	EP	2627616	A1	21 August 2013
				FR	2965807	A1	13 April 2012
				JP	6013341	B2	25 October 2016
				JP	2013544743	A	19 December 2013
				US	2013277311	A1	24 October 2013
				WO	2012049412	A1	19 April 2012
WO	2019206686	A1	31 October 2019	CN	112203746	A	08 January 2021
				EP	3784366	A1	03 March 2021
				FR	3080545	A1	01 November 2019
				US	2021094000	A1	01 April 2021
				WO	2019206686	A1	31 October 2019
JP	2009131760	A	18 June 2009	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2022/085833

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B01J21/06 B01J35/00 B01J35/04 B01J35/10 B01D53/86
C04B35/14 C04B38/00 C04B35/626 C04B35/632 C04B35/638

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01J B01D C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 965 807 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 13 avril 2012 (2012-04-13) page 3, ligne 1 - page 9, ligne 15; revendications; exemples	1-15
A	WO 2019/206686 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 31 octobre 2019 (2019-10-31) revendications; exemples	1-15
A	JP 2009 131760 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 18 juin 2009 (2009-06-18) revendications; exemples	1-15

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 mars 2023	20/03/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Mauger, Jeremy

2

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2022/085833

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	BERNADET SOPHIE ET AL: "Bulk Photodriven CO 2 Conversion through TiO 2 @Si(HIPE) Monolithic Macrocellular Foams", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS , vol. 29, no. 9 1 février 2019 (2019-02-01), page 1807767, XP055939533, DE ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/adfm.201807767 Extrait de l'Internet: URL:https://api.wiley.com/onlinelibrary/tdm/v1/articles/10.1002%2Fadfm.201807767 le document en entier -----	1-15

2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/085833

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2965807 A1	13-04-2012	EP 2627616 A1	21-08-2013
		FR 2965807 A1	13-04-2012
		JP 6013341 B2	25-10-2016
		JP 2013544743 A	19-12-2013
		US 2013277311 A1	24-10-2013
		WO 2012049412 A1	19-04-2012
WO 2019206686 A1	31-10-2019	CN 112203746 A	08-01-2021
		EP 3784366 A1	03-03-2021
		FR 3080545 A1	01-11-2019
		US 2021094000 A1	01-04-2021
		WO 2019206686 A1	31-10-2019
JP 2009131760 A	18-06-2009	AUCUN	