(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
05 novembre 2020 (05.11.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/221600 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2020/060749

(22) Date de dépôt international :
16 avril 2020 (16.04.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1904616 02 mai 2019 (02.05.2019) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : **FECANT, Antoine** ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **PAGIS, Céline** ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, 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, 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))*

(54) Title: METHOD FOR THE PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CARBON DIOXIDE IN THE PRESENCE OF AN EXTERNAL ELECTRIC FIELD

(54) Titre : PROCEDE DE REDUCTION PHOTOCATALYTIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE EN PRESENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE EXTERNE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the photocatalytic reduction of carbon dioxide carried out under irradiation in the liquid phase and/or in the gas phase using a photocatalyst in the presence of an external electric field, with the proviso that the photocatalyst is not in electric contact with the field-generating electrodes. Said method is carried out by bringing a feed containing CO2 and at least one sacrificial compound into contact with said photocatalyst, then by subjecting the photocatalyst to an external electric field and by irradiating the photocatalyst so as to reduce the CO2 and oxidize the sacrificial compound so as to produce an effluent containing at least part of the C1 or more C1-carbon molecules different from the CO2.

(57) Abrégé : L'invention décrit un procédé de réduction photocatalytique du dioxyde de carbone effectué en phase liquide et/ou en phase gazeuse sous irradiation mettant en œuvre un photocatalyseur en présence d'un champ électrique externe, étant entendu que le photocatalyseur n'est pas en contact électrique avec les électrodes génératrices de champ. Ledit procédé étant effectué en mettant en contact une charge contenant le CO2 et au moins un composé sacrificiel avec ledit photocatalyseur, puis en soumettant le photocatalyseur à un champ électrique externe et en irradiant le photocatalyseur de manière à réduire le CO2 et oxyder le composé sacrificiel de manière à produire un effluent contenant au moins en partie des molécules carbonées en C1 ou plus, différentes du CO2.

WO 2020/221600 A1

PROCEDE DE REDUCTION PHOTOCATALYTIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE EN PRESENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE EXTERNE

Domaine technique

Le domaine de l'invention est celui de la réduction photocatalytique du dioxyde de carbone (CO2) sous irradiation par l'emploi d'un photocatalyseur.

Art antérieur

Les combustibles fossiles, comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel, sont les principales sources d'énergie conventionnelles dans le monde en raison de leur disponibilité, de leur stabilité et de leur densité d'énergie élevée. Cependant la combustion produit des émissions de dioxyde de carbone qui sont considérées comme la principale cause du réchauffement climatique. Ainsi, il existe un besoin croissant pour atténuer les émissions de CO2, soit en le captant, soit en le transformant.

Bien que la capture et séquestration « passives » du carbone (CSC) soient généralement considérées comme un procédé efficace pour réduire les émissions de CO2, d'autres stratégies doivent être envisagées, notamment des stratégies « actives » de conversion du CO2 en produits ayant une valeur économique, tels que les carburants et produits chimiques industriels.

De telles stratégies « actives » se basent sur la réduction du dioxyde de carbone en produits valorisables. La réduction du dioxyde de carbone peut être réalisée par voie biologique, thermique, électrochimique ou encore photocatalytique. Parmi ces options, la réduction photocatalytique du CO2 gagne une attention accrue car elle peut potentiellement consommer des formes alternatives d'énergie, par exemple en exploitant l'énergie solaire, qui est abondante, bon marché, et écologiquement propre et sûre.

La réduction photocatalytique du dioxyde de carbone permet d'obtenir des molécules carbonées en C1 ou plus, telles que le monoxyde de carbone (CO), le méthane, le méthanol, l'éthanol, le formaldéhyde, l'acide formique ou encore d'autre molécules telles que les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones ou différents alcools. Ces molécules peuvent trouver une utilité énergétique directement, telles que le méthanol, l'éthanol, l'acide formique ou encore le méthane et tous les hydrocarbures en C1+. Le monoxyde de carbone (CO) peut

également être valorisé énergétiquement en mélange avec du dihydrogène pour la formation de carburants par synthèse Fischer-Tropsch. Les molécules d'acides carboxyliques, d'aldéhydes, de cétones ou de différents alcools quant à elles peuvent trouver des applications dans les procédés de chimie ou de pétrochimie. Toutes ces molécules présentent donc un grand intérêt d'un point de vue industriel.

La photocatalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur ou d'un ensemble de semi-conducteurs tel qu'un photocatalyseur, à l'aide de l'énergie apportée par l'irradiation. La photocatalyse peut être définie comme l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure à la largeur de bande interdite ou "bandgap" selon la terminologie anglo-saxonne entre la bande de valence et la bande de conduction, qui induit la formation d'une paire électron-trou dans le cas d'un semi-conducteur. On a donc l'excitation d'un électron au niveau de la bande de conduction et la formation d'un trou sur la bande de valence. Cette paire électron-trou va permettre la formation de radicaux libres qui vont soit réagir avec des composés présents dans le milieu, afin d'initier des réactions d'oxydo-réduction, ou alors se recombiner suivant divers mécanismes. Un semi-conducteur est caractérisé par sa bande interdite ou « bandgap », i.e. la différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence, lui est propre. Tout photon d'énergie supérieure à sa bande interdite peut être absorbé par le semi-conducteur. Tout photon d'énergie inférieure à sa bande interdite ne peut pas être absorbé par le semi-conducteur.

D'autre part, il est connu de l'homme du métier que la bande interdite des semi-conducteurs sous forme de particules varie en fonction de la taille de ces particules. La bande interdite de semi-conducteur augmente pour des tailles de nanoparticules qui diminuent jusqu'à l'échelle du nanomètre. Ce phénomène physique connu est appelé effet quantique de taille.

Des procédés de réduction photocatalytique du dioxyde de carbone en présence d'un composé sacrificiel sont connus dans l'état de l'art.

Halmann et al. (Solar Energy, 31, 4, 429-431, 1983) ont évalué les performances de trois semi-conducteurs (TiO_2, $SrTiO_3$ et $CaTiO_3$) pour la réduction photocatalytique de CO_2 en milieu aqueux. Ils constatent la production de formaldéhyde, d'acide formique et de méthanol.

Anpo et al. (J. Phys. Chem. B, 101, p. 2632-2636, 1997) ont étudié la réduction photocatalytique du CO2 avec de la vapeur d'eau sur des photocatalyseurs à base de TiO2 ancrés dans des micropores de zéolithes. Ceux-ci présentèrent une très haute sélectivité en méthanol gazeux.

Wang et al. (J. Phys. Lett., 1, p. 48-53, 2010) ont mené une étude sur la photoréduction de CO2 avec H2O en lumière visible catalysée par des matériaux hétérostructurés à base de CdSe déposé sur un solide composé de nanoparticules de platine en surface de TiO2.

Il est également connu que la réduction photocatalytique de CO2 en méthanol, acide formique et formaldéhyde en solution aqueuse peut être réalisée à l'aide de différents semi-conducteurs tels que ZnO, CdS, GaP, SiC ou encore WO3 (T. Inoue et al., Nature, 277, p. 637-638, 1979).

Liou et al. (Energy Environ. Sci., 4, p. 1487-1494, 2011) ont utilisé des photocatalyseurs InTaO4 dopé avec du NiO pour réduire le CO2 en CH3OH.

Sato et al. (JACS, 133, p. 15240-15243, 2011) ont étudié un système hybride alliant un semi-conducteur de type p InP et un polymère complexé au ruthénium afin d'opérer une réduction sélective de CO2.

Des procédés photocatalytiques en présence d'un champ électrique sont connus dans l'état de l'art.

Z. Jiang et al. (Chemosphere, 56, p. 503-508, 2004) ont mis en œuvre la dégradation photocatalytique sous champ électrique du pigment organique rouge X-3B par un semi-conducteur à base de TiO2 déposé sur une plaque conductrice d'aluminium connectée électriquement à une des deux électrodes. Cette mise en œuvre permet un taux de déposition de 0,3 à 4 gTiO2/m2 suivant le nombre de dépôts effectués ce qui correspond à un taux de chargement par rapport à la surface totale d'électrode inférieur à 2 g/m2.

C.M. Tank et al. (Solid State Science, 13, p. 1500-1504, 2011) ont mis en œuvre la dégradation photocatalytique sous champ électrique du bleu de méthylène par un semi-conducteur à base de TiO2 déposé sur du silicium poreux servant d'électrode. Cette mise en œuvre présente des taux faibles de chargement en photocatalyseur par rapport à la surface totale d'électrode.

S.C. Xu et al. (ACS Sustainable Chem. Eng., 4, p. 6887-6893) ont mis en œuvre la réduction du Chrome VI contenu dans une eau contaminée en chrome III par photocatalyse sous champ électrique sous l'action d'un semi-conducteur à base de TiO2 déposé sur une grille de titane servant d'électrode. L'utilisation d'une grille à fine maille permet d'atteindre des taux de chargement en photocatalyseur par rapport à la surface totale d'électrode allant jusqu'à 250 g/m2.

Les mises en œuvre connues de l'art antérieur révèle que le photocatalyseur est en contact électrique avec au moins une des électrodes génératrice du champ électrique, cette mise en œuvre implique la consommation d'au moins une partie des électrons fournis par le générateur électrique par les réactifs, et ainsi une consommation énergétique supplémentaire due au passage d'un courant électrique.

OBJET DE L'INVENTION

L'objet de l'invention est de proposer une voie nouvelle, durable et plus performante de production de molécules carbonées valorisables par conversion photocatalytique du dioxyde de carbone à l'aide d'un champ électrique externe, mettant en œuvre un photocatalyseur. Le procédé de réduction photocatalytique de CO2 selon l'invention permet d'atteindre des performances améliorées.

L'état de l'art concernant les procédés photocatalytiques en présence d'un champ électrique diffèrent de l'invention par le fait, qu'il y a consommation de courant électrique entre les électrodes dû au fait que l'espèce active photocatalytique est en contact électrique avec au moins une des électrodes utilisées pour générer le champ électrique. De plus, cette mise en œuvre ne permet pas un taux de chargement par unité de surface d'électrode élevé ce qui a notamment pour inconvénient de devoir utiliser des surfaces d'électrodes très importantes pour améliorer l'efficacité des systèmes, et représente donc un coût et un encombrement important des systèmes. Le procédé selon l'invention permet un taux de chargement par unité de surface d'électrode plus élevé que les procédés connus de l'état de l'art.

Sans être lié à aucune théorie, la présence d'un champ électrique externe permet une meilleure séparation des paires électrons-trous générées après l'absorption de photons par le photocatalyseur.

D'autre part, aucun des documents de l'art antérieur ne divulgue un procédé de réduction photocatalytique du dioxyde de carbone sous irradiation mettant en œuvre un photocatalyseur en présence d'un champ électrique externe et dans lequel l'espèce active photocatalytique n'est pas en contact électrique avec les électrodes génératrice du champ électrique.

Plus particulièrement, l'invention décrit un procédé de réduction photocatalytique du dioxyde de carbone effectué en phase liquide et/ou en phase gazeuse, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on met en contact une charge contenant le dioxyde de carbone et au moins un composé sacrificiel avec un photocatalyseur,

b) on soumet le photocatalyseur à un champ électrique externe, étant entendu que le photocatalyseur n'est pas en contact électrique avec les électrodes génératrices de champ,

c) on irradie le photocatalyseur par au moins une source d'irradiation produisant au moins une longueur d'onde absorbable par ledit photocatalyseur de manière à réduire le dioxyde de carbone et oxyder le composé sacrificiel en présence dudit photocatalyseur activé par ladite source d'irradiation, de manière à produire un effluent contenant au moins en partie des molécules carbonées en C1 ou plus, différentes du CO2.

DEFINITIONS ET ABREVIATIONS

Les termes suivants sont définis dans le cadre de la présente invention pour une meilleure compréhension :

Le terme « composé sacrificiel » correspond à un composé oxydable, sous forme gazeuse ou liquide.

On entend par « molécules carbonées en C1 ou plus », des molécules issues de la réduction du CO2 contenant un ou plus d'atomes de carbone, à l'exception du CO2. De telle molécules sont par exemple le CO, le méthane, le méthanol, l'éthanol, le formaldéhyde, l'acide formique, le méthane ou encore d'autre molécules telles que les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones, différents alcools ou des hydrocarbures contenant plus de 2 atomes de carbone.

Les groupes d'éléments chimiques correspondent à ceux de la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

Les propriétés texturales et structurales du support et du catalyseur décrits ci-après, sont déterminées par les méthodes de caractérisation connues de l'homme du métier.

Le volume poreux total et la distribution poreuse sont déterminés par porosimétrie à l'azote tel que décrit dans l'ouvrage « Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications » écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999.

On entend par « surface spécifique », la surface spécifique BET (SBET en m2/g) déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of American Society", 1938, 60, 309.

On calcule la longueur d'onde maximale absorbable par un semiconducteur à l'aide de l'équation suivante :

$$\lambda_{max} = \frac{h \times c}{E_g}$$

Avec λmax la longueur l'onde maximale absorbable par un semiconducteur (en m), h la constante de Planck (4,13433559.10-15 eV.s), c la vitesse de la lumière dans le vide (299 792 458 m.s-1) et Eg la largeur de bande interdite ou "bandgap" du semiconducteur (en eV).

On entend par « champ électrique externe », une tension appliquée à un système électrique, sans génération de courant et donc sans circulation d'électrons de l'anode à la cathode. La tension appliquée entraîne la création d'un potentiel, par l'accumulation localisée d'électrons du milieu sur l'anode et le défaut localisé d'électrons du milieu sur la cathode, sans passage de courant entre les deux électrodes. Les pertes ohmiques, intrinsèques à tout système, ne sont pas considérées comme un courant électrique.

On entend par « milieu réactionnel », le mélange formé par la charge contenant le dioxyde de carbone, le composé sacrificiel et le photocatalyseur.

Description détaillée de l'invention

Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

L'invention décrit un procédé de réduction photocatalytique du dioxyde de carbone effectué en phase liquide et/ou en phase gazeuse, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on met en contact une charge contenant le dioxyde de carbone et au moins un composé sacrificiel avec un photocatalyseur,

b) on soumet le photocatalyseur à un champ électrique externe, étant entendu que le photocatalyseur n'est pas en contact électrique avec les électrodes génératrices de champ,

c) on irradie le photocatalyseur par au moins une source d'irradiation produisant au moins une longueur d'onde absorbable par ledit photocatalyseur de manière à réduire le dioxyde de carbone et oxyder le composé sacrificiel en présence dudit photocatalyseur activé par ladite source d'irradiation, de manière à produire un effluent contenant au moins en partie des molécules carbonées en C1 ou plus, différentes du CO_2.

Etape a) de mise en contact d'une charge, d'au moins un composé sacrificiel et d'un photocatalyseur

Selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on met en contact une charge contenant le dioxyde de carbone (CO2) et au moins un composé sacrificiel avec un photocatalyseur.

La charge

Le procédé est effectué en phase gazeuse, liquide ou biphasique, gazeuse et liquide, signifiant respectivement que la charge traitée selon le procédé se présente sous forme gazeuse, liquide ou biphasique, gazeuse et liquide. De préférence, le procédé est effectué en phase gazeuse.

- Lorsque le procédé est effectué en phase gazeuse, avec une charge se présentant sous forme gazeuse, le CO2 présent dans la charge est aussi sous forme gazeuse, et le(s) composé(s) sacrificiel(s) utilisés pour l'étape a) sont également sous forme gazeuse.

Les composés sacrificiels gazeux sont des composés oxydables tels que l'eau (H2O), l'ammoniaque (NH3), le dihydrogène (H2), le méthane (CH4) ou encore les alcools. De manière préférée, les composés sacrificiels gazeux sont l'eau ou le dihydrogène. Un fluide diluant tel que N2 ou Ar, peut être présent dans le milieu réactionnel lorsque le procédé est effectué en phase gazeuse. La présence d'un fluide diluant n'est pas requise pour la réalisation de l'invention, cependant il peut être utile d'en adjoindre à la charge pour assurer la dispersion de la charge et/ou du photocatalyseur dans le milieu réactionnel, le contrôle de l'adsorption des réactifs/produits à la surface du photocatalyseur, le contrôle de l'absorption des photons par le photocatalyseur, la dilution des produits pour limiter leur recombinaison et autres réactions parasites du même ordre. La présence d'un fluide diluant permet aussi le contrôle de la température du milieu réactionnel pouvant ainsi compenser l'éventuelle exo/endo-thermicité de la réaction photocatalysée. La nature du fluide diluant est choisie de telle façon que son influence soit neutre sur le milieu réactionnel ou que son éventuelle réaction ne nuise pas à la réalisation de la réduction souhaitée du dioxyde de carbone.

- Lorsque le procédé est effectué en phase liquide, avec une charge se présentant sous forme liquide, celle-ci peut être sous forme ionique, organique ou aqueux. La charge sous forme liquide est préférentiellement aqueuse.

Lorsque la charge liquide est une solution aqueuse, le CO2 est alors solubilisé sous forme de CO2 aqueux, d'hydrogénocarbonate ou de carbonate. Les composés sacrificiels utilisés dans ce cas, sont des composés oxydables liquides ou solides solubles dans la charge liquide, tels que l'eau (H2O), l'ammoniaque (NH3), les alcools, les aldéhydes, les amines. De manière préférée, le composé sacrificiel est l'eau. Le pH est généralement compris entre 2 et 12, de préférence entre 3 et 10.

Eventuellement, et afin de moduler le pH de la charge liquide aqueuse, un agent basique ou acide peut être ajouté à la charge. L'agent basique peut être choisi parmi les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalinoterreux, les bases organiques, par exemple les amines ou l'ammoniaque. L'agent acide peut être choisi parmi les acides inorganiques, par exemple

l'acide nitrique, sulfurique, phosphorique, chlorhydrique, bromhydrique ou les acides organiques, tels que des acides carboxyliques ou sulfoniques.

Eventuellement, lorsque la charge liquide est aqueuse, celle-ci peut contenir en toute quantité tout ion solvaté, tels que par exemple K+, Li+, Na+, Ca2+, Mg2+, SO42-, Cl-, F-, NO32-.

Le photocatalyseur

Le photocatalyseur est composé d'un ou de plusieurs semi-conducteurs inorganiques, organiques ou organique-inorganique, et/ou d'un ou de plusieurs complexes de métaux de transition. Les longueurs d'onde des photons absorbables par lesdits photocatalyseurs sont comprises entre 310 nm et 1000 nm (soit une largeur de bande interdite pour les semi-conducteurs inorganiques, organiques ou hybrides organiques-inorganiques généralement comprise entre 1,24 et 4 eV).

- Selon une première variante, le semi-conducteur est choisi parmi les semi-conducteurs inorganiques. Les semi-conducteurs inorganiques peuvent être choisis parmi un ou plusieurs éléments du groupe IVA, tels que le silicium, le germanium, le carbure de silicium ou le silicium-germanium. Ils peuvent être également composés d'éléments des groupes IIIA et VA, tels que GaP, GaN, InP et InGaAs, ou d'éléments des groupes IIB et VIA, tels que CdS, ZnO et ZnS, ou d'éléments des groupes IB et VIIA, tels que CuCl et AgBr, ou d'éléments des groupes IVA et VIA, tels que PbS, PbO, SnS et PbSnTe, ou d'éléments des groupes VA et VIA, tels que Bi2Te3 et Bi2O3, ou d'éléments des groupes IIB et VA, tels que Cd3P2, Zn3P2 et Zn3As2, ou d'éléments des groupes IB et VIA, tels que CuO, Cu2O et Ag2S, ou d'éléments des groupes VIIIB et VIA, tels que CoO, PdO, Fe2O3 et NiO, ou d'éléments des groupes VIB et VIA, tels que MoS2 et WO3, ou d'éléments des groupes VB et VIA, tels que V2O5 et Nb2O5, ou d'éléments des groupes IVB et VIA, tels que TiO2 et HfS2, ou d'éléments des groupes IIIA et VIA, tels que In2O3 et In2S3, ou d'éléments des groupes VIA et des lanthanides, tels que Ce2O3, Pr2O3, Sm2S3, Tb2S3 et La2S3, ou d'éléments des groupes VIA et des actinides, tels que UO2 et UO3. De manière préférée, le semi-conducteur inorganique est choisi parmi le TiO2, le SiC, le Bi2S3, le Bi2O3, le CdO, le CdS, le Ce2O3, le CeO2, le CeAlO3, le CoO, le Cu2O, le Fe2O3, le FeTiO3, l'In2O3, l'In(OH)3, le

NiO, le PbO, le ZnO, l'Ag2S, le CdS, le Ce2S3, le Cu_2S, le $CuInS_2$, l'In_2S_3, le MoS_2, le $ZnFe_2O_3$, le ZnS, le ZnO, le WO_3, le $ZnFe_2O_4$ et le ZrS_2, seuls ou en mélange.

- Selon une autre variante, le semi-conducteur est choisi parmi les semi-conducteurs organiques. Lesdits semi-conducteurs organiques peuvent être le tétracène, l'anthracène, le polythiophène, le polystyrènesulfonate, les phosphyrènes, les fullerènes et les nitrures de carbone.

- Selon une autre variante, le semi-conducteur est choisi parmi les semi-conducteurs organiques-inorganiques. Parmi les semi-conducteurs organiques-inorganiques, on peut citer les solides cristallisés de type MOF (pour Metal Organic Frameworks selon la terminologie anglo-saxonne). Les MOFs sont constitués de sous-unités inorganiques (métaux de transition, lanthanides...) et connectées entre elles par des ligands organiques (carboxylates, phosphonates, imidazolates...), définissant ainsi des réseaux hybrides cristallisés, parfois poreux.

- Selon une autre variante, les complexes de métaux de transition se présentent sous la forme d'un centre métallique de degré d'oxydation varié et de ligands organiques ayant la formule suivante M(L)n, avec M l'élément métallique et les n ligands organiques L. L'élément métallique M est compris dans les métaux de transition du tableau périodique des éléments, de manière préférée l'élément métallique M est le Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Ir. Lorsque le complexe de métaux de transition bimétallique (ou binucléaire), alors la formule devient M1M2(L)n. Les ligands L peuvent être des ligands monodentés (H2O, OH-, NH3, CH3OH, Cl-, NCS-, CN-, CO, ...), bidentés (oxalate, 1,2-diaminoéthane, ...), polydentés (EDTA, ...) ou macrocycliques (ether couronne, ...). Lorsque n>1, alors les ligands L peuvent être identiques ou différents.

De manière préférée, le photocatalyseur est composé d'un ou de plusieurs semi-conducteurs inorganiques.

Les semi-conducteurs dudit photocatalyseur peuvent éventuellement être dopés avec un ou plusieurs ions choisis parmi des ions métalliques, tels que par exemple des ions de V, Ni, Cr, Mo, Fe, Sn, Mn, Co, Re, Nb, Sb, La, Ce, Ta, Ti, des ions non-métalliques, tels que par exemple C, N, S, F, P, ou par un mélange d'ions métalliques et non-métalliques.

Les semi-conducteur constitutifs dudit photocatalyseur peuvent contenir des particules comportant un ou plusieurs élément(s) à l'état métallique, choisis parmi un élément des groupes IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB, IIIA, IVA et VA de la classification périodique des éléments. Lesdites particules comportant un ou plusieurs élément(s) à l'état métallique sont en contact direct avec ledit semi-conducteur. Lesdites particules peuvent être composées d'un seul élément à l'état métallique ou de plusieurs éléments à l'état métallique pouvant formés un alliage. On entend par « élément à l'état métallique » (à ne pas confondre avec « élément métallique ») un élément appartenant à la famille des métaux, ledit élément étant au degré d'oxydation zéro (et donc sous forme de métal). De préférence, le ou les éléments à l'état métallique sont choisis parmi un élément métallique des groupes VIIB, VIIIB, IB et IIB de la classification périodique des éléments, et de manière particulièrement préférée, parmi le platine, le palladium, l'or, le nickel, le cobalt, le ruthénium, l'argent, le cuivre, le rhénium ou le rhodium. Lesdites particules comportant un ou plusieurs élément(s) à l'état métallique se présentent préférentiellement sous la forme de particules de tailles comprises entre 0,5 nm et 1000 nm, de manière préférée entre 0,5 nm et 100 nm et encore plus préférentiellement entre 1 et 20 nm.

Le procédé de préparation du photocatalyseur peut être n'importe quel procédé de préparation connu de l'homme du métier et adapté au photocatalyseur souhaité.

Le photocatalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention peut se présenter sous différentes formes (poudre nanométrique, nanoobjets comportant ou non des cavités,...) ou mises en formes (films, monolithe, billes de taille micrométrique ou millimétrique,...). Le photocatalyseur se présente avantageusement sous forme de poudre nanométrique.

Le composé sacrificiel

Selon une variante, et lorsque le procédé est effectué en phase gazeuse, le composé sacrificiel est un composé gazeux choisi parmi l'eau, l'ammoniaque, le dihydrogène, le méthane et un alcool.

Selon une variante, et lorsque le procédé est effectué en phase liquide, le composé sacrificiel est un composé liquide ou solide soluble choisi parmi l'eau, l'ammoniaque, un alcool, un aldéhyde ou une amine.

La mise en contact

La mise en contact de la charge contenant le dioxyde de carbone et du photocatalyseur peut se faire par tout moyen connu de l'homme du métier. La mise en contact de la charge et du photocatalyseur peut se faire en lit fixe traversé, en lit fixe léchant ou en suspension (aussi appelé "slurry" selon la terminologie anglo-saxonne). Le photocatalyseur peut également être déposé directement sur des fibres optiques.

Lorsque la mise en contact est en lit fixe traversé, le photocatalyseur est préférentiellement déposé en couche sur un support poreux, par exemple de type fritté céramique ou métallique, et la charge contenant le dioxyde de carbone à convertir sous forme gazeuse et/ou liquide, est envoyée à travers le lit photocatalytique.

Lorsque la mise en en contact est en lit fixe léchant, le photocatalyseur est préférentiellement déposé sur un support non poreux de type céramique ou métallique, et la charge contenant le dioxyde de carbone à convertir sous forme gazeuse et/ou liquide, est envoyée sur le lit photocatalytique.

Lorsque la mise en contact est en suspension, le photocatalyseur est préférentiellement sous forme de particules en suspension dans une charge liquide ou liquide-gaz contenant le dioxyde de carbone. En suspension, la mise en œuvre peut se faire dans un réacteur fermé ou en continu.

Etape b) de soumission du photocatalyseur à un champ électrique externe

Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on soumet le photocatalyseur à un champ électrique externe, étant entendu que le photocatalyseur n'est pas en contact électrique avec les électrodes génératrices du champ.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le photocatalyseur n'est pas en contact électrique, ni en contact physique avec les électrodes génératrices dudit champ.

Le dispositif de génération du champ électrique peut être disposé au sein du milieu réactionnel ou à l'extérieur. La localisation du dispositif sera adaptée à la mise en œuvre du procédé (lit fixe, lit léchant, …).

La forme et la taille des électrodes génératrices du champ électrique peuvent être de toute sorte, adaptée au dispositif et à la mise en œuvre du procédé.

Les électrodes génératrices du champ électrique comprennent au moins un composé conducteur, tel que l'acier, le cuivre.

Le dispositif de génération du champ électrique est tel que le photocatalyseur est soumis à un champ électrique compris entre 10 V/m et 100 kV/m, de manière préférée, le champ électrique est compris entre 100 V/m et 10 kV/m.

La distance moyenne entre les électrodes peut être comprise entre 1 cm et 10 m, de préférence entre 1 cm et 1 m, de manière très préférée entre 1 cm et 20 cm.

Selon le procédé de la présente invention, les pertes ohmiques, intrinsèques à tout système, ne sont pas considérées comme un courant électrique.

Le taux de chargement en photocatalyseur par unité de surface d'électrode est compris entre 500 g/m2 et 100 kg/m2, de préférence entre 500 g/m2 et 50 kg/m2, de manière très préférée entre 1 kg/m2 et 10 kg/m2.

Selon une variante, les étapes b) et c) peuvent être inversées.

Etape c) d'irradiation du photocatalyseur

Selon l'étape c) du procédé selon l'invention, on irradie le photocatalyseur par au moins une source d'irradiation produisant au moins une longueur d'onde absorbable par le photocatalyseur (soit inférieure à la largeur de bande interdite du semi-conducteur constitutif dudit photocatalyseur selon la variante où le photocatalyseur est composé d'au moins un semi-conducteur) de manière à réduire le dioxyde de carbone et oxyder le composé sacrificiel en présence dudit photocatalyseur activé par ladite source d'irradiation, de manière à produire un effluent contenant au moins en partie des molécules carbonées en C1 ou plus, différentes du CO2.

Un photocatalyseur composé d'un ou plusieurs semi-conducteurs, et/ou un ou plusieurs complexes de métaux de transition, peut être activé par l'absorption d'au moins un photon.

Dans le cas des semi-conducteurs, les photons absorbables sont ceux dont l'énergie est supérieure à la largeur de bande interdite, au "bandgap". Autrement dit, les photocatalyseurs sont activables par au moins un photon d'une longueur d'onde correspondant à l'énergie associée aux largeurs de bandes interdites des semi-conducteurs constituant le photocatalyseur ou d'une longueur d'onde inférieure.

Toute source d'irradiation émettant au moins une longueur d'onde adaptée à l'activation dudit photocatalyseur c'est-à-dire absorbable par le photocatalyseur peut être utilisée selon l'invention. La source d'irradiation peut être aussi bien naturelle par irradiation solaire qu'artificielle de type laser, Hg, lampe à incandescence, tube fluorescent, plasma ou diode électroluminescente (DEL, ou LED en anglais pour Light-Emitting Diode). De manière préférée, la source d'irradiation est naturelle par irradiation solaire.

La source d'irradiation produit un rayonnement dont au moins une partie des longueurs d'onde est inférieure à la longueur d'onde maximale absorbable (λmax) par les semi-conducteurs constitutifs du photocatalyseur selon l'invention. Lorsque la source d'irradiation est l'irradiation solaire, elle émet généralement dans le spectre ultra-violet, visible et infra-rouge, c'est-à-dire elle émet une gamme de longueur d'onde de 280 nm à 2500 nm environ (selon la norme ASTM G173-03). De préférence, la source émet à au moins une gamme de longueur d'onde supérieure à 280 nm, de manière très préférée comprise entre 315 nm et 800 nm, ce qui inclut le spectre UV et/ou le spectre visible.

La source d'irradiation fournit un flux de photons qui irradie le milieu réactionnel contenant le photocatalyseur. L'interface entre le milieu réactionnel et la source lumineuse varie en fonction des applications et de la nature de la source lumineuse.

Lorsque la source d'irradiation est naturelle, par exemple par irradiation solaire, la source d'irradiation est localisée à l'extérieur du réacteur et l'interface entre les deux peut être une fenêtre optique en pyrex, en quartz, en verre organique ou toute autre interface permettant aux photons absorbables par le photocatalyseur selon l'invention, de diffuser du milieu extérieur au sein du réacteur.

La réalisation de la réduction photocatalytique du dioxyde de carbone est conditionnée par la fourniture de photons adaptés au système photocatalytique pour la réaction envisagée et de ce fait n'est pas limitée à des gammes de pression ou de température spécifiques en dehors de celles permettant d'assurer la stabilité du ou des produit(s). La gamme de température employée pour la réduction photocatalytique de la charge contenant le dioxyde de carbone est généralement de -10°C à + 200°C, de manière préférée de 0 à 150°C, et de manière très préférée de 0 et 50 °C. La gamme de pression employée pour la réduction photocatalytique

de la charge contenant le dioxyde de carbone est généralement de 0,01 MPa à 70 MPa (0,1 à 700 bar), de manière préférée de 0,1 MPa à 5 MPa (1 à 50 bar).

Un fluide diluant tel que décrit dans l'étape a), peut être présent dans le milieu réactionnel lorsque le procédé est effectué en phase gazeuse, durant l'irradiation.

L'effluent obtenu après la réaction de réduction photocatalytique du dioxyde de carbone contient d'une part au moins une molécule en C1 ou plus, différente du dioxyde de carbone issue de la réaction et d'autre part de la charge non réagie, ainsi que l'éventuel fluide diluant, mais aussi des produits de réactions parallèles tels que le dihydrogène résultant de la réduction photocatalytique d'H2O lorsque ce composé est utilisé en tant que composé sacrificiel.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES

Exemple 1 : Photocatalyseur A - TiO2

Le photocatalyseur A est un semi-conducteur à base de TiO2 commercial (Aeroxide® P25, Aldrich™, pureté > 99,5%). La granulométrie du photocatalyseur mesurée par microscopie MET est de 21 nm et la surface spécifique mesurée par méthode BET est égale à 52 m2/g.

Exemple 2 : Photocatalyseur B - Pt/TiO2

0,0712 g de H2PtCl6,6H2O (37,5% en masse de métal) est inséré dans 500 ml d'eau distillée. 50 ml de cette solution sont prélevés et insérés dans un réacteur double enveloppe en verre. 3 ml de méthanol puis 250 mg de TiO2 (Aeroxide® P25, Aldrich™, pureté > 99,5%) sont alors ajoutés sous agitation pour former une suspension.

Le mélange est alors laissé sous agitation et sous rayonnement UV pendant deux heures. La lampe utilisée pour fournir le rayonnement UV est une lampe HPK™ à vapeur de mercure de 125W.

Le mélange est ensuite centrifugé pendant 10 minutes à 3000 tours par minute afin de récupérer le solide. Deux lavages à l'eau sont ensuite effectués, chacun des lavages étant suivi d'une centrifugation. La poudre récupérée est enfin placée dans une étuve à 70°C pendant 24 heures.

On obtient alors le photocatalseur B Pt/TiO2. La teneur en élément Pt est mesurée par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ou inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy "ICP-AES" selon la terminologie anglo-saxonne) à 0,93 % en masse.

Exemple 3 : Photocatalyseur C - Cu2O/Pt/TiO2

Une solution de Cu(NO3)2 est préparée en dissolvant 0,125 g de Cu(NO3)2, 3H2O (Sigma-Aldrich™, 98%) dans 50 ml d'un mélange 50/50 isopropanol/H2O, soit une concentration en Cu2+ de 10,4 mmol/L.

Dans le réacteur, ont été introduits : 0,20 g du photocatalyseur B, 25 ml d'eau distillée et enfin 25 ml d'isopropanol. Le système est purgé à l'obscurité sous un flux d'argon (100 ml/min) durant 2h. Le réacteur est thermostaté à 25°C tout au long de la synthèse.

Le flux d'argon est ensuite ralenti à 30 ml/min et l'irradiation du mélange réactionnel démarre. La lampe utilisée pour fournir le rayonnement UV est une lampe HPK™ à vapeur de mercure de 125 W. Puis, les 50 ml de solution de nitrate de cuivre sont ajoutées au mélange. Le mélange est laissé 10 heures sous agitation et irradiation.

Le mélange est ensuite centrifugé pendant 10 minutes à 3000 tours par minute afin de récupérer le solide. Deux lavages à l'eau sont ensuite effectués, chacun des lavages étant suivi d'une centrifugation. La poudre récupérée est enfin placée dans une étuve à 70°C pendant 24 heures.

On obtient alors le photocatalyseur C Cu2O/Pt/TiO2. La teneur en élément Cu est mesurée par ICP-AES à 2,2 % en masse. Par mesure XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry selon la terminologie anglo-saxonne), on mesure un recouvrement des particules de platine supérieur à 77% et des phases d'oxydes de cuivre à 67% en Cu2O et 33% en CuO.

Exemple 4 : Photocatalyseur D - CdS

Le photocatalyseur D est un semi-conducteur à base de CdS commercial (Aldrich®). La surface spécifique mesurée par méthode BET est égale à 70 m2/g.

Exemple 5 : Photocatalyseur E - ZnO

Le photocatalyseur E est un semi-conducteur à base de ZnO commercial (Lotus Synthesis™). La surface spécifique mesurée par méthode BET est égale à 50 m2/g.

Exemple 6 : Photocatalyseur F - CeO2

30,04 g de Ce(NO3)3 (Aldrich ®, 98%), sont dissous dans 150 mL d'eau distillée sous agitation. Une solution à 1M d'ammoniaque est préparée à partir d'une solution mère d'hydroxyde d'ammonium (Aldrich ®, 28-30%). La solution à 1M d'ammoniaque est ajoutée sous agitation dans la solution contenant Ce(NO3)3 jusqu'à atteindre un pH environ égal à 10. L'agitation est maintenue 3 heures.

Le mélange est ensuite centrifugé pendant 10 minutes à 3000 tours par minute afin de récupérer le solide. Deux lavages à l'eau sont ensuite effectués, chacun des lavages étant suivi d'une centrifugation. La poudre récupérée est enfin placée dans une étuve à 100°C pendant 12 heures. Le solide récupéré subi ensuite un traitement de calcination sous air à un débit de 1 L/g/h à 150°C pendant 1 heure puis à 450°C pendant 2 heure avec une montée en température de 5°C/min.

On obtient alors le photocatalyseur F CeO2. Une analyse par diffraction des rayons X montre la présence de phase CeO2 de manière majoritaire. Par microscopie électronique à transmission, la taille moyenne des particules est évaluée à 8 nm.

Exemple 7 : Mise en œuvre des solides en réduction photocatalytique du CO2 en phase liquide

Les photocatalyseurs A, B, C, D, E et F sont soumis à un test de réduction photocatalytique du CO2 en phase liquide dans un réacteur semi-ouvert agité en pyrex muni d'une fenêtre optique en quartz d'une surface de 1,257.10-3 m2 et d'une double enveloppe pour réguler la température de test.

Deux électrodes en cuivre de 1 cm de large et 4 cm de hauteur, et espacées de 10 cm, sont disposées de manière parallèle à l'extérieur du dispositif, étant entendu que le photocatalyseur n'est pas en contact électrique avec lesdites électrodes, et reliées à un générateur (Keysight, E36106A) de manière à appliquer un champ électrique dans la zone où se situe le photocatalyseur.

Environ 500 mg de photocatalyseur (soit 625 g/m2 d'électrode) sont mis en suspension dans 60 ml d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 0,15 mol/L. Le pH de la solution est à 9. Les tests sont réalisés à 25 °C sous pression atmosphérique avec un débit d'argon

de 300 ml/h pour entrainer les produits gazeux. On suit la formation des produits gazeux toutes les 6 minutes par micro chromatographie en phase gazeuse. La réduction photocatalytique du CO2 est suivie par la production d'acide formique par prélèvements de liquide toutes les 30 minutes lesquels sont analysés par chromatographie HPLC munie d'un détecteur UV. La source d'irradiation UV-Visible est fournie par une lampe Xe-Hg (Asahi™ , MAX302™). La puissance d'irradiation est toujours maintenue à 130 W/m2 mesurée pour une gamme de longueur d'onde comprise entre 315 et 400 nm. La durée du test est de 20 heures.

Des produits de réduction du CO2 sont identifiés, tels que le CO, le méthane, le méthanol ou encore l'acide formique. La comparaison des activités photocatalytiques moyennes sont exprimées en µmol d'acide formique produit par heure et par surface d'irradiation. Les résultats sont reportés dans le tableau 1. Les valeurs d'activité montrent que la mise en œuvre des solides selon l'invention présente systématiquement les meilleures performances photocatalytiques.

Photocatalyseur		Sans champ électrique	Champ électrique 200 V/m (Mise en œuvre selon l'invention)	Champ électrique 1 kV/m (Mise en œuvre selon l'invention)
		Production moyenne HCOOH (µmol/h/m^2)		
A	TiO_2	1	3	8
B	Pt/TiO_2	2	12	30
C	$Cu_2O/Pt/TiO_2$	207	302	774
D	CdS	14	32	79
E	ZnO	2	3	7
F	CeO_2	7	24	86

Tableau 1 : Performances des solides en activité moyenne pour la production d'acide formique à partir d'une solution aqueuse de carbonate de potassium

Exemple 8 : Mise en œuvre des solides en réduction photocatalytique du CO2 en phase gazeuse

Les solides A, B, C, D, E et F sont soumis à un test de réduction photocatalytique du CO2 en phase gazeuse dans un réacteur continu à lit traversé en acier muni d'une fenêtre optique en quartz d'une surface de 5,3.10-4 m2 et d'un fritté en face de la fenêtre optique sur lequel est déposé le solide photocatalytique.

Deux électrodes en cuivre de forme adaptée au réacteur, d'une surface totale de 0,28 cm2, et espacées en moyenne de 2,4 cm sont disposées à l'intérieur du dispositif. Les électrodes sont entourées d'un film Teflon®, étant entendu que le photocatalyseur n'est pas en contact électrique avec lesdites électrodes, et sont reliées à un générateur (Keysight, E36106A) de manière à appliquer un champ électrique dans la zone où se situe le photocatalyseur.

Environ 100 mg de photocatalyseur (soit 3571 g/m2 d'électrode) sont déposés sur le fritté. Les tests sont réalisés à température ambiante sous pression atmosphérique. Un débit de CO2 de 18 ml/h traverse un saturateur d'eau avant d'être distribué dans le réacteur. On suit la production de CH4 issu de la réduction du dioxyde de carbone, par une analyse de l'effluent toutes les 6 minutes par micro chromatographie en phase gazeuse. La source d'irradiation UV-Visible est fournie par une lampe Xe-Hg (Asahi™, MAX302™). La puissance d'irradiation est toujours maintenue à 130 W/m2 mesurée pour une gamme de longueur d'onde comprise entre 315 et 400nm. La durée du test est de 20 heures.

Des produits de réduction du CO2 sont identifiés, tels que le CO, le méthane ou encore l'éthane. La comparaison des activités photocatalytiques moyennes sont exprimées en µmol de méthane produits par heure et par surface d'irradiation. Les résultats sont reportés dans le tableau 2. Les valeurs d'activité montrent que la mise en œuvre des solides selon l'invention présente systématiquement les meilleures performances photocatalytiques.

Photocatalyseur		Sans champ électrique	Champ électrique 800 V/m (Mise en œuvre selon l'invention)	Champ électrique 4 kV/m (Mise en œuvre selon l'invention)
		Production moyenne CH_4 (µmol/h/m^2)		
A	TiO_2	1	3	12
B	Pt/TiO_2	157	356	768
C	$Cu_2O/Pt/TO$	459	712	1245
D	CdS	10	36	79
E	ZnO	7	12	32
F	CeO_2	3	19	45

Tableau 2 : Performances des solides en activité moyenne pour la production de méthane à partir d'un mélange CO_2 et H_2O en phase gazeuse

REVENDICATIONS

1. Procédé de réduction photocatalytique du dioxyde de carbone effectué en phase liquide et/ou en phase gazeuse, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

   a) on met en contact une charge contenant le dioxyde de carbone et au moins un composé sacrificiel avec un photocatalyseur,

   b) on soumet le photocatalyseur à un champ électrique externe, étant entendu que le photocatalyseur n'est pas en contact électrique avec les électrodes génératrices de champ,

   c) on irradie le photocatalyseur par au moins une source d'irradiation produisant au moins une longueur d'onde absorbable par ledit photocatalyseur de manière à réduire le dioxyde de carbone et oxyder le composé sacrificiel en présence dudit photocatalyseur activé par ladite source d'irradiation, de manière à produire un effluent contenant au moins en partie des molécules carbonées en C1 ou plus, différentes du CO2.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, lorsqu'il est effectué en phase gazeuse, le composé sacrificiel est un composé gazeux choisi parmi l'eau, l'ammoniaque, le dihydrogène, le méthane ou un alcool.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, lorsqu'il est effectué en phase liquide, le composé sacrificiel est un composé oxydable liquide ou solide soluble dans la charge liquide, choisi parmi l'eau, l'ammoniaque, un alcool, un aldéhyde ou une amine.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel un fluide diluant est présent dans les étapes a) et/ou c).

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la source d'irradiation est une source d'irradiation naturelle ou artificielle.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la source d'irradiation émet à au moins dans une gamme de longueurs d'ondes comprise entre 280 nm et 2500 nm.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le photocatalyseur est soumis à un champ électrique compris entre 10 V/m et 100 kV/m.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le photocatalyseur est composé d'un ou de plusieurs semi-conducteurs inorganiques, organiques ou organique-inorganique, et/ou d'un ou de plusieurs complexes de métaux de transition.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le photocatalyseur est un semi-conducteur inorganique choisi parmi un ou plusieurs éléments du groupe IVA, tels que le silicium, le germanium, le carbure de silicium ou le silicium-germanium, d'éléments des groupes IIIA et VA, tels que GaP, GaN, InP et InGaAs, ou d'éléments des groupes IIB et VIA, tels que CdS, ZnO et ZnS, ou d'éléments des groupes IB et VIIA, tels que CuCl et AgBr, ou d'éléments des groupes IVA et VIA, tels que PbS, PbO, SnS et PbSnTe, ou d'éléments des groupes VA et VIA, tels que Bi_2Te_3 et Bi_2O_3, ou d'éléments des groupes IIB et VA, tels que Cd_3P_2, Zn_3P_2 et Zn_3As_2, ou d'éléments des groupes IB et VIA, tels que CuO, Cu_2O et Ag_2S, ou d'éléments des groupes VIIIB et VIA, tels que CoO, PdO, Fe_2O_3 et NiO, ou d'éléments des groupes VIB et VIA, tels que MoS_2 et WO_3, ou d'éléments des groupes VB et VIA, tels que V_2O_5 et Nb_2O_5, ou d'éléments des groupes IVB et VIA, tels que TiO_2 et HfS_2, ou d'éléments des groupes IIIA et VIA, tels que In_2O_3 et In_2S_3, ou d'éléments des groupes VIA et des lanthanides, tels que Ce_2O_3, Pr_2O_3, Sm_2S_3, Tb_2S_3 et La_2S_3, ou d'éléments des groupes VIA et des actinides, tels que UO_2 et UO_3.

10. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le photocatalyseur est un semi-conducteur organique choisi parmi le tétracène, l'anthracène, le polythiophène, le polystyrènesulfonate, les phosphyrènes, les fullerènes et les nitrures de carbone.

11. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le photocatalyseur est un semi-conducteur organique-inorganique choisi parmi les solides cristallisés de type MOF.

12. Procédé selon à la revendication 8, dans lequel le(s) complexe(s) de métaux de transition se présentent sous la forme d'un centre métallique de degré d'oxydation varié et de ligands organiques ayant la formule suivante M(L)n, avec M l'élément métallique et les n ligands organiques L, avec l'élément métallique M compris dans les métaux de transition du tableau périodique des éléments, de manière préférée l'élément métallique M est le Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Ir.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/060749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 53/86(2006.01)i; ***B01J 35/00***(2006.01)i; ***B01J 37/34***(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)

B01D; B01J

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	HUANG ZHENGFENG ET AL. "Effect of Electric Field on CO2Photoreduction by TiO2Film" *JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS, WARRENDALE, PA, US,* Vol. 46, No. 2, 26 October 2016 (2016-10-26), pages 999-1004, [retrieved on 2016-10-26] DOI: 10.1007/S11664-016-5050-Z ISSN: 0361-5235, XP036133331 page 1001 - page 1002; figure 1	1-12
A	JAMES L. WHITE ET AL. "Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes" *CHEMICAL REVIEWS,* US, Vol. 115, No. 23, 07 October 2015 (2015-10-07), pages 12888-12935 DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00370 ISSN: 0009-2665, XP055515666 the whole document paragraphs [2.5.2], [2.7.3], [03.1]	1-12
A	WO 2018197435 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 01 November 2018 (2018-11-01) the whole document	1-12

☑ 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
29 April 2020	**12 May 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Gzil, Piotr** Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016058862 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT ET AL.) 21 April 2016 (2016-04-21) the whole document	1-12
A	CN 105126609 A (UNIV GUANGXI) 09 December 2015 (2015-12-09) the whole document	1-12
A	CN 106890565 A (UNIV GUANGXI) 27 June 2017 (2017-06-27) the whole document	1-12
A	JP H0463115 A (HITACHI LTD) 28 February 1992 (1992-02-28) the whole document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/060749

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018197435	A1	01 November 2018	AU	2018258985	A1	17 October 2019
				CN	110536750	A	03 December 2019
				EP	3615211	A1	04 March 2020
				FR	3065650	A1	02 November 2018
				WO	2018197435	A1	01 November 2018
WO	2016058862	A1	21 April 2016	EP	3206788	A1	23 August 2017
				FR	3026965	A1	15 April 2016
				WO	2016058862	A1	21 April 2016
CN	105126609	A	09 December 2015	NONE			
CN	106890565	A	27 June 2017	NONE			
JP	H0463115	A	28 February 1992	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2020/060749

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01D53/86 B01J35/00 B01J37/34
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)
B01D B01J

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	HUANG ZHENGFENG ET AL: "Effect of Electric Field on CO2Photoreduction by TiO2Film", JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS, WARRENDALE, PA, US, vol. 46, no. 2, 26 octobre 2016 (2016-10-26), pages 999-1004, XP036133331, ISSN: 0361-5235, DOI: 10.1007/S11664-016-5050-Z [extrait le 2016-10-26] page 1001 - page 1002; figure 1 ----- -/--	1-12

[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
29 avril 2020	12/05/2020

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	Gzil, Piotr

1

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	JAMES L. WHITE ET AL: "Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes", CHEMICAL REVIEWS, vol. 115, no. 23, 7 octobre 2015 (2015-10-07), pages 12888-12935, XP055515666, US ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00370 le document en entier alinéas [2.5.2], [2.7.3], [03.1]	1-12
A	WO 2018/197435 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 1 novembre 2018 (2018-11-01) le document en entier	1-12
A	WO 2016/058862 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT ET AL.) 21 avril 2016 (2016-04-21) le document en entier	1-12
A	CN 105 126 609 A (UNIV GUANGXI) 9 décembre 2015 (2015-12-09) le document en entier	1-12
A	CN 106 890 565 A (UNIV GUANGXI) 27 juin 2017 (2017-06-27) le document en entier	1-12
A	JP H04 63115 A (HITACHI LTD) 28 février 1992 (1992-02-28) le document en entier	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2020/060749

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018197435 A1	01-11-2018	AU 2018258985 A1	17-10-2019
		CN 110536750 A	03-12-2019
		EP 3615211 A1	04-03-2020
		FR 3065650 A1	02-11-2018
		WO 2018197435 A1	01-11-2018
WO 2016058862 A1	21-04-2016	EP 3206788 A1	23-08-2017
		FR 3026965 A1	15-04-2016
		WO 2016058862 A1	21-04-2016
CN 105126609 A	09-12-2015	AUCUN	
CN 106890565 A	27-06-2017	AUCUN	
JP H0463115 A	28-02-1992	AUCUN	