

(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  
9 avril 2009 (09.04.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2009/044066 A2**

(51) Classification internationale des brevets :

*C03C 3/00* (2006.01)      *C03C 17/34* (2006.01)  
*C03C 4/12* (2006.01)      *C09K 11/02* (2006.01)  
*C03C 10/16* (2006.01)      *C09K 11/77* (2006.01)  
*C03C 17/23* (2006.01)      *C04B 41/89* (2006.01)  
*C03C 17/245* (2006.01)

avenue Reille, F-7501 Paris (FR). **HUIGNARD, Arnaud**  
[FR/FR]; 33 bis rue Lamarck, F-75018 Paris (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39  
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/051602

(22) Date de dépôt international :

9 septembre 2008 (09.09.2008)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0757467      10 septembre 2007 (10.09.2007)      FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18 av-  
enue d'Alsace, 92400 COURBEVOIE (FR).

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BESSON,**  
**Sophie** [FR/FR]; 9 bis rue du Hainaut, F-75019 Paris  
(FR). **VERMERSCH, François-Julien** [FR/FR]; 26

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

(54) Title: MATERIAL WITH PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

(54) Titre : MATERIAU A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES

(57) Abstract: The invention relates to a material comprising a substrate covered over at least a part of at least one face thereof by a coating comprising photocatalytic titanium oxide, characterised in that said substrate and/or a coating arranged between said substrate and said coating comprising photocatalytic titanium oxide has at least one compound which can convert radiation the wavelength of which is in the visible range, or the infrared range into a radiation the wavelength of which is in the ultraviolet range.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un matériau comprenant un substrat revêtu sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement comprenant de l'oxyde de titane photocatalytique, caractérisé en ce que ledit substrat et/ou un revêtement disposé entre ledit substrat et ledit revêtement comprenant de l'oxyde de titane photocatalytique comprend au moins un composé susceptible de convertir un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans le domaine du visible ou de l'infrarouge en un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans le domaine de l'ultraviolet.

WO 2009/044066 A2

5

**MATERIAU A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES**

La présente invention concerne le domaine des matériaux  
10 photocatalytiques, en particulier des matériaux présentant une activité  
photocatalytique lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements de faible énergie.

L'oxyde de titane, en particulier lorsqu'il est cristallisé sous forme anatase,  
présente des propriétés photocatalytiques : excité par un rayonnement dont la  
longueur d'onde est inférieure ou égale à 380 nm, donc situé dans le domaine de  
15 l'ultraviolet, il a la particularité de catalyser des réactions d'oxydation radicalaire.  
Sous l'effet du rayonnement, une paire électron-trou est créée, qui contribue à  
dégrader les composés organiques éventuellement présents sur la surface de  
l'oxyde de titane. Un matériau comprenant un revêtement à base d'oxyde de  
titane photocatalytique présente ainsi des propriétés autonettoyantes,  
20 antibactériennes, ou encore d'épuration d'effluents liquides ou gazeux pollués  
particulièrement appréciables. De tels matériaux sont connus par exemple de la  
demande EP-A-0 850 204.

Un inconvénient de l'oxyde de titane est que son activité photocatalytique  
est principalement déclenchée par un rayonnement de forte énergie, en  
25 l'occurrence un rayonnement ultraviolet. Cet inconvénient n'est pas préjudiciable  
lorsque le matériau est exposé au rayonnement solaire, car ce dernier comprend  
des composantes dans l'ultraviolet, mais le devient lorsque le matériau est situé  
dans un lieu peu soumis aux rayonnements ultraviolets (pièce d'une habitation,  
habitacle de véhicule, tunnel...). La majeure partie du rayonnement ultraviolet  
30 solaire est en effet absorbée par les vitrages, tandis que les sources lumineuses  
artificielles n'émettent que faiblement dans l'ultraviolet. Il est donc souhaitable de  
développer des couches photocatalytiques dont l'activité peut être élevée pour  
des longueurs d'onde situées dans le domaine du visible, voire de l'infrarouge.

Des solutions ont été proposées à ce problème, qui consistent en particulier à doper le réseau cristallin de l'oxyde de titane par divers atomes (par exemple l'azote) dans le but de modifier le gap entre les bandes de valence et de conduction de l'oxyde de titane. De telles solutions sont par exemple décrites dans la demande WO2005/102953.

Ces solutions ne sont toutefois pas dénuées d'inconvénients, car le matériau ainsi dopé présente une absorption dans le domaine du visible, donc une certaine coloration. Le dopage crée en outre des défauts dans la structure de l'oxyde de titane qui entraînent une diminution du rendement quantique.

L'invention a pour but de proposer un matériau photocatalytique à base d'oxyde de titane dont l'activité photocatalytique peut être élevée même en l'absence de rayonnements ultraviolets tout en étant dépourvu des inconvénients susmentionnés.

A cet effet, l'invention a pour objet un matériau comprenant un substrat revêtu sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement comprenant de l'oxyde de titane photocatalytique. Le matériau est caractérisé en ce que ledit substrat et/ou un revêtement disposé entre ledit substrat et ledit revêtement comprenant de l'oxyde de titane photocatalytique comprend au moins un composé susceptible de convertir un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans le domaine du visible ou de l'infrarouge en un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans le domaine de l'ultraviolet.

Le composé susceptible de convertir un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans le domaine du visible ou de l'infrarouge en un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans le domaine de l'ultraviolet sera appelé « composé convertisseur de longueurs d'onde » dans toute la suite du texte ainsi que dans les revendications. Il est entendu que ce terme ne peut pas être interprété autrement. Il ne peut en particulier pas être interprété comme couvrant des composés non susceptibles d'émettre des rayonnements ultraviolets, ou comme couvrant des composés capables de convertir un rayonnement compris dans le domaine de l'ultraviolet en un rayonnement compris dans le domaine du visible ou de l'infrarouge.

Au sens de la présente invention, le domaine de l'ultraviolet comprend les longueurs d'onde comprises entre 100 et 400 nm. Le domaine du visible

comprend les longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm. Le domaine de l'infrarouge comprend les longueurs d'onde comprises entre 800 nm et 12 micromètres.

Les composés fluorescents ont la particularité, lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement d'une longueur d'onde donnée, de réémettre un second rayonnement de longueur d'onde plus élevée, donc d'énergie plus faible que celle du rayonnement incident.

Il a toutefois été récemment découvert des composés capables d'émettre un rayonnement d'énergie plus élevée que le rayonnement incident. Ce phénomène, qui s'explique par des absorptions successives de plusieurs photons par un même ion ou par des absorptions par des ions différents suivies de transferts d'énergie entre lesdits ions, est extrêmement rare. Il ne se produit en effet que pour quelques ions, en particulier des ions de terres rares ou de métaux de transition. En outre, le rendement de luminescence associé est généralement très faible car la probabilité d'occurrence du phénomène est elle-même très faible. Parmi ces composés, certains convertissent des rayonnements infrarouges en rayonnements visibles, et trouvent des applications dans le domaine de l'imagerie, du photovoltaïsme etc. D'autres, plus rares, et qui sont appelés « composés convertisseurs de longueurs d'onde » dans le cadre de l'invention, sont capables de convertir des rayonnements visibles ou infrarouges en rayonnements ultraviolets.

Dans le matériau selon l'invention, un tel composé est présent sous le revêtement photocatalytique à base d'oxyde de titane, soit au sein d'une sous-couche, soit au sein du substrat lui-même. Le principe de fonctionnement de l'invention peut être schématiquement présenté de la manière suivante : l'oxyde de titane étant transparent à la majeure partie du rayonnement visible ou infrarouge, ce rayonnement traverse le revêtement photocatalytique, puis est en partie absorbé par le composé convertisseur de longueurs d'onde. Ce composé réémet alors de manière isotrope un rayonnement ultraviolet, dont une partie est absorbée par l'oxyde de titane. L'oxyde de titane, excité par ce rayonnement ultraviolet, joue alors pleinement son rôle de photocatalyseur. Il est important que le composé convertisseur de longueurs d'onde soit disposé sous le revêtement

photocatalytique et non au-dessus car les salissures organiques doivent être en contact avec l'oxyde de titane.

Le substrat est de préférence en verre (notamment en verre silico-sodocalcique ou borosilicate), en céramique, en vitrocéramique ou en matière polymérique. Il est avantageusement plan ou bombé. Le substrat est de préférence au moins partiellement transparent. Le substrat peut également être fibreux, par exemple un matelas de laine minérale (laine de verre ou de roche), un feutre ou tissu de fibres de verre ou de silice. Lorsque le substrat est en matière polymérique, il est de préférence en polycarbonate, polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polychlorure de vinyle (PVC), polyéthylène, polypropylène.

L'oxyde de titane est de préférence au moins partiellement cristallisé sous la forme anatase, car il s'agit de la forme cristalline la plus active. La forme rutile, seule ou en mélange avec la forme anatase, est également intéressante.

Le revêtement comprenant de l'oxyde de titane peut être constitué d'oxyde de titane : il peut s'agir par exemple d'un revêtement obtenu par des procédés mettant en œuvre des précurseurs organométalliques de l'oxyde de titane sous forme liquide, solide ou gazeuse, comme les procédés de type sol-gel ou CVD (dépôt chimique en phase vapeur, éventuellement assisté par plasma, de préférence sous pression atmosphérique). Il peut également s'agir de revêtements obtenus par des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) comme la pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique (procédé magnétron), ou l'évaporation. Des techniques de dépôt de l'oxyde de titane par procédé magnétron sont par exemple décrites dans la demande WO 02/24971. Dans le cas d'un dépôt par procédé magnétron, des sous-couches favorisant la croissance épitaxiale de  $\text{TiO}_2$  anatase, notamment  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{SrTiO}_3$ , peuvent être préalablement déposées, tel que décrit dans la demande WO 2005/040058.

Le revêtement comprenant de l'oxyde de titane peut aussi comprendre des particules d'oxyde de titane dispersées dans un liant organique et/ou minéral, notamment un liant minéral obtenu par voie sol-gel. Les particules sont de préférence de taille nanométrique (nanoparticules), notamment de diamètre moyen compris entre 0,5 et 100 nm, notamment entre 1 et 80 nm. Elles sont généralement constituées d'amas de grains ou de cristallites élémentaires de

diamètre compris entre 0,5 et 10 nm. Les particules sont de préférence au moins en partie cristallisées sous la forme anatase. Le liant est de préférence minéral de manière à ne pas être dégradé par l'activité photocatalytique de l'oxyde de titane. Il est de préférence à base de silice ( $\text{SiO}_2$ ), alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zircone ( $\text{ZrO}_2$ ), ou de l'un quelconque de leurs mélanges. Le revêtement comprenant de l'oxyde de titane est avantageusement obtenu par voie sol-gel, par exemple par enduction laminaire, spin-coating, ou encore cell-coating, de solutions comprenant un précurseur du liant (généralement un composé organométallique) et des particules d'oxyde de titane. Le liant est de préférence un liant de silice ( $\text{SiO}_2$ ), qui peut être aisément obtenu par voie sol-gel à partir d'alcoolates de silicium (par exemple le TEOS, tétraéthoxysilane). Ce liant, notamment le liant de silice, peut avantageusement être mésoporeux, au sens où il contient des pores généralement ordonnés dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm. Un tel liant est par exemple connu de la demande WO 03/087002, et permet d'obtenir des activités photocatalytiques particulièrement élevées.

L'épaisseur du revêtement photocatalytique est de préférence supérieure ou égale à 5 nm, notamment 10 nm et/ou inférieure ou égale à 1 micromètre, notamment 50 nm lorsque le revêtement est constitué d'oxyde de titane. De fortes épaisseurs conduisent en effet à une réflexion du rayonnement visible élevée et par conséquent indésirable dans certaines applications où l'aspect optique est important (en particulier les vitrages). Il est possible d'insérer sous le revêtement photocatalytique au moins une couche dont la fonction est de diminuer la réflexion lumineuse du matériau et/ou de rendre la coloration en réflexion plus neutre. Il peut en particulier s'agir des couches ou empilements de couches décrits dans la demande WO 02/24971. Le revêtement photocatalytique peut également être lui-même compris dans un empilement anti-reflets, comme décrit dans la demande WO 2005/110937.

Le revêtement comprenant l'oxyde de titane est de préférence en contact avec l'air, donc la seule couche déposée sur le substrat ou la dernière couche de l'empilement. Le revêtement comprenant l'oxyde de titane peut toutefois être lui-même revêtu d'une très fine couche, de préférence non-couvrante, d'un oxyde comprenant du silicium, notamment et de manière préférée à base de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Cette couche permet de conférer des propriétés d'hydrophilie photo-

induites prolongées même dans l'obscurité et/ou d'améliorer la résistance à l'abrasion de l'empilement. Son épaisseur est de préférence inférieure ou égale à 5 nm. La demande WO 2005/040056 décrit de telles surcouches.

Le revêtement comprenant l'oxyde de titane peut aussi être revêtu d'une très fine couche métallique, de préférence non-couvrante (par exemple sous forme de micro-grille), notamment à base de métal choisi parmi l'argent, le platine, le palladium. Cette couche électro-conductrice permet d'éviter les recombinaisons des paires électron-trou produites lors de l'activation de l'oxyde de titane.

Le ou chaque composé convertisseur de longueurs d'onde comprend de préférence au moins un ion d'une terre rare ou d'un métal de transition inséré dans une matrice minérale. Les matrices minérales présentent en effet des durabilités plus élevées que les matrices organiques. Les ions de terres rares (lanthanides) sont préférés car ils présentent les rendements de conversion les plus élevés.

Les ions d'une terre rare ou d'un métal de transition sont de préférence choisis parmi les ions  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Il peut être préférable d'utiliser deux ions différents, l'un absorbant le rayonnement visible ou infrarouge, l'autre réémettant un rayonnement ultraviolet après transfert d'énergie. Les couples formés par l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  (qui absorbe pour des longueurs d'onde proches de 980 nm) avec  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Tm}^{3+}$  ou  $\text{Er}^{3+}$  permettent par exemple d'obtenir de forts rendements de luminescence. Le couple d'ions  $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  est également intéressant. Dans le cas où un ion d'une seule nature est utilisé, les ions  $\text{Pr}^{3+}$  ou  $\text{Er}^{3+}$  sont préférés.

Il peut être avantageux dans des applications du type vitrage de choisir de composés convertisseurs de longueur d'ondes qui absorbent le rayonnement infrarouge et non le rayonnement visible, ce qui est le cas par exemple de composés contenant un couple  $\text{Yb}^{3+} / \text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Tm}^{3+}$  ou  $\text{Er}^{3+}$  décrit précédemment.

La matrice minérale peut être amorphe (il peut par exemple s'agir d'un verre), ou cristallisée. L'avantage de choisir une matrice amorphe est qu'elle peut contenir de grandes quantités d'ions. Les matrices cristallisées sont toutefois préférées car l'environnement des ions (et donc leur spectre d'émission / absorption) est parfaitement contrôlé. En outre, les matrices amorphes

contiennent généralement plus de défauts structuraux, ce qui peut entraîner la création de niveaux énergétiques intermédiaires et faciliter ainsi les désexcitations par transferts non radiatifs (par exemple par émission de phonons) ou par transferts radiatifs, mais de faible énergie.

5 Dans le cas où la matrice est cristallisée, l'ion actif doit pouvoir s'insérer dans le réseau cristallin à la place d'un ion de la matrice. De ce fait, des matrices contenant des atomes d'yttrium (Y), de lanthane (La), de gadolinium (Gd) ou de lutétium (Lu) sont préférées, car il a été observé que les ions de terres rares pouvaient aisément se substituer à ces ions au sein d'un réseau cristallin.

10 La fréquence de phonons de la matrice cristalline est de préférence au moins quatre fois inférieure à la fréquence d'émission de manière à éviter les désexcitations par transferts non radiatifs. De ce fait, les matrices cristallines préférées sont choisies parmi les halogénures (notamment les fluorures, mais aussi les bromures ou les chlorures) ou les oxydes.

15 La matrice minérale est par exemple choisie (de manière non-limitative) parmi  $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{TeO}_2$ , ou  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG). La quantité d'ions dopants est généralement comprise entre 0,01 et 50% (en moles par rapport aux ions auxquels ils se substituent), plus particulièrement entre 5 et 50% lorsqu'il s'agit de  $\text{Yb}^{3+}$  et entre 0,01 et 10% pour les autres ions dopants précédemment cités.

20 Les composés convertisseurs de longueurs d'onde suivants se sont révélés particulièrement efficaces :  $\text{TeO}_2$  dopé  $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopé  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2$  dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{NaYF}_4$  dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ . Par « dopé », on entend que la matrice comprend les ions cités, sans nécessairement préjuger de la quantité d'ions présents, qui peut être relativement élevée, comme indiqué précédemment.

25 Le composé convertisseur de longueurs d'onde peut être compris dans le substrat. Ce dernier peut ainsi être une vitrocéramique comprenant des cristaux et un liant amorphe, au moins une partie desdits cristaux constituant des composés convertisseurs de longueurs d'onde. Des vitrocéramiques à base de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$  dans lesquelles des cristaux de  $\text{CaF}_2$  se forment, lesquels cristaux insèrent dans leur structure cristalline des ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  sont ainsi

30



capables d'absorber un rayonnement dont la longueur d'onde est de 980 nm pour réémettre un rayonnement centré sur la longueur d'onde de 380 nm.

Le composé convertisseur de longueurs d'onde peut alternativement ou cumulativement être compris dans un revêtement disposé entre le substrat et le revêtement comprenant de l'oxyde de titane photocatalytique. Ce revêtement est  
5 appelé dans la suite du texte « revêtement convertisseur de longueurs d'onde ».

Le composé convertisseur de longueurs d'onde peut être compris dans le revêtement sous forme de particules dispersées dans un liant minéral ou organique. Ces particules sont de préférence de taille inférieure à 500 nm,  
10 notamment 300 nm et même 200 nm ou 100 nm de manière à ne pas générer de diffusions parasites susceptibles d'affecter la transparence du matériau. La diffusion peut également être évitée en choisissant un liant dont l'indice de réfraction est égal à celui des particules. La quantité de particules du composé convertisseur d'énergie au sein du liant est au moins égale à 1% (en masse) et de  
15 préférence supérieure à 5%. L'épaisseur du revêtement est de préférence au moins égale à 100 nm, de préférence supérieure ou égale à 500 nm et même supérieure ou égale à 1 µm et/ou inférieure ou égale à 10 µm, voire 5 µm.

Le liant organique peut être par exemple du type acrylique, époxy, cellulosique, ou encore silicone, ce dernier type étant préféré car moins sensible  
20 à une éventuelle dégradation par l'oxyde de titane photocatalytique. Si nécessaire, une couche barrière peut être disposée entre le revêtement convertisseur de longueurs d'onde et le revêtement photocatalytique pour éviter toute dégradation du premier revêtement par le second.

Le liant minéral peut être par exemple un liant en un matériau choisi parmi  
25 la silice ( $\text{SiO}_2$ ), l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) ou un de leurs mélanges. Ce liant peut notamment être obtenu par un procédé de décomposition de précurseurs organométalliques ou halogénures, par exemple procédé du type sol-gel, ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et à pression atmosphérique (APPECVD). Le liant peut également être un émail ou une  
30 glaçure, obtenu par fusion d'une fritte de verre déposée par exemple par sérigraphie.

Le revêtement convertisseur de longueurs d'onde peut aussi être constitué d'un composé convertisseur de longueurs d'onde. Contrairement au mode de

réalisation précédemment décrit, dans lequel des particules actives étaient dispersées dans un liant, le composé convertisseur de longueurs d'onde forme en lui-même le revêtement.

Diverses techniques sont possibles pour déposer ce revêtement : des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en particulier assistées par plasma et à pression atmosphérique, des techniques du type sol-gel, ou des techniques de dépôt physique en phase vapeur, par exemple par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique (procédé magnétron), ou par évaporation. Le revêtement, lorsque le composé convertisseur de longueurs d'onde comprend une matrice minérale amorphe, peut aussi être un émail ou une glaçure obtenu par fusion d'une fritte de verre déposée par exemple par sérigraphie.

Une sous-couche ou un empilement de sous-couches réfléchissant au moins une partie du rayonnement ultraviolet est avantageusement disposée entre le revêtement convertisseur de longueurs d'onde et le substrat. Le rayonnement ultraviolet émis par le composé convertisseur de longueurs d'onde est en effet isotrope, si bien qu'une partie de ce rayonnement est émis en direction du substrat et non en direction du revêtement photocatalytique. Grâce à la sous-couche réfléchissant au moins une partie du rayonnement ultraviolet, cette partie du rayonnement émis est réfléchi vers le revêtement photocatalytique, permettant ainsi d'augmenter l'activité de ce dernier. Des empilements de sous-couches contenant au moins trois couches ayant alternativement des indices de réfraction bas et élevés sont préférés car ils présentent une réflexion très faible dans le domaine du visible, mais une réflexion forte dans le domaine de l'ultraviolet.

Un mode de réalisation préféré consiste en un substrat en verre silico-sodo-calcique transparent revêtu par une couche de silice obtenue par un procédé du type sol-gel comprenant des composés convertisseurs de longueurs d'onde sous forme particulaire, cette couche étant elle-même surmontée par une couche de silice obtenue également par un procédé du type sol-gel et comprenant des particules d'oxyde de titane cristallisé sous forme anatase.

Lorsque le substrat contient des ions alcalins (cas notamment du verre silico-sodo-calcique, lequel contient environ 13% en poids d'oxyde de sodium),

ces derniers sont susceptibles de migrer, notamment sous l'effet de la température, au sein des couches qui surmontent le substrat. Cette migration étant susceptible d'occasionner une diminution du rendement de luminescence du composé convertisseur de longueurs d'onde, il est préférable de disposer entre le substrat et le revêtement convertisseur de longueurs d'onde une sous-couche faisant office de barrière à la migration des ions alcalins. Une telle sous-couche, connue par ailleurs, peut être par exemple en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SnO}_2$  etc.

L'invention a également pour objet différents produits incorporant le matériau selon l'invention. Lorsque le substrat est transparent, notamment lorsqu'il est en verre silico-sodo-calcique, le matériau selon l'invention peut être incorporé dans un vitrage, par exemple vitrage simple, multiple et/ou feuilleté, vitrage bombé et/ou trempé, vitrage clair ou teinté. Le matériau selon l'invention peut également être incorporé dans un écran de visualisation, un aquarium, une serre, du mobilier d'intérieur, du carrelage, un miroir. Dans ce dernier cas, le substrat peut être un miroir comprenant une feuille de verre transparent sur une face duquel est déposée une couche d'argent revêtue par une laque. Le miroir obtenu présente ainsi des propriétés autonettoyantes et antibuée particulièrement appréciables par exemple dans une salle de bain. Le matériau selon l'invention peut également être utilisé en lunetterie. Le matériau peut encore être utilisé comme carrelage, notamment en verre, par exemple tel que décrit dans la demande FR-A-2868799.

Le matériau selon l'invention, en particulier lorsque le substrat est fibreux, peut être incorporé dans une structure de filtration et d'épuration d'effluents liquides ou gazeux.

Compte tenu de ses propriétés d'activation par le rayonnement visible ou infrarouge, le matériau selon l'invention peut être utilisé au sein d'une habitation ou d'un habitacle de véhicule pour dégrader les salissures organiques déposées sur sa surface.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples de réalisation exposés ci-après, qui illustrent la présente invention sans toutefois la limiter.

## EXEMPLE 1

Dans cet exemple, le composé convertisseur de longueurs d'onde est compris dans un revêtement de type émail.

5 Des particules micrométriques d'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) dopé avec 18% (en mole) d'ytterbium  $Yb^{3+}$  et 2% de terbium  $Tb^{3+}$  sont dispersées dans une fritte de verre à bas point de fusion ( $600^\circ C$ ) à base de silice et d'oxyde de bismuth. La pâte obtenue est déposée sur un substrat de verre silico-sodo-calcique par sérigraphie, puis recuite pendant 6 minutes à une température de  $680^\circ C$ . Après  
10 refroidissement, une couche d'oxyde de titane de 50 nm d'épaisseur est déposée de manière connue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en utilisant le tétraisopropylate de titane comme précurseur.

Le processus de photocatalyse est activé par excitation par une lampe émettant majoritairement entre 900 et 1000 nm. Sous ces rayonnements, le  
15 matériau convertisseur de longueurs d'onde émet à 380 nm, longueur d'onde qui déclenche l'effet photocatalytique.

## EXEMPLE 2

20

Cet exemple illustre un mode de réalisation dans lequel le composé convertisseur de longueurs d'onde est compris dans un revêtement en étant dispersé dans un liant de silice sol-gel.

A 4 ml d'une solution colloïdale de nanoparticules de  $NaYF_4$  : 20 mol%  
25  $Yb^{3+}$ , 2 mol%  $Er^{3+}$  est ajouté 1 ml d'un sol de silice sol-gel. Le diamètre des nanoparticules est de  $30\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ , la concentration massique de la solution colloïdale en nanoparticules étant de 10%. Le sol de silice sol-gel est obtenu par hydrolyse (durée = 4 heures) d'un mélange de tétraéthoxysilane (TEOS), d'éthanol absolu et d'une solution aqueuse de pH = 2,5 acidifiée à l'aide d'acide  
30 chlorhydrique, les rapports molaires respectifs des différents constituants du mélange étant 1 :4 :4. La solution contenant les nanoparticules de  $NaYF_4$  : 20%  $Yb$ , 2 mol%  $Er^{3+}$  et de silice sol-gel est ensuite déposée par spin-coating sur un substrat de verre silico-sodo-calcique préalablement nettoyé à l'aide d'une

solution aqueuse contenant 2% massique de RBS (tensioactif). Le revêtement obtenu est ensuite séché à 100°C pendant 1 heure, puis recuit à 450°C pendant 3 heures. L'épaisseur du revêtement est de 450 nm, sa transmission lumineuse étant supérieure à 80% sur l'ensemble du spectre visible.

5           A l'issue de ces étapes, il est procédé au dépôt d'un revêtement photocatalytique à base de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dispersées dans un liant mésoporeux de silice sol-gel. Pour ce faire, on mélange dans une première étape 22,3 ml de tétraéthoxysilane, 22,1 ml d'éthanol absolu, 9 ml de HCl dans de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que la solution devienne limpide (pH de 1,25), puis on  
10 place la solution obtenue à 60°C pendant 1h. Dans une deuxième étape, on ajoute au sol obtenu précédemment un agent structurant organique, sous la forme d'une solution d'un copolymère blocs polyoxyéthylène-polyoxypropylène commercialisé par la société BASF sous la marque enregistrée Pluronic PE6800 (masse molaire 8000), en proportions telles que le rapport molaire PE6800/Si =  
15 0,01. Ceci est obtenu en mélangeant 3,78 g de PE6800, 50 ml d'éthanol et 25 ml du sol. Des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  cristallisées sous la forme anatase et de taille 50 nm environ sont ajoutées à la composition liquide ainsi obtenue avant le dépôt sur échantillon, dans une quantité telle que le rapport atomique Ti/Si est égal à 1. Le dépôt se fait par spin-coating. Les échantillons subissent ensuite un traitement  
20 thermique à 250 °C pendant 2 heures afin de consolider le revêtement mésoporeux et d'évacuer le solvant et l'agent structurant organique. Les pores du revêtement ainsi formé ont une taille de 4-5 nm.

Le processus de photocatalyse est activé par excitation par une lampe émettant majoritairement entre 900 et 1000 nm. Sous ce rayonnement, le  
25 matériau convertisseur de longueurs d'onde émet à 380 nm, longueur d'onde qui déclenche l'effet photocatalytique.

### EXEMPLE 3

30           Dans cet exemple, le composé convertisseur de longueurs d'onde est compris dans le substrat lui-même.

Le substrat est une vitrocéramique obtenue par céramisation d'un verre mère de composition molaire  $\text{SiO}_2$  (47%) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (19%) /  $\text{CaF}_2$  (28%)  $\text{TbF}_3$  (2%) /

YbF<sub>3</sub> (3%). On peut penser que le composé convertisseur de longueurs d'onde est constitué par une matrice de CaF<sub>2</sub> dopée par des ions Tb<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>.

5 Sur ce substrat vitrocéramique est déposé un revêtement de TiO<sub>2</sub> d'épaisseur égale à 50 nm. Ce revêtement est déposé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à l'aide de tétraisopropylate de titane (TiPt) à 500°C.

Le processus de photocatalyse est activé par excitation par une lampe émettant majoritairement entre 900 et 1000 nm. Sous ces rayonnements, le matériau convertisseur de longueurs d'onde émet à 380 nm, longueur d'onde qui déclenche l'effet photocatalytique.

## **REVENDICATIONS**

5

1. Matériau comprenant un substrat revêtu sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement comprenant de l'oxyde de titane photocatalytique, caractérisé en ce que ledit substrat et/ou un revêtement disposé entre ledit substrat et ledit revêtement comprenant de l'oxyde de titane photocatalytique comprend au moins un composé susceptible de convertir un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans le domaine du visible ou de l'infrarouge en un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans le domaine de l'ultraviolet (composé convertisseur de longueurs d'onde).

10

2. Matériau selon la revendication 1, tel que le substrat est en verre, céramique, vitrocéramique ou en matière polymérique.

15

3. Matériau selon l'une des revendications précédentes, tel que l'oxyde de titane est au moins partiellement cristallisé sous la forme anatase.

4. Matériau selon l'une des revendications précédentes, tel que le revêtement comprenant de l'oxyde de titane est constitué d'oxyde de titane.

20

5. Matériau selon l'une des revendications 1 à 3, tel que le revêtement comprenant de l'oxyde de titane comprend des particules d'oxyde de titane dispersées dans un liant organique et/ou minéral, notamment un liant minéral obtenu par voie sol-gel.

25

6. Matériau selon l'une des revendications précédentes, tel que le au moins un composé convertisseur de longueurs d'onde comprend au moins un ion d'une terre rare ou d'un métal de transition inséré dans une matrice minérale.

7. Matériau selon la revendication précédente, tel que le au moins un ion d'une terre rare ou d'un métal de transition est choisi parmi les ions  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

30

8. Matériau selon l'une des revendications 6 ou 7, tel que la matrice minérale est cristallisée.

9. Matériau selon l'une des revendications 6 à 8, tel que la matrice minérale est un halogénure, notamment un fluorure, ou un oxyde.

10. Matériau selon la revendication précédente, tel que la matrice minérale est choisie parmi  $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{TeO}_2$  ou  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .
11. Matériau selon l'une des revendications 6 à 10, tel que le composé convertisseur de longueurs d'onde est choisi parmi  $\text{TeO}_2$  dopé  $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopé  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2$  dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{NaYF}_4$  dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ .
12. Matériau selon l'une des revendications précédentes, tel que le composé convertisseur de longueurs d'onde est compris dans le substrat.
13. Matériau selon la revendication précédente, tel que le substrat est une vitrocéramique comprenant des cristaux et un liant amorphe, au moins une partie desdits cristaux constituant des composés convertisseurs de longueurs d'onde.
14. Matériau selon l'une des revendications 1 à 11, tel que le composé convertisseur de longueurs d'onde est compris dans un revêtement (revêtement convertisseur de longueurs d'onde).
15. 15. Matériau selon la revendication précédente, tel que le composé convertisseur de longueurs d'onde est compris dans le revêtement sous forme de particules dispersées dans un liant minéral ou organique.
16. Matériau selon la revendication 14, tel que le revêtement convertisseur de longueurs d'onde est constitué d'un composé convertisseur de longueurs d'onde.
- 20 17. Matériau selon l'une des revendications 14 à 16, tel qu'une sous-couche ou un empilement de sous-couches réfléchissant au moins une partie du rayonnement ultraviolet est disposée entre le revêtement convertisseur de longueurs d'onde et le substrat.
- 25 18. Vitrage simple, multiple et/ou feuilleté, vitrage bombé et/ou trempé, vitrage clair ou teinté, écran de visualisation, aquarium, serre, mobilier d'intérieur, carrelage, miroir, article de lunetterie, incorporant le matériau selon l'une des revendications précédentes.