(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
26 janvier 2017 (26.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/013371 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 23/52 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
B01J 21/06 (2006.01) *H01L 31/0264* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 23/68* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 23/89* (2006.01)
A61L 9/20 (2006.01) *B01J 27/04* (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01) *B01J 27/057* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051899

(22) Date de dépôt international :
21 juillet 2016 (21.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1557019 23 juillet 2015 (23.07.2015) FR

(71) Déposants : **ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE LYON** [FR/FR]; 15 Parvis Rene Descartes, BP 7000, 69342 Lyon Cedex 07 (FR). **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I** [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : **PAROLA, Stéphane**; 4 square Paul Claudel, 69330 Jonage (FR). **GUILLARD, Chantal**; 347 rue Neuve, 01120 Thil (FR). **LEROUGE, Frédéric**; 61 rue Dunoir, 69003 Lyon (FR). **CHAPUT, Frédéric**; 38 rue Colin, 69100 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataires : **SARLIN, Laure** et al.; Cabinet Beau de Loménie, 51 Avenue Jean Jaurès, BP 7073, 69301 Lyon Cedex 07 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : NEW MATERIALS FOR PHOTOCATALYTIC OR PHOTOVOLTAIC USES

(54) Titre : NOUVEAUX MATERIAUX POUR DES APPLICATIONS PHOTOCATALYTIQUES OU EN PHOTOVOLTAIQUE

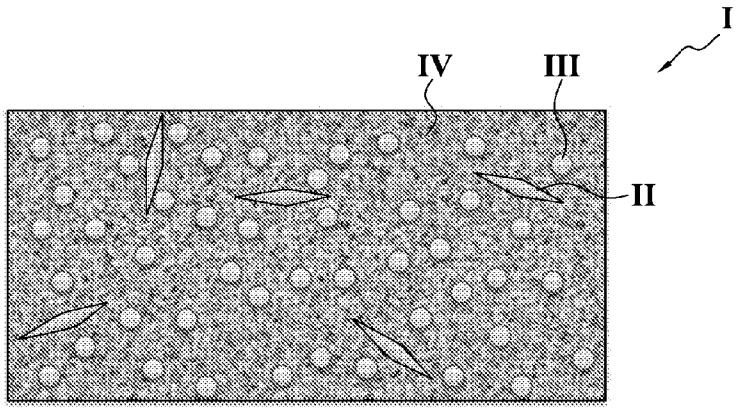


FIG.1

(57) Abstract : The present invention relates to a material (II) containing a matrix (IV) consisting of an inorganic network, in which semiconductor nanoparticles (III) and anisotropic gold nanoparticles (I) are distributed, the semiconductor nanoparticles (III) representing from 30 to 70 wt% of the total weight of the material (II). Said material is characterized in that: the anisotropic gold nanoparticles (I) represent from 0.1 to 10 wt% of the total weight of the material (II), preferably from 0.5 to 5 wt% of the total weight of the material (II), and more preferably from 0.5 to 2 wt% of the total weight of the material (II), and the anisotropic gold nanoparticles (I) have a particular shape as defined in claim 1. The invention also relates to the use of a material according to the invention for photocatalytic breakdown of organic compounds, particularly biological or chemical agents, or for photovoltaic power production, and to a method for preparing such a material.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2017/013371 A1

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

La présente invention concerne un matériau (II) comprenant une matrice (IV) composée d'un réseau inorganique dans laquelle sont réparties des nanoparticules semi-conductrices (III) et des nanoparticules anisotropes d'or (I), les nanoparticules semi-conductrices (III) représentant de 30 à 70 % en masse de la masse totale du matériau (II), caractérisé en ce que : - les nanoparticules anisotropes d'or (I) représentent, en masse, de 0,1 à 10 % de la masse totale du matériau (II), de préférence de 0,5 à 5% de la masse totale du matériau (II), préférentiellement de 0,5 à 2% de la masse totale du matériau (II), - les nanoparticules anisotropes d'or (I) ont une forme particulière telle que définie à la revendication 1. L'invention a également pour objet l'utilisation d'un matériau selon l'invention, pour la dégradation photocatalytique de composés organiques, en particulier, d'agents biologiques ou chimiques ou pour la production d'énergie par effet photovoltaïque, ainsi qu'un procédé de préparation d'un tel matériau.

NOUVEAUX MATERIAUX POUR DES APPLICATIONS PHOTOCATALYTIQUES OU EN PHOTOVOLTAIQUE

La présente invention concerne le domaine technique des matériaux contenant des nanoparticules semi-conductrices, qui trouvent applications dans de nombreux domaines comme la photocatalyse ou le photovoltaïque.

Il est toujours recherché dans des matériaux contenant des nanoparticules semi-conductrices, d'une part, d'augmenter l'effet créé par des nanoparticules semi-conductrices et, d'autre part, d'augmenter la gamme de longueur d'onde d'excitation permettant d'obtenir un tel effet.

Le dioxyde de titane est l'un des matériaux semi-conducteurs le plus utilisé dans le domaine de la photocatalyse notamment (Primo et al., 2011), du fait de son coût et de son absence de toxicité. Néanmoins, il a une activité photocatalytique très limitée dans la région basse du visible et seule une excitation sous UV peut généralement être exploitée. Dans le but d'étendre l'activité photocatalytique du TiO_2, des solutions utilisant un dopage avec un métal noble tel que l'or ont été proposées (Primo et al., 2011, Ayati et al., 2014).

Lorsqu'il a été proposé d'utiliser du TiO_2, en combinaison avec des nanoparticules d'or, en général une concentration élevée de nanoparticules d'or a été mise en œuvre, notamment supérieure à 10 % en masse (par rapport à la masse totale du matériau) et le matériau réalisé était caractérisé par la présence d'interfaces et de liaisons directes TiO_2-Au.

A titre d'exemples, on peut citer les travaux suivants :

Une activité photocatalytique induite par la lumière visible de TiO_2 dopé avec des nanoparticules d'or a été rapportée récemment dans Kowalska et al., 2010. Dans ces travaux, les nanoparticules d'or étaient attachées à la surface des nanoparticules de TiO_2 conduisant à des contacts électroniques entre les deux types de nanoparticules. Le mécanisme de l'activité photocatalytique créée grâce à l'interface TiO_2/Au dans la lumière visible proposé par Kowalska et al. comprend l'absorption de photons par la nanoparticule d'or grâce à une excitation résonance plasmon de surface localisé (LSPR excitation en anglais), l'injection d'électrons à partir des

nanoparticules d'or vers la bande de conduction (CB) de l'oxyde de titane et la réduction de l'oxygène moléculaire adsorbé sur la surface de l'oxyde de titane, résultat d'une déficience en électrons de l'or, et conduisant à l'oxydation des polluants organiques.

Plus récemment, Okuno et al., 2014 ont réalisé une matrice mixte SiO_2-TiO_2 dans laquelle sont créées des particules d'or. Bien qu'il ne soit pas possible au vu des informations mentionnées dans cette publication qui cite une quantité de particules d'or de 0,4 mol%, sans préciser par rapport à quoi (TiO_2 ? SiO_2 ? Somme des deux ?), de déterminer la concentration en particules d'or, au vu des photographies de microscopie électronique par transmission, celle-ci est très élevée (bien supérieure à 10 % en masse par rapport à la masse totale du matériau). D'un point de vue procédé, les matériaux sont réalisés en utilisant des agents structurants (polymères, tensioactifs) et traités à haute température (550°) pour les éliminer ; les particules d'or sont créées au sein de la matrice une fois celles-ci formées. Cela présente de nombreux désavantages : inhomogénéité, absence de contrôle de la concentration, des formes et des tailles des particules d'or, impossibilité de passer à l'échelle industrielle ... Dans ce travail de Okuno et al., l'activité photocatalytique d'un matériau TiO_2-SiO_2 incorporant, soit des nanoparticules d'or de forme sphérique d'un diamètre moyen de 7 nm, soit des nanoparticules d'or sous la forme de bâtonnets d'un diamètre moyen de 7 nm et d'une longueur de 10 à 400 nm, a été étudiée. Une amélioration de l'activité photocatalytique a été observée pour les matériaux comprenant des bâtonnets d'or et est expliquée par l'augmentation de la séparation de charge entre les particules de TiO_2 et les nanoparticules d'or avec une augmentation de la taille des nanoparticules. Dans cet exemple, les auteurs supposent ne pas avoir d'interaction directe entre Au et TiO_2 justifiant ainsi, le fait qu'il n'y ait pas d'activité dans le visible.

Par contre, dans l'étude de Kaur et al., 2012, l'activité photocatalytique de TiO_2 pur dopé avec des nanoparticules d'or de forme et de taille différentes a été examinée, l'activité de TiO_2 dopé avec des nanoparticules d'or en forme de bâtonnets d'une longueur moyenne de 23,6 nm et d'un

ratio d'aspect de 2,8 était inférieure à celle de TiO_2 dopé avec des nanoparticules d'or sphérique d'un diamètre de 3,5 nm.

Shibata et al., 2009, quant à eux, décrivent une matrice de TiO_2 utilisée comme support de croissance pour des particules d'or impliquant donc de fortes interactions à l'interface TiO_2/Au. Dans cet article, la catalyse à partir d'or est étudiée, pas celle à partir de TiO_2. La structure des particules d'or est modifiée et donc leur activité catalytique aussi.

Dans le cadre de l'invention, les inventeurs proposent un matériau incorporant des nanoparticules semi-conductrices, et en particulier, des nanoparticules de TiO_2, et des nanoparticules d'or qui, bien qu'aillant un taux de nanoparticules d'or assez faible, présente un déplacement de la bande interdite indirecte des nanoparticules semi-conductrices, et en particulier, des nanoparticules de TiO_2, dans le visible. De plus, les matériaux poreux selon l'invention présentent d'excellentes propriétés photocatalytiques.

Dans ce contexte, l'invention concerne un matériau comprenant une matrice composée d'un réseau inorganique dans laquelle sont réparties des nanoparticules semi-conductrices et des nanoparticules anisotropes d'or, les nanoparticules semi-conductrices représentant en masse de 30 à 70 % de la masse totale du matériau. Dans le matériau selon l'invention, les nanoparticules anisotropes d'or représentent, en masse, de 0,1 à 10 % de la masse totale du matériau, de préférence de 0,5 à 5% de la masse totale du matériau, préférentiellement de 0,5 à 2% de la masse totale du matériau.

Les nanoparticules anisotropes d'or présentes dans le matériau selon l'invention ont au moins deux parties sommitales, de forme pyramidales, c'est-à-dire dont la section droite diminue de leur sommet vers le cœur de la nanoparticule d'or concernée.

Plus précisément, les nanoparticules anisotropes d'or présentes dans le matériau selon l'invention ont au moins deux parties sommitales, avec :

- la plus grande dimension **L** de ladite nanoparticule anisotrope d'or qui est inférieure ou égale à 200 nm, de préférence inférieure ou égale à 100 nm,

- sur au moins un profil desdites parties sommitales, qui est défini par une base de dimension **Eb** et une hauteur **H** reliant le sommet de ladite partie sommitale au milieu de sa base, avec **H** qui est supérieur à **Eb**/2, ladite hauteur **H** représente au moins 5% de la dimension **L**,
- la section de ladite partie sommitale, correspondant à la surface de ladite partie sommitale dans le plan contenant la dimension **E** prise parallèlement à sa base, ledit plan étant perpendiculaire audit profil, augmente du sommet de ladite partie sommitale vers le cœur de ladite nanoparticule sur au moins une partie de la hauteur **H**, et de préférence sur toute la hauteur **H**.

La description ci-après en référence aux Figures annexées permet de mieux comprendre l'invention.

La **Figure 1** est une représentation schématique de l'organisation interne d'un matériau conforme à l'invention.

Les **Figures 2A, 2B** et **2C** sont des photographies au microscope électronique à transmission (MET) de différentes nanoparticules d'or pouvant être présentes dans des matériaux conformes à l'invention.

La **Figure 3A** est une représentation schématique d'un profil d'une nanoparticule anisotrope d'or de forme bipyramidale conforme à la **Figure 2A**.

La **Figure 3B** est une représentation schématique d'un profil d'une nanoparticule anisotrope d'or en forme d'étoile conforme à la **Figure 2C**.

La **Figure 4** présente l'analyse de spectroscopie UV-Visible de films composites comprenant à la fois des nanoparticules anisotropes d'or bipyramidales (AuBP) et des nanoparticules de TiO_2.

Les **Figures 5a** et **5b** présentent respectivement les photographies MET pour une solution pure de AuBP et d'un film mince d'un matériau selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP.

La **Figure 6** présente le spectre photoélectronique X (XPS) d'un film mince d'un matériau selon l'invention comprenant 0,5% massique de AuBP.

Les **Figures 7A** et **7B** sont des photographies de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) d'un film mince d'un matériau selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP.

L'absorption de la lumière, mesurée par spectrométrie de réflectance diffuse (DRS) de différents films comprenant des nanoparticules de TiO_2 et comprenant ou non des nanoparticules d'or AuBP à différents % massiques, est présentée **Figure 8**.

La **Figure 9** présente la vitesse de dégradation de l'acide formique mesurée pour une incubation de 90 minutes, en fonction du taux de TiO_2 en mg/cm^2, pour des films sans particules d'or.

La **Figure 10** présente les valeurs moyennes des vitesses de dégradation de l'acide formique déterminées pour des films minces de matériaux selon l'invention comprenant des AuBP.

La **Figure 11** présente la vitesse de dégradation photocatalytique d'acide formique lorsqu'un film mince selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP et un film mince de référence sans nanoparticules d'or (avec une densité de surface en TiO_2 égale à 0,063 mg/cm^2) ont été utilisés.

La **Figure 12** est une photographie de microscopie électronique à balayage d'un film mince d'un matériau comparatif comprenant 1,25% massique de nanosphères d'or.

Les **Figure 13A** et **Figure 13B** sont des images de microscopie électronique à transmission d'un film mince d'un matériau comparatif comprenant 5% massique de nanosphères d'or.

La **Figure 14** présente un spectre XPS d'un film mince d'un matériau comparatif comprenant 1,25 % massique de nanosphères d'or.

La **Figure 15** présente, à titre de comparaison, la vitesse de dégradation de l'acide formique pour des films minces comprenant des nanoparticules de TiO_2 et des nanosphères d'or (Matériaux Ausphère) et des films minces comprenant uniquement des nanoparticules de TiO_2 (Référence), en fonction de la densité de surface en TiO_2.

Dans le cadre de l'invention, les matériaux proposés présentent une concentration en nanoparticules d'or qui est très faible par rapport à la

concentration en nanoparticules semi-conductrices. En effet, les nanoparticules semi-conductrices, qui sont de préférence des nanoparticules constituées de TiO_2, représentent de 30 à 70 % en masse de la masse totale du matériau, alors que les nanoparticules anisotropes d'or, qui sont, de préférence, des bipyramides, représentent de 0,1 à 10 % en masse de la masse totale du matériau, de préférence de 0,5 à 5% en masse, préférentiellement de 0,5 à 2% en masse de la masse totale du matériau.

Aussi, les nanoparticules d'or sont très diluées au sein du matériau selon l'invention. Au moins 80% en nombre des nanoparticules semi-conductrices (qui sont, de préférence, des nanoparticules constituées de TiO_2), de préférence au moins 90%, voire 100% en nombre de ces nanoparticules semi-conductrices, ne sont pas en contact avec une nanoparticule d'or, c'est-à-dire qu'il n'existe pas d'interface directe entre lesdites nanoparticules semi-conductrices et lesdites nanoparticules d'or qui sont séparées par de la matrice. Une telle caractéristique pourra être déduite de l'observation du matériau sous microscopie électronique à balayage et/ou par Spectroscopie des photoélectrons X, comme détaillé dans les exemples qui vont suivre. Par ailleurs, contrairement aux travaux antérieurs (Orlov et al. 2007 ; Xu et al. 2014), il n'existe pas de liaison et pas ou quasi pas de contact entre les nanoparticules d'or et les nanoparticules semi-conductrices, comme cela ressort de la **Figure 1**. La **Figure 1** est une représentation montrant la distribution des nanoparticules semi-conductrices (les sphères **III**), d'une part, et des nanoparticules d'or (les bipyramides **I**), d'autre part, dans la matrice **IV** du matériau **II** selon l'invention.

Il n'était nullement évident qu'à de telles concentrations et qu'en l'absence de liaison et d'interface directe nanoparticules d'or/ nanoparticules semi-conductrices, on observe une telle influence des nanoparticules d'or sur l'effet que peuvent avoir les nanoparticules semi-conductrices. En particulier, il n'était nullement évident de constater un tel déplacement de l'énergie de la bande interdite indirecte et une telle augmentation de l'activité photocatalytique, comme mis en évidence dans les exemples qui vont suivre.

Il apparaît que ces propriétés sont dues à la forme particulière des nanoparticules d'or introduites.

Les **Figures 2A** à **2C** montrent des photographies au microscope électronique à transmission de différentes nanoparticules d'or anisotropes pouvant être intégrées dans les matériaux selon l'invention. Une fois incorporées dans le matériau selon l'invention, la morphologie des nanoparticules d'or présentes dans le matériau selon l'invention est conservée et pourra être mise en évidence par observation du matériau au microscope électronique à balayage.

Les nanoparticules anisotropes d'or intégrées dans un matériau selon l'invention présentent au moins deux parties sommitales ou saillantes dites pyramidales, c'est-à-dire des parties d'extrémité dont la section droite augmente du sommet de ladite partie sommitale en direction du cœur de la nanoparticule.

Une nanoparticule anisotrope d'or **I** est caractérisée par sa plus grande dimension **L** et par au moins un profil **P**. Un profil **P** correspond au contour de la nanoparticule lorsque celle-ci est regardée selon un côté permettant de visualiser sa plus grande dimension **L**. En d'autres termes, le profil **P** correspond au contour de la nanoparticule **I** dans un plan de la nanoparticule contenant sa plus grande dimension **L**. Le profil d'une partie sommitale comporte un sommet **S**, deux côtés $\mathbf{C_a}$ et $\mathbf{C_b}$ partant du sommet **S** et dirigés vers le cœur de la nanoparticule **I**, une base **B** qui relie deux points $\mathbf{P_a}$ et $\mathbf{P_b}$ des côtés $\mathbf{C_a}$ et $\mathbf{C_b}$, chaque point $\mathbf{P_a}$ et $\mathbf{P_b}$ correspondant à un changement d'orientation du contour de la partie sommitale, qui peut être le passage d'un profil divergent à un profil convergent ou le passage à une autre orientation s'écartant du cœur de la nanoparticule correspondant notamment au passage à une autre partie sommitale. Le profil d'une partie sommitale comporte également une hauteur **H** : distance reliant le sommet **S** de la partie sommitale au milieu **M** de sa base **B**. La base **B** présente une dimension **Eb** (distance entre les deux points $\mathbf{P_a}$ et $\mathbf{P_b}$) et la hauteur **H** qui doit être supérieure à **Eb**/2. Lorsque la partie sommitale est assez saillante, la hauteur **H** pourra même être supérieure à **Eb**. La dimension de la partie

sommitale prise parallèlement à sa base est nommée **E**. La section droite de la partie sommitale et la dimension **E** augmente du sommet **S** vers le cœur de la nanoparticule. En particulier, la section droite d'une partie sommitale sera définie comme la surface de la partie sommitale dans le plan perpendiculaire à son profil **P** qui contient la dimension E.

La hauteur **H** de la partie sommitale est significativement importante par rapport à la plus grande dimension **L** de la nanoparticule d'or concernée, ladite hauteur **H** représentant au moins 5% de la dimension **L**, notamment au moins 10%, de préférence au moins 20 %, et préférentiellement au moins 40% de la plus grande dimension **L**. De manière préférée, les nanoparticules anisotropes d'or ont une plus grande dimension **L** au moins égale à 20 nm, de préférence au moins égale à 40 nm et pour une partie sommitale, les deux points $\mathbf{P_a}$ et $\mathbf{P_b}$ des deux côtés $\mathbf{C_a}$ et $\mathbf{C_b}$ partant du sommet **S** et dirigés vers le cœur de la nanoparticule sont éloignés dudit sommet **S** d'au moins 5 nm, de préférence d'au moins 10 nm. Lorsque les deux côtés $\mathbf{C_a}$ et/ou $\mathbf{C_b}$ d'une partie sommitale ou saillante comprend plusieurs points correspondant à un changement d'orientation du contour de la partie sommitale, on prendra, de préférence, pour chaque côté, le point le plus éloigné du sommet **S** de ladite partie sommitale correspondant à un changement d'orientation du contour de la partie sommitale, en tant que point $\mathbf{P_a}$ et $\mathbf{P_b}$. C'est notamment le cas lorsque les côtés de la partie sommitale comprennent des irrégularités comme dans le cas de nanoparticules présentées **Figure 2B**.

De manière préférée, la dimension **E** dudit profil d'une partie sommitale, prise parallèlement à sa base **B**, varie de manière continue sur la hauteur **H**, ce qui est le cas dans les nanoparticules présentées sur les photographies **2A** et **2C** et donc sur les **Figures 3A** et **3B**.

De manière avantageuse, au moins deux valeurs pour la dimension **E** dudit profil de ladite partie sommitale, prises parallèlement à sa base **B**, présentent une différence supérieure à 1 nm, de préférence supérieure à 5 nm.

De manière préférée, au moins une partie des nanoparticules anisotropes d'or présentes dans le matériau, voire toutes les nanoparticules anisotropes d'or présentes dans le matériau selon l'invention, sont des bipyramides, c'est-à-dire des particules comportant seulement deux parties sommitales pyramidales dont la section droite diminue de leur sommet vers le cœur de la nanoparticule, et en particulier, deux parties sommitales, comme définies dans le cadre de l'invention.

La géométrie de la section droite de ces parties sommitales pyramidales sera notamment de forme générale circulaire ou polygonale. La géométrie de la section dépendra notamment de la dimension **H** et du rapport **H/Eb**. Lorsque la partie sommitale est très allongée (rapport **H/Eb** élevé) notamment, la section sera plutôt circulaire, la partie sommitale étant plutôt conique. Dans le cas d'un rapport **H/Eb** plus faible, la section pourra être un polygone plus ou moins régulier ou distordu, notamment un pentagone ou tétragone, et notamment un carré. Les parties sommitales, dites pyramidales, présenteront donc dans ce cas des faces qui pourront être irrégulières (4 ou 5 notamment). Des nanoparticules d'or de structure multipyramidale, bi-, tri- et tetra-... pyramidale, ou en forme d'étoile comportant, par exemple, de 5 à 15 branches pourront être utilisées. Dans de telles structures, les parties sommitales pyramidales se rejoignent à proximité du cœur de la nanoparticule.

De manière avantageuse, au moins une partie des nanoparticules anisotropes d'or présentes dans le matériau sont cristallines et comportent de 2 à 15, et notamment 2, 4, 8, 9 ou 10 parties sommitales définies dans le cadre de l'invention. Chaque partie sommitale correspondra à une direction de croissance cristalline. Ainsi, une nanoparticule bipyramidale aura deux parties sommitales telles que définies dans le cadre de l'invention.

La **Figure 3A** est une représentation schématique d'une nanoparticule anisotrope d'or pouvant être présente dans les matériaux selon l'invention. Cette nanoparticule est de forme bipyramidale.

Comme mis en évidence sur cette figure présentant un profil **P** d'une nanoparticule **I** bipyramidale, cette nanoparticule **I** bipyramidale est

caractérisée par une plus grande dimension **L** reliant les sommets S^1 et S^2 des deux parties sommitales **1** et **2**. La partie sommitale **1** est définie par son sommet S^1, deux côtés C_a^1 et C_b^1 dirigés depuis le sommet vers le cœur de la nanoparticule, sa base B^1 qui relie les deux points P_a^1 et P_b^1 des côtés C_a^1 et C_b^1 correspondant à un changement d'orientation du contour du profil, correspondant à l'arrêt de la croissance de la dimension E^1 et donc de la section de ladite partie sommitale. La partie sommitale est également définie par sa hauteur H^1 reliant le sommet S^1 au milieu M^1 de sa base B^1. La valeur E^1 prise parallèlement à la base **B** diminue, dans le cas illustré, continuement du sommet S^1 jusqu'à la base B^1. La hauteur H^1 correspond à 48% de la dimension **L**. La partie présente autour du sommet dans laquelle un changement d'orientation du contour du profil se produit de part et d'autre du sommet S^1 ne peut pas, à elle seule, être qualifiée de partie sommitale puisque sa base n'aurait pas une dimension **eb** par rapport à sa hauteur **h** avec **h** qui serait supérieure à **eb**/2.

De même, la partie sommitale **2** est définie par son sommet S^2, deux côtés C_a^2 et C_b^2 dirigés vers le cœur de la nanoparticule, sa base B^2 qui relie les deux points P_a^2 et P_b^2 des côtés C_a^2 et C_b^2 correspondant à un changement d'orientation dudit côté, ici correspondant à l'arrêt de la croissance de la section, sa hauteur H^2 reliant le sommet S^2 au milieu M^2 de sa base B^2. La valeur E^2 prise parallèlement à la base **B** diminue, dans le cas illustré, régulièrement du sommet S^2 jusqu'à la base B^2. La hauteur H^2 correspond à 45% de la dimension **L**.

A proximité des sommets S^1 et S^2, le profil de la partie sommitale est arrondi, dans l'exemple illustré, mais pourrait être plus pointu comme ce sera le cas sur la **Figure 3B**.

Dans l'exemple illustré **Figure 3A**, les hauteurs H^1 et H^2 et la plus grande dimension **L** se trouvent sur le même axe, ce qui n'est pas forcément le cas, comme cela sera illustré avec la **Figure 3B**.

Dans l'exemple illustré **Figure 3A**, les deux parties sommitales sont reliées par des congés de raccordement **4** et **5**, ce qui n'est pas forcément le cas, comme cela sera illustré avec la **Figure 3B**.

La **Figure 3B** présente le profil **P** d'une nanoparticule d'or en forme d'étoile conforme à celles présentées sur la **Figure 2C**. Pour plus de simplicité, les mêmes références que celles utilisées pour la description de la **Figure 3A** sont également adoptées pour la description de cette Figure.

Sur le profil présenté, 9 parties sommitales sont visibles, bien que les nanoparticules **I** présentées **Figure 2C** en présentent jusqu'à 15.

Cette nanoparticule **I** en forme d'étoile est caractérisée par une plus grande dimension **L** reliant les sommets S^1 et S^3 de deux parties sommitales **1** et **3**. La partie sommitale **1** est définie par son sommet S^1, deux côtés C_a^1 et C_b^1 dirigés vers le cœur de la nanoparticule, sa base B^1 de dimension Eb^1 qui relie les deux points P_a^1 et P_b^1 des côtés C_a^1 et C_b^1 correspondant à la naissance d'une autre partie sommitale et à un point de cassure, sa hauteur H^1 reliant le sommet S^1 au milieu M^1 de sa base B^1. La valeur E^1 prise parallèlement à la base B^1 diminue, dans le cas illustré, régulièrement du sommet S^1 jusqu'à la base B^1. La hauteur H^1 correspond à 38% de la dimension **L**.

De même, la partie sommitale **2** est définie par son sommet S^2, deux côtés C_a^2 et C_b^2 dirigés vers le cœur de la nanoparticule, sa base B^2 de dimension Eb^2 qui relie les deux points P_a^2 et P_b^2 des côtés C_a^2 et C_b^2 correspondant à un changement d'orientation dudit côté, à la naissance d'une autre partie sommitale et à un point de cassure, sa hauteur H^2 reliant le sommet S^2 au milieu M^2 de sa base B^2. La valeur E^2 prise parallèlement à la base **B** diminue, dans le cas illustré, régulièrement du sommet S^2 jusqu'à la base B^2. La hauteur H^2 correspond à 11% de la dimension **L**.

A proximité des sommets S^1 et S^2, le profil de la partie sommitale est pointu, contrairement au cas de la **Figure 3A**.

Dans l'exemple illustré **Figure 3B**, les hauteurs H^1 et H^2 et la plus grande dimension **L** ne se trouvent pas sur le même axe, contrairement au cas de la **Figure 3A**.

Dans la description de la nanoparticule d'or, dont un profil **P** est présenté **Figure 3B**, seules les caractéristiques des parties sommitales **1**

et **2** sont détaillées. Cependant, les sept autres parties sommitales visibles présentent des caractéristiques similaires.

Dans l'exemple illustré **Figure 3B**, les parties sommitales sont séparées par des points de cassures, sans congé de raccordement.

Néanmoins, quel que soit le mode de réalisation, à partir du moment où la nanoparticule d'or comprend deux parties sommitales définies dans le cadre de l'invention, tout autre profil pourra être envisagé entre lesdites parties sommitales.

Selon un mode de réalisation particulier, au moins une partie des nanoparticules anisotropes d'or présentes dans le matériau, voire toutes les nanoparticules anisotropes d'or présentes, ont au moins deux dites parties sommitales qui, sur leur dit profil, ont une base de dimension **Eb** avec un rapport **H/Eb** qui appartient à la gamme allant de 0,75 à 1,20.

Dans ce cas, les nanoparticules anisotropes d'or ont leur bande d'absorption dans le visible. Le matériau selon l'invention est alors particulièrement adapté pour des applications en photocatalyse et sera, donc, de préférence poreux.

Selon un autre mode de réalisation particulier, au moins une partie des nanoparticules anisotropes d'or présentes dans le matériau, voire toutes les nanoparticules anisotropes d'or présentes, ont au moins deux dites parties sommitales qui, sur leur dit profil, ont une base de dimension **Eb** avec un rapport **H/Eb** qui appartient à la gamme allant de 1,25 à 10. C'est notamment le cas des nanoparticules anisotropes d'or présentées sur les **Figures 2A et 2B**. Dans ce cas, les nanoparticules anisotropes d'or ont leur bande d'absorption dans l'infra-rouge. Le matériau selon l'invention est alors particulièrement adapté pour des applications en protection thermique.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le matériau comprend en mélange des nanoparticules anisotropes d'or ayant au moins deux parties sommitales qui, sur leur dit profil, ont une base de dimension **Eb** avec un rapport **H/Eb** qui appartient à la gamme allant de 0,75 à 1,20 et des nanoparticules anisotropes d'or ayant au moins deux parties sommitales qui,

sur leur dit profil, ont une base de dimension **Eb** avec un rapport **H**/**Eb** qui appartient à la gamme allant de 1,25 à 10.

Selon un mode de réalisation particulier, le matériau selon l'invention comportera des nanoparticules d'or séparées d'une distance inter-nanoparticules dans l'intervalle allant de 100 nm à 5 µm. La distance entre deux nanoparticules d'or pourra être fonction de la morphologie et du volume desdites nanoparticules. Une telle distance, ainsi que la taille des nanoparticules d'or et des nanoparticules semi-conductrices, pourront notamment être mesurées sur des micrographies par microscopie électronique à transmission.

Dans le matériau selon l'invention, les nanoparticules semi-conductrices présentent, notamment, une plus grande taille appartenant à la gamme allant de 5 à 100 nm, de préférence à la gamme allant de 20 à 100 nm. Les nanoparticules semi-conductrices se présenteront, généralement, sous la forme de nanosphères.

Les nanoparticules semi-conductrices sont, par exemple, des nanoparticules constituées de TiO_2, ZnO, SnO_2, WO_3, Fe_2O_3, Bi_2O_3, $SrTiO_3$, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, SiC, CeO_2 ou d'oxyde ou de sels de bismuth, ou un mélange de telles nanoparticules, les nanoparticules constituées de plus de 50% en masse de TiO_2 anatase étant préférées. Les nanoparticules de CdS, CdSe, ZnS ou ZnSe utilisés seront, de préférence, des points quantiques (en anglais « quantum dots »).

De manière avantageuse, la matrice comporte un réseau inorganique formé d'atomes de silicium et d'oxygène. La matrice peut être purement inorganique et formée de silice, ou bien comprendre ou être formée exclusivement d'un polysiloxane, c'est-à-dire que certains des atomes de silicium constitutifs du réseau sont porteurs de groupements organiques. Lorsque les nanoparticules semi-conductrices sont des nanoparticules constituées de TiO_2, ZnO, SnO_2, WO_3, Fe_2O_3, Bi_2O_3, $SrTiO_3$, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, CeO_2 ou d'oxyde ou de sels de bismuth, ou un mélange de telles nanoparticules, dans ce cas, le rapport atomes de Si du réseau inorganique de la matrice/atomes métalliques des nanoparticules semi-conductrices appartient, notamment, à la gamme allant de 0,3/1 à 5/1, appartient, de

préférence, à la gamme allant de 0,8/1 à 2/1, et est, par exemple, égal à 1,2/1.

De manière avantageuse, la matrice comprend ou est formée exclusivement d'un polysiloxane, avec certains seulement des atomes de silicium du polysiloxane qui sont liés par liaison Si-C à au moins un groupement organique. En particulier, le matériau selon l'invention est constitué à au moins 90% en masse, et de préférence est exclusivement constitué, i) d'une matrice de polysiloxane dont au moins une partie des atomes de silicium sont liés par liaison Si-C à des groupements organiques, ii) de nanoparticules semi-conductrices et iii) de nanoparticules anisotropes d'or. En particulier, de 17 à 97 % molaire, et de préférence de 80 à 95 % molaire, des atomes de silicium présents dans le revêtement sont liés à un atome de carbone. De manière préférée, les groupements organiques liés aux atomes de silicium par liaison Si-C sont choisis parmi les groupes alkyle présentant notamment de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, ter-butyle ; les groupes aryle, par exemple le phényle ; et le groupe vinyle. Selon un mode de réalisation particulier, l'illumination du matériau selon l'invention, lorsque ce dernier est immergé dans une solution aqueuse, de préférence dans de l'eau ultrapure, n'entraîne aucune élimination des groupements organiques liés par liaison Si-C aux atomes de silicium, présents dans le revêtement. Ce test permet de tester le fait qu'il n'y pas de groupements organiques liés aux atomes de silicium situés à proximité des nanoparticules semi-conductrices. Une telle illumination n'entraînant aucune élimination des groupements organiques liés par liaison Si-C aux atomes de silicium, présents dans le matériau, peut être réalisée à 365 nm et à 312 nm avec une intensité lumineuse respective de 10 mW/cm^2 et de 3 mW/cm^2, pendant 6 heures à 22°C.

Le matériau selon l'invention pourra se présenter sous la forme d'une poudre, d'un objet massif ou d'un revêtement et, en particulier, d'un revêtement souple lorsque ce dernier intègrera des groupements organiques, par exemple, choisis parmi les groupes alkyle présentant notamment de 1 à

6 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, ter-butyle ; les groupes aryle, par exemple, le phényle ; et le groupe vinyle, comme décrit notamment dans la demande WO 2014/167231.

Le matériau selon l'invention pourra présenter l'une ou l'autre des caractéristiques ci-dessous, une quelconque des combinaisons des caractéristiques ci-dessous, voire toutes les caractéristiques ci-dessous :

- il présente une rugosité de surface ;
- il ne comporte pas d'azote ;
- il ne comporte pas de tensio-actifs.

Selon un mode de réalisation particulier des matériaux selon l'invention, la matrice est poreuse, et comporte, de préférence, une macroporosité et/ou une porosité mixte. Une porosité mixte sera définie par la présence d'une macroporosité et d'une mésoporosité, voire également d'une microporosité, de façon à favoriser l'activité photocatalytique. Les matériaux poreux selon l'invention sont particulièrement adaptés aux applications en photocatalyse, mais pourront également être utilisés en photovoltaïque.

La macroporosité présente en surface et dans la masse du matériau selon l'invention rend accessible et disponible les nanoparticules semi-conductrices, notamment pour le piégeage de polluants organiques. Dans le cadre de l'invention, la présence d'une macroporosité, voire également d'une mésoporosité, peut être déterminée par observation des images de la surface du matériau selon l'invention par microscopie électronique à balayage et/ou à transmission. Une macroporosité peut être définie comme correspondant à la présence de pores de diamètre supérieur à 50 nm et la mésoporosité à la présence de pores de diamètre compris entre 2 nm et 50 nm. Le diamètre d'un pore correspond à la plus grande distance mesurée entre les surfaces internes d'une cavité correspondant à un pore présent dans le matériau, par observation des images de la surface du matériau par microscopie électronique à balayage. La porosité de surface et la porosité dans la masse du matériau sont sensiblement identiques. Les analyses par adsorption de gaz, notamment d'azote, par la technique BET (Brunauer, Emmett and Teller) permettent également de confirmer la présence d'une porosité du

type macroporosité ou du type mixte macro/méso. De telles mesures sont effectuées sur de la poudre, qui dans le cas d'un matériau massif peut être obtenue par grattage du matériau.

Une microporosité pourra être générée dans le cas d'une élimination des groupements organiques situés à proximité des nanoparticules de matériau semi-conducteur, qui seraient liés aux atomes de silicium. La présence d'une microporosité ne peut être mesurée, aucune technique n'étant disponible pour une telle mesure en l'absence de structuration du matériau, comme c'est le cas en l'espèce. Elle pourra être déduite de façon indirecte, comme décrit dans la demande WO 2014/167231.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la matrice est non poreuse. Dans ce cas, le matériau selon l'invention est non poreux et n'est pas adapté aux applications en photocatalyse, mais pourra être utilisé dans des applications en photovoltaïque.

La matrice pourra être conductrice, notamment du fait de la présence d'une céramique conductrice du type oxyde d'étain ou oxyde d'étain modifié pouvant jouer le rôle d'électrode, comme décrit notamment par Bai et al., 2014. De telles matrices conductrices seront utilisées pour les applications en photovoltaïque.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un matériau selon l'invention, pour la dégradation photocatalytique de composés organiques, en particulier d'agents biologiques ou chimiques ou pour la production d'énergie par effet photovoltaïque. La nature de la matrice et des nanoparticules d'or, notamment, seront choisies en fonction de l'application.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de préparation d'un matériau selon l'invention comprenant les opérations successives suivantes :

- le mélange d'un sol précurseur de la matrice, des nanoparticules semi-conductrices et des nanoparticules anisotropes d'or ; les nanoparticules semi-conductrices et les nanoparticules anisotropes d'or présenteront les caractéristiques mentionnées en relation avec la description du matériau selon l'invention,

- la mise en forme du mélange obtenu conduisant à la formation de la matrice, notamment sous la forme d'un revêtement, d'une poudre ou d'un objet massif.

De manière à obtenir une bonne répartition, des nanoparticules anisotropes d'or et des nanoparticules semi-conductrices d'autre part, le mélange sera effectué, par exemple, sous agitation mécanique, par exemple à une vitesse de l'ordre de 600 tr/min et pendant une durée, notamment, de 1 mn à 3 heures.

Les concentrations des nanoparticules anisotropes d'or et des nanoparticules semi-conductrices d'autre part, dans le mélange seront adaptées pour obtenir au final les concentrations souhaitées dans le matériau. En particulier, on utilisera une concentration de 0,001 à 0,3 g/l de mélange, en nanoparticules anisotropes d'or, et une concentration de 1 à 20 g/l de mélange, en nanoparticules semi-conductrices.

La mise en forme comprendra, le plus souvent, un traitement thermique, de manière à transformer le sol en gel, puis en matrice. Un tel traitement thermique sera, le plus souvent réalisé, à une température de 40 à 200 °C, en général sous une pression atmosphérique.

Les revêtements peuvent être réalisés, par exemple, par une opération de mise en forme du type trempage/retrait, centrifugation, application au rouleau, pulvérisation, foulardage. Les poudres peuvent être obtenues, notamment, par une opération de mise en forme du type précipitation/séchage ou nébulisation. Les objets massifs peuvent être obtenus, notamment, par une opération de mise en forme du type coulage dans un moule, puis séchage. L'obtention d'un matériau poreux pourra notamment être réalisée, comme décrit dans la demande WO 2014/167231.

L'obtention d'un matériau non poreux pourra être contrôlée par une mise sous pression lors de la mise en forme, grâce à une cinétique de dépôt/séchage adaptée, par sélection de la température pour le traitement thermique, par le choix de conditions combinées au rapport entre nanoparticules et matrice dans le matériau.

Le sol précurseur de la matrice est notamment un sol en solution aqueuse et/ou organique (notamment alcoolique) d'un organosilane hydrolysé, conduisant à une matrice comportant ou formée exclusivement d'un polysiloxane, en particulier comme décrit dans la demande WO 2014/167231.

Notamment, le procédé selon l'invention comprendra les opérations successives suivantes :

a) disposer d'une suspension aqueuse et/ou organique (notamment alcoolique) de nanoparticules semi-conductrices et de nanoparticules anisotropes d'or,

b) disposer d'un sol en solution aqueuse et/ou organique (notamment alcoolique) d'un organosilane hydrolysé,

c) mélanger la suspension et le sol.

La suspension de l'étape a) sera notamment réalisée dans l'eau ou dans un mélange eau/alcool tel que l'éthanol.

Les nanoparticules semi-conductrices sont disponibles dans le commerce ou préparées selon des techniques bien connues de l'homme du métier. Pour la préparation de nanoparticules anisotropes d'or, on pourra se référer à Chateau et al., 2015, Navarro et al., 2012-1, Navarro et al., 2012-2, Navarro et al., 2013 et Navarro et al., 2014.

L'utilisation d'un organosilane permet l'introduction dans le matériau de groupes organiques liés par liaison Si-C aux atomes de silicium constituant le réseau de la matrice polysiloxane obtenue. En particulier, le sol pourra comprendre un organosilane, et en particulier un trialcoxyorganosilane dont l'atome de silicium est porteur d'un groupement organique, par exemple, choisi parmi les groupes alkyle présentant notamment de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, ter-butyle ; les groupes aryle, par exemple le phényle ; et le groupe vinyle, comme décrit notamment dans la demande WO 2014/167231. Le sol comprendra, en général, un mélange d'un tel organosilane et d'un tetraalcoxysilane dans un rapport molaire organosilane/tetraalcoxysilane dans la gamme allant de 1 à 0,1. On pourra se référer à la demande

WO 2014/167231 et aux procédés sol-gel classiques notamment décrits dans Château et al. 2012, Gregori et al. 2014 et 2015 pour plus de détails sur les conditions pouvant être mises en œuvre.

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comprend une étape additionnelle, nommée étape de traitement, après l'opération de mise en forme lorsque le matériau obtenu comprend des groupes organiques liés aux atomes de silicium par liaison Si-C. Cette étape de traitement consiste à réaliser une illumination du matériau obtenu, à au moins une longueur d'onde entraînant l'activation des nanoparticules semi-conductrices, de manière à éliminer au moins 3% des groupes organiques initialement présents dans le matériau et liés aux atomes de silicium par liaison Si-C, l'illumination étant, de préférence, réalisée jusqu'à ne plus éliminer de groupes organiques liés aux atomes de silicium par liaison Si-C. En particulier, l'illumination appliquée lors de l'étape de traitement est réalisée en immergeant le matériau dans une solution aqueuse, de préférence dans de l'eau ultrapure et/ou l'illumination est réalisée en plaçant le matériau dans un milieu maintenu à une température appartenant à la gamme 0 à 80°C, notamment à la gamme allant de 20 à 30°C et/ou l'illumination est réalisée sous UV A, B ou C, de préférence à au moins une longueur d'onde ou à une gamme de longueurs d'onde appartenant à l'intervalle allant de 200 à 400 nm, de préférence avec une intensité de 1 mW/cm^2 à 100 W/cm^2,et préférentiellement de 3 à 10 mW/cm^2, en particulier pendant une durée de 10 minutes à 48 heures, et préférentiellement pendant une durée de 5 à 27 heures. Cette étape de traitement permet d'éliminer les groupements organiques liés aux atomes de silicium qui sont situés à proximité des nanoparticules semi-conductrices. Pour plus de détails sur cette étape, on pourra se référer à la demande WO 2014/167231 précédemment citée.

Les matériaux proposés dans le cadre de l'invention, du fait de leurs excellentes propriétés photocatalytiques et du déplacement de la bande interdite indirecte des nanoparticules semi-conductrices, et en particulier des

nanoparticules de TiO_2, observé dans le visible présentent un intérêt tout particulier pour des applications photocatalytiques.

L'invention concerne également l'utilisation d'un matériau poreux défini dans le cadre de l'invention, pour la dégradation photocatalytique de composés organiques, en particulier d'agents biologiques ou chimiques.

Les matériaux selon l'invention, et en particulier les matériaux poreux, peuvent être utilisés en photocatalyse. La dégradation photocatalytique à partir des matériaux selon l'invention pourra être réalisée entre -10 et 150°C environ, et par exemple à température ambiante (20-30°C). Cette dégradation pourra être obtenue à partir du matériau sous une illumination naturelle ou artificielle, par exemple sous exposition à une lumière visible et/ou à un rayonnement ultraviolet. Par rayonnement ultraviolet, on entend une illumination de longueur d'onde inférieure à 400nm, et par exemple comprise entre 350 et 390nm dans le cas particulier d'un rayonnement UV-A. Par lumière visible, on entend une illumination de longueur d'onde comprise entre 400 et 800nm, et dans le cas du solaire, on entend une illumination comprenant une faible part d'UV-A et une large part de visible, avec une répartition spectrale simulant celle du soleil ou étant celle du soleil. L'illumination sera réalisée à au moins une longueur d'onde sélectionnée pour activer le matériau semi-conducteur.

Les matériaux selon l'invention peuvent être utilisés pour éliminer les composés organiques volatiles (COV), les gaz, les odeurs, les moisissures, les organismes vivants tels que les champignons, bactéries et virus. En particulier, les matériaux selon l'invention pourront être appliqués sur des supports du type textile, papier, matière plastique, céramique, surface métallique ...

De manière générale, les matériaux selon l'invention peuvent être utilisés pour la dégradation photocatalytique de tout type de composés organiques à base de C, H, O, etc. II peut s'agir de salissures ou de souillures, ou de tout autre type de composés selon les applications envisagées. Les matériaux peuvent être appliqués sous la forme d'un revêtement sur des fibres ou textiles, pour former notamment des tissus

techniques, tissus pour l'ameublement, tissus médical, garnitures pour automobile ou transport en commun. Les matériaux selon l'invention pourront être utilisés dans différentes applications, telles que le nettoyage de surface, le traitement de l'eau, l'assainissement de l'air, pour la constitution de revêtement auto-nettoyant, notamment dans le domaine de l'éclairage, de l'automobile, ou de l'électroménager.

La présente invention a donc également pour objet un support textile recouvert d'un matériau selon l'invention sous la forme d'un revêtement poreux. Le revêtement sera qualifié de souple lorsque ce dernier intègrera des groupements organiques, par exemple, choisis parmi les groupes alkyle présentant notamment de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, ter-butyle ; les groupes aryle, par exemple le phényle ; et le groupe vinyle, comme décrit notamment dans la demande WO 2014/167231. Le revêtement sera disposé sur le matériau textile, en réalisant l'étape de mise en forme du procédé selon l'invention directement sur le support à recouvrir. Dans le cadre de l'invention, la présence de la matrice inorganique assure la protection du textile ou plus généralement du support qui porte le revêtement, évitant que ce dernier, même s'il est de nature organique, ne soit dégradé par l'action des nanoparticules semi-conductrices.

Selon un autre aspect, les matériaux selon l'invention pourront être utilisés dans des applications en photovoltaïque. La matrice sera alors conductrice, notamment du fait de la présence d'une céramique conductrice du type oxyde d'étain ou oxyde d'étain modifié pouvant jouer le rôle d'électrode, comme décrit notamment par Bai et al. 2014. De telles matrices conductrices seront utilisées pour les applications en photovoltaïque.

Dans le cadre de l'invention, on préfèrera des matériaux combinant la présence de nanoparticules de TiO_2 et de nanoparticules d'or bipyramidales.

Bien entendu, à moins qu'il n'en soit spécifié autrement ou bien qu'elles ne s'excluent l'une l'autre, deux ou plusieurs des caractéristiques données dans la description de l'invention peuvent être combinées entre elles. En particulier, toutes les caractéristiques données en relation avec les

nanoparticules semi-conductrices pourront être combinées à toutes les caractéristiques données en relation avec les nanoparticules anisotropes d'or et/ou toutes les caractéristiques données en relation avec la matrice.

Les Exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention, mais n'ont aucun caractère limitatif.

Exemples:

1 - Produits de départ utilisés :

Le méthyltriéthoxysilane (MTEOS) a été acheté chez ABCR.

$HAuCl_4$, sous sa forme trihydratée (99,9%) et le nitrate d'argent ont été obtenus auprès d'Alfa Aesar.

Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB, 99%), le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAC, 25% dans l'eau), la 2-méthyl-8-hydroxyquinoléine (MHQL, 98%) et la 8-hydroxyquinoléine (HQL, 99%) ont été achetés auprès d'Aldrich. La 8-hydroxyquinoléine a été purifiée par dissolution dans du toluène sous reflux, puis filtrée à chaud sur un tampon de silice et cristallisée.

L'acide formique (99%) a été acheté chez Acros Organics.

Les particules de dioxyde de titane (TiO_2 ; P-25, forme cristalline anatase/rutile dans un ratio molaire – ou massique puisque les masses molaires sont identiques - compris entre 70/30 et 80/20) et ayant une surface spécifique égale à 50 m^2/g ont été achetées auprès de Degussa-Hüls, AG. L'acide formique (99%) provient de chez Acros Organics.

2 - Synthèse des matériaux :

2.1- Synthèse d'une matrice : sol de silice hybride

60 ml de précuseur MTEOS sont hydrolysés en milieu acide (eau à pH=3,5 en présence d'acide chlorhydrique) dans un ballon à fond rond équipé d'une colonne de distillation courte. L'hydrolyse est effectuée avec un rapport molaire eau/précuseur égal à 14. Le mélange est agité pendant 1 h à température ambiante (22°C), puis est chauffé à 130°C (température du bain d'huile dans lequel le ballon est plongé). L'éthanol formé est distillé jusqu'à ce que le mélange devienne blanc, indiquant une démixion entre l'eau et le sol de silice hydride. Cinq minutes après, le

bain d'huile est retiré, et 40 ml d'eau glacée sont introduits. Le mélange est refroidi en maintenant l'agitation. Dix minutes après, 90 ml d'éther diéthylique sont introduits lentement sous forte agitation, de manière à extraire le sol à partir du mélange. L'agitation est arrêtée cinq minutes après, et la phase aqueuse est éliminée. Ensuite, l'éther diéthylique est évaporé et est remplacé par de l'éthanol, de sorte que le résidu solide séché après évaporation des solvants représente 30% en masse. Le sol ainsi préparé peut être conservé à -24°C pendant plusieurs mois.

2.2- Préparation de nanoparticules anisotropes d'or bipyramidales (AuBP) avec une bande de plasmon de surface localisée autour de 600-650 nm

Une solution de croissance est préparée en mélangeant 1200 µL de $HAuCl_4$ (25 mM dans l'eau) et 40 ml de CTAB (47 mM dans l'eau). Ensuite, 1050 µL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent (5 mM) sont ajoutés, suivi par 700 µL de 8-hydroxyquinoléine (0,4 M dans l'éthanol). La solution de croissance devient jaune clair. Après décoloration, 4500 µL de germes d'or (0,25 mM en Au^0) revêtus de CTAC et ayant une taille de 6-7 nm sont introduits dans la solution de croissance sous agitation. Le mélange est ensuite agité doucement pendant vingt secondes, puis est directement mis dans une étuve à 40-45°C pendant 45 min. Après une heure de refroidissement à température ambiante (22°C), la solution est centrifugée à 8000 rpm pendant 30 à 60 minutes. Le surnageant est éliminé et remplacé par une solution 1 mM de CTAB. La même opération est répétée une fois de plus et les particules sont dispersées dans la moitié du volume initial de la suspension dans de l'eau MilliQ. La solution concentrée obtenue contient environ 0,3 g/L de nanoparticules anisotropes d'or bipyramidales (AuBP).

2.3- Préparation des matériaux selon l'invention – Matériaux AuBP

Des matériaux selon l'invention comprenant 0,1% ou 0,5% ou 1% massique de nanoparticules anisotropes d'or bipyramidales (AuBP) par rapport à la masse totale du matériau obtenu ont été préparés.

Pour cela, 1 g de particules de dioxyde de titane TiO_2 sont dispersées dans 50 mL d'eau par sonication et sous agitation vigoureuse. Puis, un volume calculé de nanoparticules anisotropes d'or bipyramidales (AuBP) en

suspension, en fonction de la concentration finale de ces nanoparticules souhaité dans le matériau, est ajouté. La dispersion a été agitée pendant 5 minutes et soumise à une sonication. Le mélange est centrifugé à 10000 rpm pendant 20 minutes, puis le surnageant est éliminé. L'eau est éliminée au maximum. Puis, 5 mL d'éthanol sont ajoutés pour disperser le précipité, suivi d'un ajout de 5 g de sol de silice à 30% en poids obtenu selon le protocole décrit au paragraphe 2.2.

Le mélange est ensuite traité aux ultrasons pour donner une suspension laiteuse bleutée prête pour le dépôt.

Des films minces sont ensuite obtenus en utilisant la technique de revêtement par immersion (« dip-coating » en anglais) sur des plaques de silicium (3 x 3 cm).

Pour cela, les plaques de silicium sont préalablement nettoyées, en utilisant la procédure suivante : les plaques sont nettoyées avec de l'acétone, puis immergées dans du détergent TFD4 pendant 10 minutes, rincées avec de l'eau Milli-Q, immergées dans de l'éthanol absolu, puis séchées à l'air.

Le dépôt est ensuite effectué en immergeant les plaques dans la solution laiteuse obtenue pendant 10 secondes, puis en déposant cette solution laiteuse à la vitesse de 50 mm/min. Après dépôt, les films sont séchés dans une étuve Memmert 100-800 à 120°C pendant 20 heures.

2.4- Préparation d'un matériau comparatif ne comprenant pas de nanoparticules d'or (Ref Bipyramide)

Un matériau hors invention a été préparé suivant le protocole décrit au paragraphe 2.3 à l'exception de l'absence d'ajout des nanoparticules anisotropes d'or bipyramidales.

De manière analogue, des films de ce matériau sont obtenus sur des plaques de silicium (3 x 3 cm), en utilisant la technique de revêtement par immersion, comme décrit au paragraphe 2.3.

2.5- Préparation de matériaux comparatifs comprenant des nanoparticules d'or sphériques - Matériaux Ausphère

Un mélange comprenant du dioxyde de titane et des nanoparticules d'or est préparé par addition d'une solution d'$HAuCl_4$ (25 mM) à des nanoparticules

de TiO_2 (Degussa P25) qui sont en suspension dans de l'eau Milli-Q à une concentration égale à 10 $g.L^{-1}$.

La quantité de solution $HAuCl_4$ est ajustée de manière à obtenir un pourcentage massique Au/TiO_2 de 0,05 %.

L'or est réduit par l'ajout d'une solution de $NaBH_4$ 0,1M préparée extemporanément ($NaBH_4$ / Au = 5 $mol.mol^{-1}$), sous agitation vigoureuse. Puis, le pH de la solution est ajusté à 10 avec du NaOH 1M. La suspension obtenue est mélangée à 650 rpm dans l'obscurité pendant 3 heures. La suspension est ensuite centrifugée pendant 35 min à 10000 rpm et à 14°C afin d'éliminer le surnageant, puis lavée plusieurs fois avec de l'eau Milli-Q et centrifugée à nouveau. On obtient une pâte de TiO_2/Au qui est dispersée dans de l'éthanol, puis ajoutée à un sol préparé selon le protocole décrit au paragraphe 2.2 de la manière à ce que les concentrations en TiO_2 et SiO_2 soient chacune de 10% en masse Le sol obtenu est ensuite stabilisé avec de l'acide acétique.

Des films minces sont obtenus en utilisant la technique de revêtement par immersion sur des plaques de silicium (3 x 3 cm), comme décrit au paragraphe 2.3.

De la même manière, un film de référence *Ref Ausphère* ne contenant pas de nanoparticules sphériques d'or est préparé.

2.6- Techniques utilisées pour caractériser les matériaux

2.6.1- Détermination de l'anisotropie des nanoparticules d'or

Les caractéristiques des nanoparticules d'or ont été étudiées avec des mesures dans l'UV-visible à l'aide du spectrophotomètre PerkinElmer Lambda 750 UV / VIS / NIR.

2.6.2– Forme et taille des nanoparticules d'or

Des images de microscopie électronique en transmission des nanoparticules (MET) ont été obtenues en utilisant un microscope électronique à transmission TOPCON EM002B fonctionnant à 200 kV. Ces images MET permettent de déterminer la taille et la forme des nanoparticules d'or.

La préparation des échantillons pour l'analyse MET est réalisée de la manière suivante :

Les échantillons de films minces à étudier sont fragmentés et déposés sur une grille de cuivre de microscopie revêtue d'un film de carbone perforé.

2.6.3– Morphologie et épaisseur des films

La morphologie et l'épaisseur des films obtenus sont étudiées en utilisant la microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope ZEISS LEO 1550 et une méthode tactile à l'aide du système Form Talysurf Series 2 IGP.

La porosité des films obtenus est mesurée au moyen d'un ellipsomètre SOPRA Ellipsomètre EP5 (Semilab) équipé d'un détecteur/ capteur CCD (de l'anglais « Charge Coupled Device ») (190 nm - 870 nm).

2.6.4– Spectroscopie des photoélectrons X (XPS pour « X-ray photoelectron spectroscopy » en anglais)

Un spectromètre photoélectronique X Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250Xi a été utilisé pour mesurer les énergies des liaisons des électrons présents à la surface des films obtenus. Les mesures ont été réalisées sous vide avec une pression résiduelle de 10^{-7} mbar. Une source Al de rayonnement K-alpha a été utilisée comme source de rayons X (1486,6 eV). Pour la calibration des énergies de liaison, les positions Ag 3d, Au 4f et Cu 2p ont été effectuées. Une analyse XPS permet d'identifier et quantifier les atomes, leur état d'oxydation et son environnement chimique à la surface d'un solide, en l'espèce le film et a été utilisée pour confirmer la présence de nanoparticules d'or dans la matrice.

2.6.5– Spectroscopie de réflexion diffuse (DRS)

Les mesures de spectroscopie de réflexion diffuse ont été réalisées pour déterminer l'énergie des bandes interdites (« gap band » en anglais) des matériaux obtenus. Les mesures de réflectance diffuse ont été réalisées en utilisant un spectromètre à fibres optiques UV-Vis AvaSpec-2048 (Avantes) équipé d'une lampe deutérium AvaLight DHS-deutérium (UV) et de lampes halogènes (visible). Le sulfate de barium a été utilisé en tant que référence.

L'évaluation de l'énergie des bandes interdites pour tous les échantillons préparés a été réalisée selon le protocole décrit dans Centeno et al., 2005 et dans Madhusudan Reddy et al., 2003.

Le trajet optique a été construit d'une manière telle qu'une fibre optique est connectée aux lampes qui fournissent un éclairage et au spectromètre pour l'enregistrement du signal. Les calculs de la bande d'énergie interdite ont été réalisés sur la base de mesures de réflectance obtenues pour une longueur d'onde allant de 250 nm - 400 nm. Les calculs de bandes interdites indirectes (en anglais « indirect bands gap ») pour tous les matériaux obtenus ont été effectués suivant le protocole décrit ci-dessous. Dans un premier temps, le coefficient d'absorption molaire (α) a été obtenu à partir de l'équation (1) selon la théorie de Kubelka-Munk

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

où R est la réflectance et α le coefficient d'absorption molaire.

Ensuite, l'évaluation de bande interdite directe $(\alpha*h*\nu)^2$ ou de la bande interdite indirecte $(\alpha*h*\nu)^{1/2}$ ont été tracées en fonction de l'énergie des photons ($h*\nu$), respectivement où h est la constante de Planck et ν la fréquence de photon.

Enfin, les calculs ont été effectués à partir de l'extrapolation à zéro du coefficient d'absorption molaire α selon la méthode décrite par Madhusudan Reddy et al., 2003.

2.6.6– Dosage du dioxyde de titane dans les films

Les concentrations de dioxyde de titane (TiO_2) immobilisés dans les films ont été mesurées par la technique de spectrométrie d'émission au plasma-spectrométrie d'émission optique ICP-OES (« inductively coupled plasma-optical emission spectrometry » en anglais) en utilisant un spectromètre ICP-OES Activa de chez Jobin Yvon. Les échantillons ont été préparés en dissolvant les films comprenant TiO_2/SiO_2 ou non avec des nanoparticules d'or dans un mélange comprenant du H_2SO_4, du HNO_3 et du HF à 120°C.

2.7– Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux

Quels que soient les films minces testés, avant les expériences de photocatalyse, les films sont plongés dans de l'eau Milli-Q, dans laquelle ils sont prétraités sous irradiation UVC dans la gamme 100-280nm (avec une puissance de 4,2 $mW.cm^{-2}$) pendant 1600 min dans le but d'oxyder les espèces organiques présentes dans la matrice à proximité des nanoparticules d'oxyde de titane.

L'activité photocatalytique des matériaux obtenus est évaluée en milieu aqueux, en suivant la dégradation d'un polluant (l'acide formique) en fonction du temps d'exposition aux UV et dans le domaine du visible.

Une solution d'acide formique avec une concentration de 1,09 mM est utilisée (pH = 3,4). L'acide formique a été choisi comme polluant car aucun intermédiaire stable n'est formé au cours de la dégradation photocatalytique de ce composé (Cornu et. al., 2001).

Les mesures de l'activité photocatalytique sont effectuées à température ambiante (22 ± 2°C), en utilisant un photoréacteur comprenant un réacteur en verre d'un volume de 100 ml comprenant une fenêtre optique en quartz d'un diamètre de 4,5 cm et un système de réfrigération qui permet d'éviter la surchauffe de la lampe. Une cuve à eau équipée de filtres optiques est positionnée devant la lampe pour prévenir tout échauffement et permettre de sélectionner les longueurs d'ondes émises par la lampe. Lors des tests, des filtres optiques Pyrex et filtres O.52 sont utilisés pour couper les longueurs d'ondes des rayons UV-C et des rayons infrarouges. Les échantillons de films à tester sont placés sur des plaques de silicium 3 * 3 cm à l'intérieur du réacteur et sont recouverts d'un substrat en verre afin d'empêcher que les échantillons ne flottent. Le réacteur est positionné au-dessus de la lampe et de la cuve à eau.

Une lampe au mercure haute pression (Philips HPK 125W) est utilisée pour toutes les expériences à l'exception des tests de photocatalyse réalisés dans le domaine du visible. La lampe a été stabilisée 30 min avant chaque test.

Un radiomètre VLX-3W équipé avec une sonde CX-365 (UV-A) et une sonde CX-312 (UV-B) a été utilisé avant et après chaque expérience pour

mesurer la puissance d'irradiation (en mW/cm^2) des différents types de rayonnements UV-A ou UV-B. La sonde CX-365 est calibrée pour la zone spectrale 355-375 nm (UV-A) et la sonde CX-312 est calibrée pour la zone spectrale 280-320 nm (UV-B). La puissance d'irradiation UV-A dans la partie inférieure du réacteur était d'environ 9,1 ± 0,2 mW/cm^2. Au niveau de l'emplacement des échantillons de films, la puissance d'irradiation UV-A était de 6,5 ± 0,2 mW/cm^2. La puissance d'irradiation UV-B dans la partie inférieure du réacteur était d'environ 0,5 ± 0,2 mW/cm^2. Au niveau de l'emplacement des échantillons de films, la puissance d'irradiation UV-B était de 0,3 ± 0,2 mW/cm^2.

Pour les tests dans le domaine du visible, une lampe LED (400-800 nm) est utilisée, avec des pics maximum à 447 nm et 555 nm et une puissance d'irradiation de 156 mW/cm^2.

Un volume de 30 ml d'une solution aqueuse d'acide formique est utilisé pour chaque test. Ce volume est introduit dans le réacteur et un système d'agitation est utilisé pour homogénéiser la phase aqueuse. La solution d'acide formique est agitée dans l'obscurité pendant une demi-heure avant l'irradiation UV ou visible, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption. Des prélèvements (0,3 mL) sont réalisés toutes les 30 minutes. La dégradation de l'acide formique au cours du temps d'irradiation est suivie par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec un appareil Varian ProStar équipé d'une colonne COREGEL-87H3 de dimension 300*7,8 mm et d'un détecteur UV-Visible d'une longueur d'onde = 210 nm. Une phase mobile d'acide sulfurique à une concentration de $5*10^{-3}$ mol. L^{-1} et à un débit de 0,7 $mL.min^{-1}$ est utilisée. On peut ainsi suivre la vitesse de dégradation de l'acide formique et déterminer le taux de dégradation initial d'acide formique.

Le rendement photocatalytique de chaque type d'échantillons de films a été testé au moins trois fois, en utilisant à chaque fois un échantillon nouveau de films, ceci en raison des variations de la faible surface géométrique des films minces déposés et pour des évaluations statistiques. Par conséquent, les écarts-types pour chaque type d'échantillons ont été déduites à partir d'au

moins 3 expérimentations de dégradation initiale de l'acide formique.

Afin de simplifier la comparaison des performances photocatalytique des différents échantillons et afin d'éviter les erreurs causées par des écarts de géométries de surfaces des échantillons, les taux de dégradation initiale d'acide formique ont été calculées par cm^2 de film mince.

Des tests de photolyse et d'adsorption sont également réalisés dans le but de confirmer la présence d'une dégradation photocatalytique de l'acide formique.

Dans le cas des matériaux incluant des particules sphériques d'or, la puissance d'irradiation UV-A dans la partie inférieure du réacteur était de 7 ± 0,2 mW cm^{-2}. Au niveau de l'emplacement des échantillons de films, la puissance d'irradiation UV-A était de 5,2 ± 0,2 mW cm^{-2}.

3- Résultats

3.1– Caractéristiques structurales des matériaux selon l'invention

L'analyse de spectroscopie UV-Visible des films composites comprenant à la fois des nanoparticules anisotropes d'or bipyramidales (AuBP) et des nanoparticules de TiO_2 est présentée **Figure 4**. Ce spectrogramme d'un film constitué d'un réseau de SiO_2 comprenant des nanoparticules de TiO_2 et 1% (% massique par rapport à la masse totale du film) d'AuBP présente une bande de résonance plasmon longitudinale localisée autour d'une longueur d'onde de 610 nm et une bande de résonance plasmon transversale localisée autour d'une longueur d'onde de 520 nm. Ces bandes confirment la présence de nanoparticules d'or AuBP dans les films dopés à 1%.

La morphologie des nanoparticules d'or a été analysée par microscopie électronique à transmission. La photographie MET pour une solution pure de AuBP est présentée sur la **Figure 5A** et celle du film mince du matériau selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP est présentée sur la **Figure 5B**. La **Figure 5A** montre que ces nanoparticules d'or présentent une plus grande dimension et une dimension prise perpendiculairement à cette plus grande dimension qui varie, avec une forme sensiblement bipyramidale, comme présenté sur la **Figure 3A**. Sur cette image, les nanoparticules d'or comportent deux axes de croissance et ont une forme de

bipyramide. La **Figure 5B** montre également la présence d'une nanoparticule d'or de forme bipyramidale (indiquée par la flèche blanche) entourée par des nanoparticules de TiO_2 à l'intérieur de la matrice de silice du film mince du matériau selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP. Cette image montre que la forme et la taille des nanoparticules d'or ont été conservées lors du procédé sol-gel et lors du dépôt du film.

Les spectres XPS de tous les films minces des matériaux selon l'invention sont semblables. Le spectre photoélectronique X (XPS) d'un film mince du matériau selon l'invention comprenant 0,5% massique de AuBP est présenté en **Figure 6**. Sur cette figure, on observe des pics correspondant à Ti 2p, O 1s, Si 2p, C 1s et Au 4f, confirmant ainsi la présence de nanoparticules d'or dans le film obtenu. Le pic Ti 2p indique que le titane est présent sous une forme Ti^{4+}.

De manière intéressante, aucune différence significative n'a été observée pour le pic Ti 2p du film mince de référence *Ref Bipyramide* ne comprenant pas de nanoparticules d'or (pic Ti 2p, environ 8 % atomique à 460 eV) et pour le pic Ti 2p du film mince du matériau selon l'invention comprenant 0,5% massique de AuBP (pic Ti 2p, environ 8,8 % atomique à 460 eV). Ces résultats suggèrent que pour la majorité la surface des nanoparticules de TiO_2 n'est pas en contact avec une nanoparticule d'or bipyramidales AuBP.

En conclusion, il apparaît que des films minces poreux comprenant une matrice formée d'un réseau à base de polysiloxane portant des groupes organiques méthyle dans laquelle sont réparties des nanoparticules de TiO_2 et des nanoparticules d'or bipyramidales dans une bien plus faible concentration que les nanoparticules de TiO_2 ont été synthétisés avec succès par un procédé sol-gel et leur activité photocatalytique a été testée.

3.2- Morphologie des films formés d'un matériau selon l'invention

La morphologie des films minces est similaire pour tous les échantillons obtenus à partir des matériaux selon l'invention. Par simplification, les **Figures 7A** et **7B** sont des photographies MEB d'un film mince du matériau

selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP. D'après ces photographies, on peut voir que le film mince a une structure poreuse.

3.3– Propriétés optiques des matériaux selon l'invention

Les propriétés optiques des films ont été ensuite étudiées. L'absorption de la lumière des différents films comprenant des nanoparticules de TiO_2 et des nanoparticules d'or AuBP à différents % massiques ou non a été mesurée par spectrométrie de réflectance diffuse (DRS). Cette absorption est illustrée **Figure 8**.

Seules les énergies des bandes interdites indirectes ont été étudiées, étant donné que le TiO_2 anatase est un semi-conducteur à bande interdite indirecte (Yu et al. 2014 ; Oskam et al. 2008).

L'énergie des bandes interdites indirectes pour les différents types de films est indiquée dans le **Tableau II** ci-dessous :

Echantillon de film	bande interdite indirecte, eV
Ref Bipyramide	3,11
Matériau AuBP 0,1%	3,02
Matériau AuBP 0,5%	2,92
Matériau AuBP 1%	2,90

Tableau II

On observe une diminution de l'énergie de la bande interdite indirecte lorsque le film contient des AuBP et également lorsque la quantité en poids de nanoparticules d'or AuBP augmente dans le film. Cela présente un intérêt direct en termes d'application, en particulier, lorsque l'irradiation solaire est utilisée pour l'excitation. Cela permet de récupérer un maximum de l'énergie du spectre solaire qui se trouve essentiellement dans le domaine des longueurs d'ondes visibles.

Ceci peut être expliqué par le fait que des niveaux d'énergie ont été introduits dans la bande interdite du matériau correspondant à la matrice à base de silice et contenant des nanoparticules d'or (AuBP).

3.4– Activité photocatalytique des matériaux selon l'invention

Il est bien connu que les vitesses de réaction photocatalytique sont directement proportionnelles à la masse de photocatalyseur jusqu'à une certaine valeur de cette masse de photocatalyseur. Cette valeur dépend également de la géométrie du réacteur et de ces conditions de fonctionnement (Herrmann et al. 2005). Par conséquent, il est important de déterminer l'influence de la masse de photocatalyseur sur la vitesse de réaction. Ceci a été réalisé pour les films minces non dopés avec des nanoparticules d'or (voir **Figure 9**). Des films correspondants à la *Ref Bipyramide,* mais avec différents taux massiques de TiO_2 (de 0 à 0,09 mg de TiO_2/cm^2) ont été préparés et prétraités, comme mentionné précédemment. Les vitesses de dégradation de l'acide formique pour tous les échantillons ont été mesurées pour une incubation de 90 minutes. Selon la **Figure 9**, le taux de réaction augmente avec l'augmentation de la densité de surface en TiO_2 jusqu'à une valeur maximale d'environ 0,04 mg/cm^2. Dans l'intervalle où la densité de surface en TiO_2 est comprise entre 0,04 et 0,09 mg/cm^2 aucun changement significatif n'a été observé. Il convient de noter qu'en raison de légers changements dans les propriétés des sols TiO_2/MTEOS après l'addition des nanoparticules d'or bipyramidales, il était extrêmement important de mesurer la quantité de TiO_2 déposé pour tous les échantillons préparés dans le but de comparer leur activité photocatalytique. Comme on peut le voir d'après **le tableau III**, la densité de surface en TiO_2 pour les films minces comprenant des nanoparticules d'or bipyramidales varie dans une gamme allant de 0,044 à 0,088 mg/cm^2 de TiO_2. Dans cet intervalle, les mêmes vitesses de réaction que celles obtenues avec l'échantillon de référence (sans nanoparticules d'or) ont été observées. Enfin, les vitesses de dégradation de l'acide formique pour les films minces selon l'invention comprenant des AuBP et les films minces de référence (sans nanoparticules d'or) peuvent être comparées avec une densité de surface en TiO_2 appartenant à la gamme de 0,04 à 0,09 mg/cm^2 de TiO_2.

Echantillon	densité de surface en TiO_2, mg/cm^2
Matériau AuBP 0,1%	0,044
Matériau AuBP 0,5%	0,088
Matériau AuBP 1%	0,061

Tableau III. densité de surface en TiO_2 pour les films TiO_2/SiO_2 dopés avec des nanoparticules d'or bipyramidales.

Les valeurs moyennes des vitesses de dégradation de l'acide formique déterminées pour les films minces des matériaux selon l'invention comprenant des AuBP sont présentées dans la **Figure 10.**

Les résultats présentés sur la **Figure 10** montrent que, avec augmentation de dépôt des nanoparticules d'or bipyramidales, la vitesse et l'activité photocatalytique sont améliorés. La vitesse de dégradation de l'acide formique la plus élevée est attribuée aux films minces selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP. Elle est environ deux fois plus élevée que celle mesurée pour un film de la référence sans nanoparticules d'or avec une même densité de surface en TiO_2.

La dégradation photocatalytique d'acide formique lorsque un film mince selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP et un film mince de la référence sans nanoparticules d'or (avec densité de surface en TiO_2 égale à 0,063 mg/cm^2) ont été utilisés est présentée à la **Figure 11**.

Comme cela ressort de la **Figure 11**, peu de modifications de la concentration d'acide formique ont été détectées au cours d'essais de photolyse et d'adsorption. Une différence significative dans la dégradation de l'acide formique peut être observée pour le film mince de la référence sans nanoparticules d'or et le film mince selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP. Par exemple, après 60 min sous une irradiation UVA + Visible, 58% d'acide formique ont été décomposés avec le film selon l'invention, tandis que pour le film de référence seulement 24% d'acide formique ont été décomposés.

L'activité photocatalytique accrue des films minces comprenant des nanoparticules d'or bipyramidales peut être expliquée par le fait que ces nanoparticules agissent comme des pièges à électrons et promeuvent la séparation électron-trou.

La durabilité des films minces selon l'invention comprenant 1% massique de AuBP a été testée au cours de trois cycles de tests photocatalytiques. Entre chaque essai, les échantillons ont été rincés à l'eau et séchés à l'air. Les résultats ont démontré qu'aucune diminution de l'activité photocatalytique ne se produit.

Par ailleurs, le rendement quantique apparent (QY) a été étudié : le QY est un paramètre, qui est habituellement défini comme le rapport des molécules de réactif converties sur le nombre de photons entrant dans le réacteur et, est par conséquent, plus facile à évaluer. Les rendements quantiques apparents des films minces selon l'invention comprenant différents % massiques de AuBP et les films de référence sans AuBP ont été estimés à partir de l'équation (2) ci-dessous et selon la méthode décrite dans D.L Hugo et al., 2005.

$$\varphi_{app,in} = \frac{\left\{\frac{dN_i}{dt}\right\}_{in}}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{RA_{irr}\lambda d\lambda}{hc}} \qquad (2)$$

Où R est l'intensité d'irradiation ($W.m^{-2}.nm^{-1}$), A_{irr} est la zone de film irradié (m^2); h est la constante de Planck ($6{,}62*10^{-34}$ $J.s^{-1}$); c est la vitesse de la lumière dans le vide ($2{,}997*10^{8}$ $m.s^{-1}$); λ_1 est la longueur d'onde inférieure du spectre dans la gamme d'intérêt (300 nm) et λ_2 est la longueur d'onde supérieure du spectre dans la gamme d'intérêt (400 nm); $\left\{\frac{dN_i}{dt}\right\}_{in}$ le taux initial de photoconversion de l'espèce i. Les résultats sont présentés dans le **tableau IV**.

Nom du film testé	QY apparent en %
Ref Bipyramide	2,5
Matériau AuBP 0,1%	2,6
Matériau AuBP 0,5%	3,5
Matériau AuBP 1%	4,7

Tableau IV

D'après les résultats présentés dans **le tableau IV**, une augmentation du QY apparent peut être observée pour les films minces selon l'invention comprenant les différents % massiques de AuBP testés.

En conclusion, la vitesse de dégradation photocatalytique d'acide formique sous la lumière UV a été évaluée pour les films minces poreux comprenant une matrice formée d'un réseau à base de polysiloxane portant des groupes organiques méthyle résiduels (la plupart ayant été éliminés lors du prétraitement aux UV) dans laquelle sont réparties des nanoparticules de TiO_2 dopés avec différents % massiques de nanoparticules d'or bipyramidales. L'augmentation de la quantité de nanoparticules d'or bipyramidales (AuBP) présente conduit à une augmentation de la vitesse initiale de dégradation de l'acide formique. L'activité photocatalytique la plus élevée est attribuée à des films minces dopés à 1% en masse de AuBP ; cette activité est environ deux fois supérieure à celle observée pour la référence, c'est à dire un film mince poreux comprenant une matrice formée d'un réseau à base de polysiloxane portant des groupes organiques méthyle résiduels (la plupart ayant été éliminés lors du prétraitement aux UV) dans laquelle sont réparties des nanoparticules de TiO_2 uniquement. Trois cycles de tests photocatalytiques ont été effectués en utilisant le film mince ayant l'activité photocatalytique la plus élevée et aucun changement dans la vitesse de dégradation de l'acide formique n'a été observé.

3.5 – Caractéristiques structurales des matériaux comparatifs comprenant des nanoparticules d'or sphériques

La morphologie des films minces est similaire pour tous les échantillons *comprenant des nanoparticules d'or sphériques et pour la Référence Ausphérique et est également similaire à ceux* obtenus à partir des matériaux selon l'invention et correspondent à une structure poreuse. Par simplification, seule une photographie de microscopie électronique à balayage du film mince comprenant 1,25% massique de nanosphères d'or est présentée **Figure 12**. On peut voir que le film mince a une structure poreuse.

Les images de microscopie électronique à transmission (TEM en anglais) du film mince comprenant 5% massique de nanosphères d'or sont présentées en **Figure 13A et Figure 13B**. Comme on peut le voir à partir de ces images, des nanoparticules d'or de forme sphérique sont présentes dans le film mince. La taille moyenne de ces particules est comprise dans la gamme allant de 5 à 7 nm. Les particules de TiO_2 apparaissent plus grosses (environ 25 nm).

Les spectres XPS de tous les films obtenus sont semblables. Le spectre XPS du film mince comprenant 1,25 % massique de nanosphères d'or est présenté en **Figure 14**. Sur cette figure, on observe des pics correspondant à Ti 2p, O 1s, Si 2p, C 1s et Au 4f, confirmant ainsi la présence à la fois des nanoparticules de TiO_2 et des nanosphères d'or dans le film obtenu.

3.6– Propriétés optiques des matériaux comparatifs comprenant des nanoparticules d'or sphériques

L'énergie des bandes interdites indirectes pour les différents types de films est indiquée dans le **tableau V** ci-dessous. Ces résultats ont été obtenus à l'aide du logiciel Orgin 7.5.

Echantillon de film	bande interdite indirecte, eV
Référence Ausphère	3,11
Matériau Ausphère 0,5%	3,17
Matériau Ausphère 1,25%	3,16

Tableau V

Contrairement aux résultats obtenus avec les matériaux de l'invention, on observe une augmentation de l'énergie de la bande interdite indirecte lorsque la concentration de nanoparticules d'or sphérique augmente dans le film.

3.7 – Activité photocatalytique des matériaux comparatifs comprenant des nanoparticules d'or sphériques

L'activité photocatalytique des films minces comprenant des nanoparticules de TiO_2 et des nanosphères d'or a été évaluée en mesurant le taux de dégradation initiale de l'acide formique dans un réacteur.

Les taux de dégradation initiale d'acide formique ont été calculés par cm^2 de film mince et sont représentés dans le **Tableau IV**.

Tableau VI. Epaisseur et densité de surface en TiO_2 dans les échantillons

Nom de l'échantillon	**Epaisseur moyenne, nm**	**Densité de surface en TiO_2, mg cm^{-2}**
Référence Ausphère	470 ± 33	0,085
Matériau Ausphère 0,5%	860 ± 115	0,112
Matériau Ausphère 1,25%	700 ± 75	0,118
Matériau Ausphère 5%	220 ± 14	0,024

Tableau VI

La vitesse de dégradation de l'acide formique pour les films minces comprenant des nanoparticules de TiO_2 et des nanosphères d'or (Matériaux Ausphère) et les films minces comprenant uniquement des nanoparticules de TiO_2 (Référence Ausphère) sont présentés sur la **Figure 15**, en fonction de la densité de surface en TiO_2. Il apparaît que l'activité photocatalytique des revêtements dopés avec des nanoparticules d'or sphériques n'est pas plus élevée que pour les films minces de référence sans nanosphère d'or avec une densité de surface en TiO_2 similaire. Les nanoparticules d'or sous une forme sphérique n'apportent donc pas d'effet sur l'activité photocatalytique contrairement à celles utilisées dans les matériaux selon l'invention.

Références

WO 2014/167231,

Bai et al., 2014 (Bai Y, Mora-Sero I, De Angelis F, Bisquert J, Wang P, Titanium dioxyde nanomaterials for photovoltaic applications, Chemical Review 2014 ;114 :10095-10130).

Centeno et al., 2005 (Centeno M, Portales C, Carrizosa I, Odriozola J. Gold supported CeO2/Al2O3 catalysts for CO oxidation: influence of the ceria phase. Catalysis Letters 2005;102:289-97).

Chateau et al., 2012 (Château D, Chaput F, Lopes C, Lindgren M, Brännlund C, Öhgren J, Djourelov N, Nedelec P, Eliasson B, Kindahl T, Lerouge F, Andraud C, Parola S, Silica hybrid sol-gel materials with unusually high concentration of Pt-organic molecular guests. Studies of luminescence and nonlinear absorption of light, ACS Appl. Mater. Interfaces 2012 ; 4:2369).

Chateau et al., 2014 (Château D, Bellier Q, Chaput F, Feneyrou P, Berginc G, Maury O, Andraud C, Parola S, Efficient hybrid materials for optical power limiting at telecommunication wavelengths, Journal of Materials Chemistry C 2014 ;2(26) :5105-5110).

Chateau et al., 2015 (Chateau D, Liotta A, Vadcard F, Navarro J R G, Chaput F, Lermé J, Lerouge F, Parola S, From gold nanobipyramids to nanojavelins

for a precise tuning of the Plasmon resonance to the infrared wavelengths. Experimental and theoretical aspects, Nanoscale 2015; 7:1934-1943).

Cornu et al., 2001 (Cornu CJG, Colussi AJ, Hoffmann MR. Quantum Yields of the Photocatalytic Oxidation of Formate in Aqueous TiO2 Suspensions under Continuous and Periodic Illumination. The Journal of Physical Chemistry B 2001;105:1351-4).

Gregori et al., 2014 (Gregori D, Benchenaa I, Chaput F, Therias S, Gardette J, Léonard D, Guillard C, Parola S, Mechanically stable and photocatalytically active TiO2/SiO2 hybrid films on flexible organic substrates, Journal of Materials Chemistry A 2014;2:20096-20104).

Gregori et al., 2015 (Hybrid sol-gel porous nanocomposites as efficient photocatalytic coatings : insights in the process and structure/reactivity relationships, D. Gregori C. Guillard, I. Benchenaa, D. Leonard, S. Parola, Appl. Cat. B, 2015, 176, 472-479).

Herrmann et al., 2005 (Herrmann J-M, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. Topics in Catalysis 2005;34:49-65).

D. L. Hugo et al., 2005 (D. L. Hugo et al., Photocatalytic Reaction Engineering, 1st ed., Springer Science + Business Media, New York, 2005).

Madhusudan Reddy et al., 2003 (Madhusudan R K, Manorama SV, Ramachandra R A. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. Mater Chem Phys 2003;78:239-45).

Navarro et al., 2012-1 (J. R G Navarro, D. Manchon, F. Lerouge, E. Cottancin, J. Lermé, C. Bonnet, F. Chaput, A. Mosset, M. Pellarin, S. Parola, Synthesis, electron tomography and single-particle optical response of twisted gold nano-bipyramids, Nanotechnology (2012), 23, 145707 (8pp)).

Navarro et al., 2012-2 (J. R G Navarro, D. Manchon, F. Lerouge, N. P Blanchard, S. Marotte, Y. Leverrier, J. Marvel, F. Chaput, G. Micouin, A M Gabudean, A. Mosset, E. Cottancin, P. L Baldeck, K. Kamada, S. Parola, Synthesis of PEGylated gold nanostars and bipyramids for intracellular uptake, Nanotechnology, 2012, 23, 465602 (8pp)).

Navarro et al., 2013 (J. R G Navarro, A. Liotta, A C Faure, F. Lerouge, F. Chaput, G. Micouin, P. L Baldeck, S. Parola, Tuning Dye-to-Particle

Interactions toward Luminescent Gold Nanostars, Langmuir, 2013, 29, 10915-10921).

Navarro et al., 2014 (J. R G Navarro, F. Lerouge, G. Micouin, C. Cepraga, A. Favier, M. T. Charreyre, N. P. Blanchard, J. Lermé, F. Chaput, M. Focsan, K. Kamada, P. L Baldeck, S. Parola, Plasmonic bipyramids for fluorescence enhancement and protection against photobleaching, The Royal Society of Chemistry, Nanoscale, 2014, 6, 5138-5145).

Orlov et al., 2007 (Orlov A, Jefferson D A, Tikhov M, Lambert R M, Enhancement of MTBE photocatalytic degradation by modification of TiO2 with gold nanoparticles, Catalysis Communication 2007 ;8 :821-824).

Oskam et al., 2008 (D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss and G. Oskam, Phase-pure TiO_2 nanoparticles : anatase, brookite and rutile, Nanotechnology 2008, 19, 145605).

Shibata et al., 2009 (Shibata N, Goto A, Matsunaga K, Mizoguchi T, Findlay SD, Yamamoto T et al. Interface Structures of Gold Nanoparticles on TiO2. Phys Rev Lett 2009;102:136105).

Zieba et al., 2009 (Zieba R, Desroches C, Chaput F, Carlsson M, Eliasson B, Lopes C, Lindgren M, Parola S, Preparation of Functional Hybrid glass material from Platinum(II) Complexes for broadband Nonlinear Absorption of Light Adv. Funct. Mater. 2009 ;19 :235-241).

Yu et al., 2014 (Jinfeng Zhang, Peng Zhou, Jianjun Liu and Jiaguo Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2, PCCP Communication, Phys. Chem. Phys. 2014, 16.20382-20386).

Xu et al., 2014 (Xu H, Ouyang S, Liu L, Reunchan P, Umezawa N, Ye J, Recent advances in TiO2 based photocatalysis, Journal of Materials Chemistry A 2014 ; 2 :12642).

REVENDICATIONS

1 - Matériau (**II**) comprenant une matrice (**IV**) composée d'un réseau inorganique dans laquelle sont réparties des nanoparticules semi-conductrices (**III**) et des nanoparticules anisotropes d'or (**I**), les nanoparticules semi-conductrices (**III**) représentant de 30 à 70 % en masse de la masse totale du matériau (**II**), caractérisé en ce que :

- les nanoparticules anisotropes d'or (**I**) représentent, en masse, de 0,1 à 10 % de la masse totale du matériau (**II**), de préférence de 0,5 à 5% de la masse totale du matériau (**II**), préférentiellement de 0,5 à 2% de la masse totale du matériau (**II**),

- les nanoparticules anisotropes d'or (**I**) ont au moins deux parties sommitales (**1, 2, 3**), avec :

  - la plus grande dimension **L** de ladite nanoparticule anisotrope d'or qui est inférieure ou égale à 200 nm, de préférence inférieure ou égale à 100 nm,
  - sur au moins un profil (**P**) desdites parties sommitales (**1, 2, 3**), qui est défini par une base de dimension **Eb** et une hauteur **H** reliant le sommet de ladite partie sommitale au milieu de sa base, avec **H** qui est supérieur à **Eb**/2, ladite hauteur **H** représente au moins 5% de la dimension **L**,
  - la section de ladite partie sommitale, correspondant à la surface de ladite partie sommitale dans le plan perpendiculaire audit profil (**P**) et contenant la dimension **E** prise parallèlement à sa base, augmente du sommet de ladite partie sommitale vers le cœur de ladite nanoparticule sur au moins une partie de la hauteur **H**, et de préférence sur toute la hauteur **H**.

2 - Matériau (**II**) selon la revendication 1 caractérisé en ce que chacune desdites parties sommitales (**1, 2, 3**) présente une hauteur **H** qui représente au moins 20 %, de préférence au moins 40% de la plus grande dimension **L**.

3 - Matériau (**II**) selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que pour chacune des deux dites parties sommitales (**1, 2, 3**) la dimension **E** prise parallèlement à leur base (**B, B^1, B^2**) qui varie de manière continue sur la hauteur **H**.

4 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que pour chacune des deux dites parties sommitales (**1, 2, 3**), au moins deux valeurs pour la dimension **E** prise parallèlement à leur base (**B, B^1, B^2**) présentent une différence supérieure à 1 nm, de préférence supérieure à 5 nm.

5 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que lesdites parties sommitales (**1, 2, 3**) d'au moins une partie des nanoparticules anisotropes d'or (**I**) présentes dans le matériau (**II**) ont sur leur dit profil (**P**) une base (**B, B^1, B^2**) de dimension **Eb** telle que le rapport **H/Eb** appartient à la gamme allant de 0,75 à 1,20.

6 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que lesdites parties sommitales (**1, 2, 3**) d'au moins une partie des nanoparticules anisotropes d'or (**I**) présentes dans le matériau (**II**) ont sur leur dit profil (**P**) une base (**B, B^1, B^2**) de dimension **Eb** telle que le rapport **H/Eb** appartient à la gamme allant de 1,25 à 10.

7 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le matériau (**II**) comprend en mélange des nanoparticules anisotropes d'or (**I**) conformes à la revendication 5 et des nanoparticules anisotropes d'or (**I**) conformes à la revendication 6.

8 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'au moins une partie des nanoparticules anisotropes d'or (**I**) présentes dans le matériau (**II**) sont cristallines et comportent, de 2 à 15, en particulier 2, 4, 8, 9 ou 10 parties sommitales (**1, 2, 3**).

9 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'au moins une partie des nanoparticules anisotropes d'or (**I**) présentes dans le matériau (**II**), voire toutes les nanoparticules anisotropes d'or (**I**) présentes dans le matériau (**II**), sont des bipyramides.

10 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'au moins 80% en nombre des nanoparticules semi-conductrices (**III**), de préférence au moins 90% en nombre, voire 100% en nombre des nanoparticules semi-conductrices (**III**), ne sont pas en contact avec une nanoparticule d'or.

11 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'il contient des nanoparticules d'or séparées d'une distance inter-nanoparticules dans l'intervalle allant de 100 nm à 5 µm.

12 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que les nanoparticules semi-conductrices (**III**) présentent une plus grande taille appartenant à la gamme allant de 5 à 100 nm.

13 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que les nanoparticules semi-conductrices (**III**) sont des nanoparticules constituées de TiO_2, ZnO, SnO_2, WO_3, Fe_2O_3, Bi_2O_3, $SrTiO_3$, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, SiC, CeO_2 ou d'oxyde ou de sels de bismuth, ou un mélange de telles nanoparticules, les nanoparticules constituées de plus de 50% en masse de TiO_2 anatase étant préférées.

14 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que la matrice (**IV**) comporte un réseau inorganique formé d'atomes de silicium et d'oxygène.

15 - Matériau (**II**) selon les revendications 13 et 14 caractérisé en ce que les nanoparticules semi-conductrices (**III**) sont des nanoparticules constituées de TiO_2, ZnO, SnO_2, WO_3, Fe_2O_3, Bi_2O_3, $SrTiO_3$, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, CeO_2 ou d'oxyde ou de sels de bismuth, ou un mélange de telles nanoparticules et le rapport atomes de Si du réseau inorganique de la matrice/atomes métalliques des nanoparticules semi-conductrices (**III**) appartient à la gamme allant de 0,3/1 à 5/1, et appartient, de préférence, à la gamme allant de 0,8/1 à 2/1, et est, notamment, égal à 1,2/1.

16 - Matériau (**II**) selon la revendication 14 ou 15 caractérisé que la matrice (**IV**) comprend ou est formée exclusivement d'un polysiloxane, avec certains seulement des atomes de silicium du polysiloxane qui sont liés par liaison Si-C à au moins un groupement organique.

17 - Matériau (**II**) selon la revendication 16 caractérisé en ce que de 17 à 97 % molaire, et de préférence de 80 à 95 % molaire, des atomes de silicium présents dans la matrice (**IV**) sont liés à un atome de carbone.

18 - Matériau (**II**) selon la revendication 16 ou 17 caractérisé en ce que les groupements organiques liés aux atomes de silicium par liaison Si-C sont choisis parmi les groupes alkyle présentant notamment de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple, méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, ter-butyle, les groupes aryle, par exemple, le phényle et le groupe vinyle.

19 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 caractérisé en ce que son illumination, lorsque ce dernier est immergé dans une solution aqueuse, de préférence dans de l'eau ultrapure, n'entraîne aucune élimination des groupements organiques liés par liaison Si-C aux atomes de silicium, présents dans le revêtement.

20 - Matériau (**II**) selon la revendication 19 caractérisé en ce que l'illumination n'entraînant aucune élimination des groupements organiques liés par liaison Si-C aux atomes de silicium, présents dans le matériau (**II**), est réalisée à 365 nm et à 312 nm avec une intensité lumineuse respective de 10 mW/cm^2 et de 3 mW/cm^2, pendant 6 heures à 22°C.

21 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 caractérisé en ce que la matrice (**IV**) est poreuse, et présente, de préférence, une macroporosité.

22 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que la matrice (**IV**) est non poreuse.

23 - Matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 caractérisé que la matrice (**IV**) est conductrice, notamment du fait de la présence d'une céramique conductrice en oxyde d'étain ou oxyde d'étain modifié.

24 - Utilisation d'un matériau (**II**) selon la revendication 21, pour la dégradation photocatalytique de composés organiques, en particulier d'agents biologiques ou chimiques.

25 - Utilisation d'un matériau (**II**) selon la revendication 23, pour la production d'énergie par effet photovoltaïque.

26 - Procédé de préparation d'un matériau (**II**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 caractérisé en ce qu'il comprend les opérations successives suivantes :

- le mélange d'un sol précurseur de la matrice (**IV**), des nanoparticules semi-conductrices (**III**) et des nanoparticules anisotropes d'or (**I**),
- la mise en forme du mélange obtenu, conduisant à la formation de la matrice (**IV**), notamment sous la forme d'un revêtement, d'une poudre ou d'un objet massif.

27 - Procédé selon la revendication 26 caractérisé en ce que le sol précurseur de la matrice (**IV**) est un sol en solution aqueuse et/ou organique d'un organosilane hydrolysé, conduisant à une matrice (**IV**) comportant ou formée exclusivement d'un polysiloxane.

28 - Procédé selon la revendication 27 caractérisé en ce qu'il comprend les opérations successives suivantes :

a) disposer d'une suspension aqueuse et/ou organique de nanoparticules semi-conductrices (**III**) et de nanoparticules anisotropes d'or (**I**),
b) disposer d'un sol en solution aqueuse et/ou alcoolique d'un organosilane hydrolysé,
c) Mélanger la suspension et le sol.

29 - Procédé selon la revendication 27 ou 28 caractérisé en ce qu'il comprend une étape additionnelle après l'opération de mise en forme, consistant à réaliser une illumination du matériau obtenu, à au moins une longueur d'onde entraînant l'activation des nanoparticules semi-conductrices (**III**), de manière à éliminer au moins 3% des groupes organiques initialement présents dans le matériau et liés aux atomes de silicium par liaison Si-C, l'illumination étant, de préférence, réalisée, jusqu'à ne plus éliminer de groupes organiques liés aux atomes de silicium par liaison Si-C.

30 - Procédé selon la revendication 29 caractérisé en ce que l'illumination est réalisée en immergeant le matériau dans une solution aqueuse, de préférence dans de l'eau ultra pure et/ou l'illumination est réalisée en plaçant le matériau dans un milieu maintenu à une température appartenant à la

gamme 0 à 80°C, notamment à la gamme allant de 20 à 30°C et/ou l'illumination est réalisée sous UV A, B ou C, de préférence à au moins une longueur d'onde ou à une gamme de longueurs d'onde appartenant à l'intervalle allant de 200 à 400 nm, de préférence avec une intensité de 1 mW/cm^2 à 100 W/cm^2,et préférentiellement de 3 à 10 mW/cm^2, en particulier pendant une durée de 10 minutes à 48 heures, et préférentiellement pendant une durée de 5 à 27 heures.

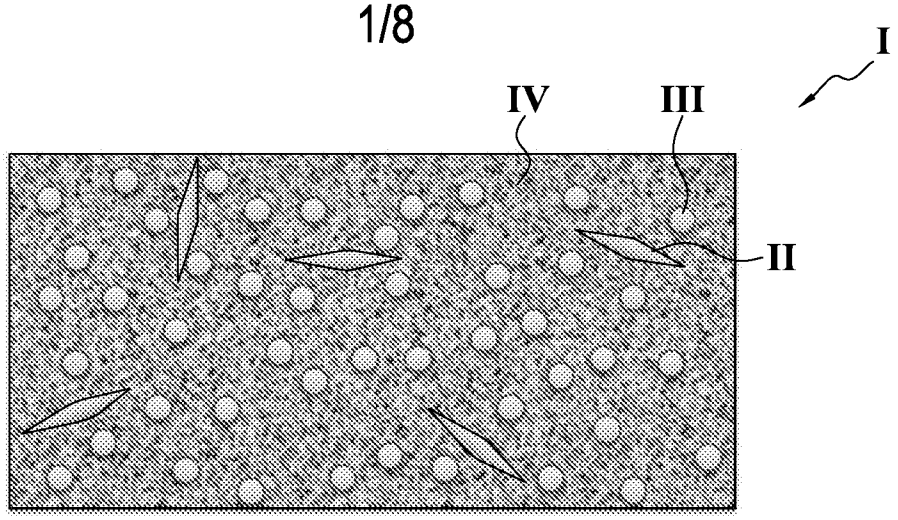


FIG.1

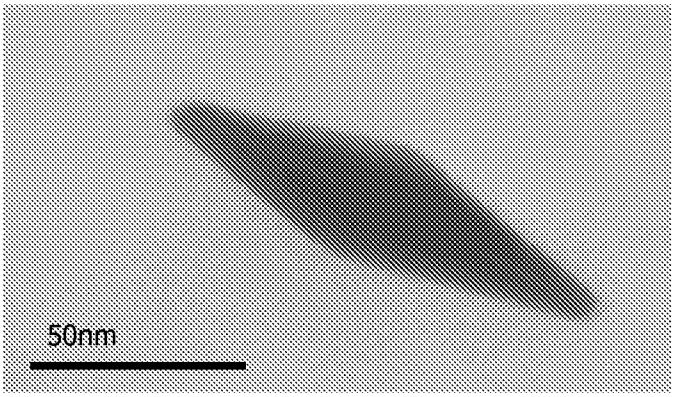


FIG.2A

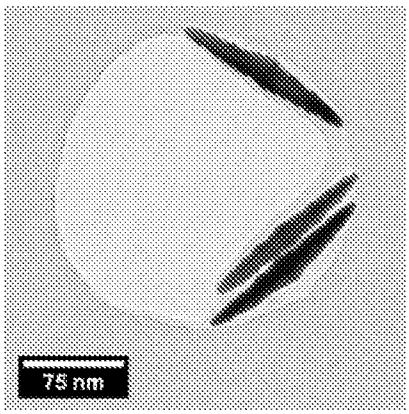


FIG.2B

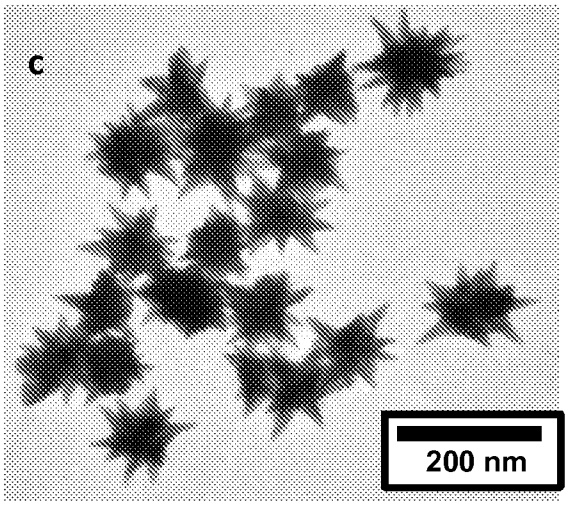


FIG.2C

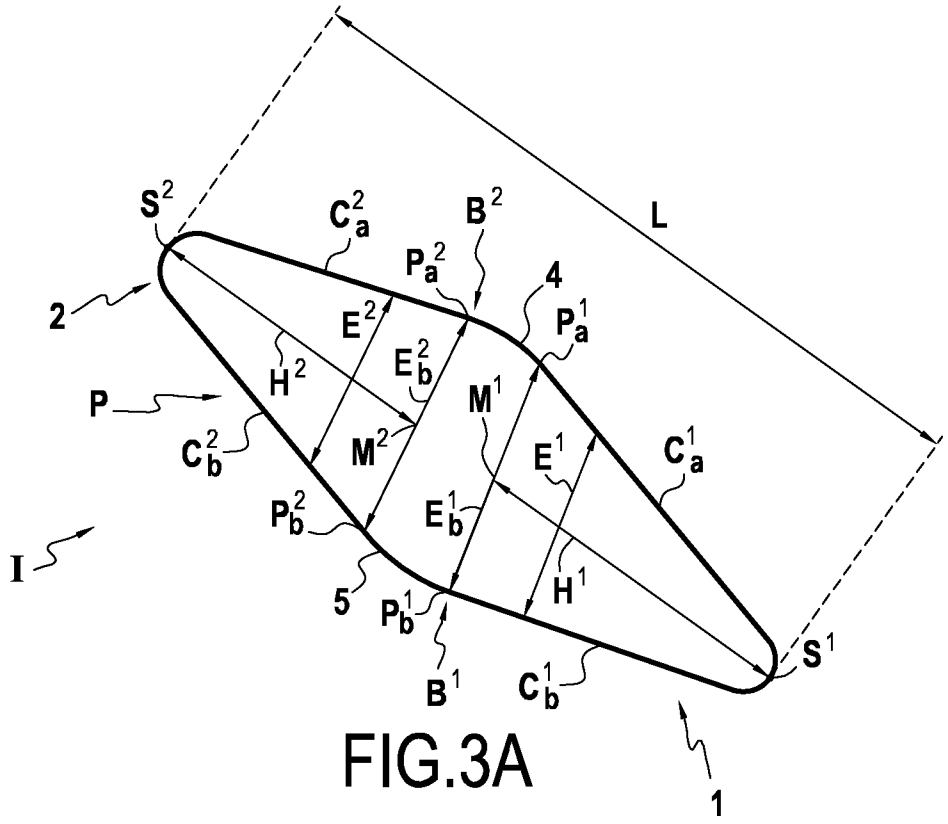

L
S2
Ca2
B2
Pa2
4
Pa1
2
E2
Eb2
H2
P
M1
Cb2
M2
E1
Ca1
Pb2
Eb1
I
H1
5
Pb1
S1
B1
Cb1
1

FIG.3A

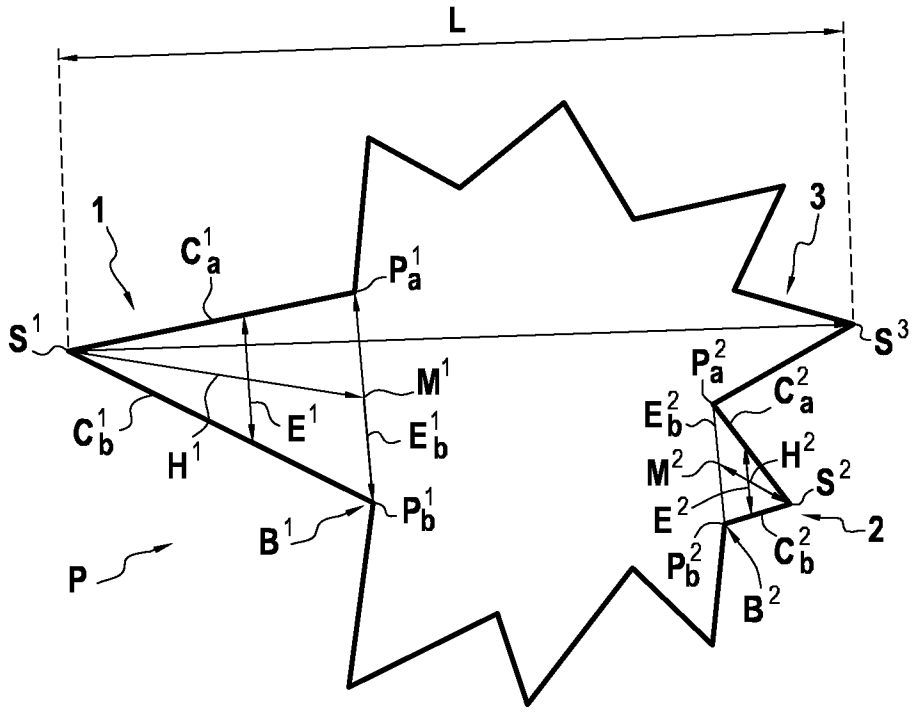

L
1
Ca1
Pa1
3
S1
S3
Pa2
M1
Ca2
Cb1
E1
Eb2
Eb1
H2
H1
M2
S2
E2
B1
Pb1
2
Cb2
Pb2
P
B2

FIG.3B

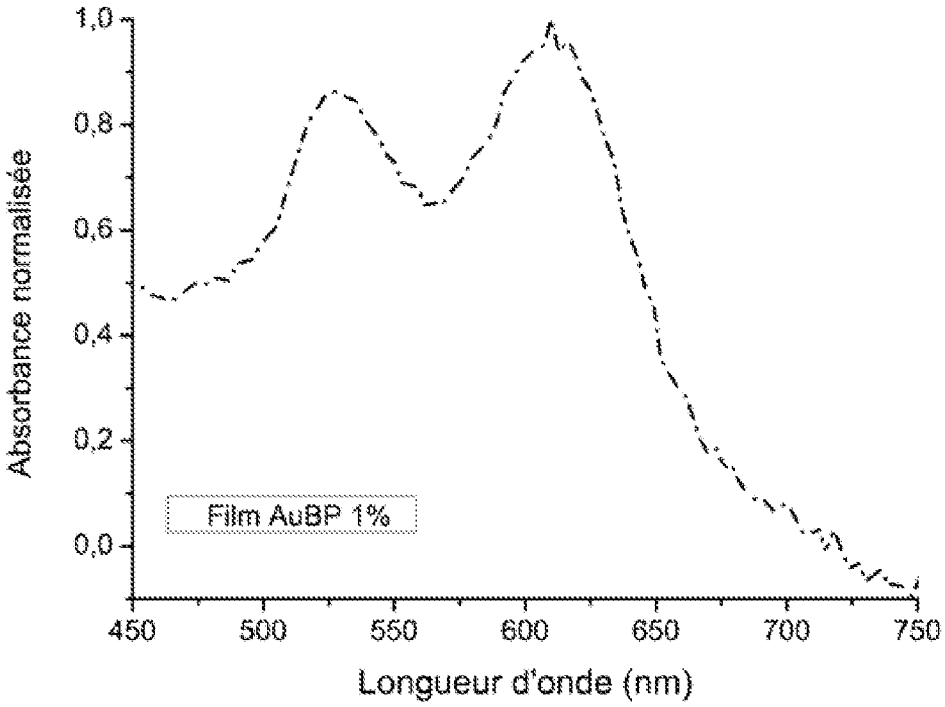


FIG.4

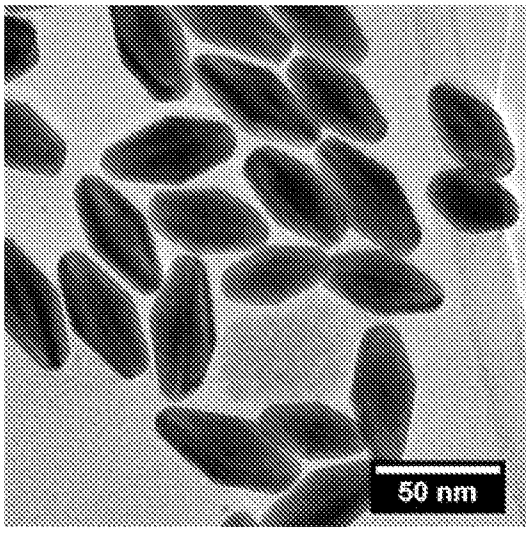


FIG.5A

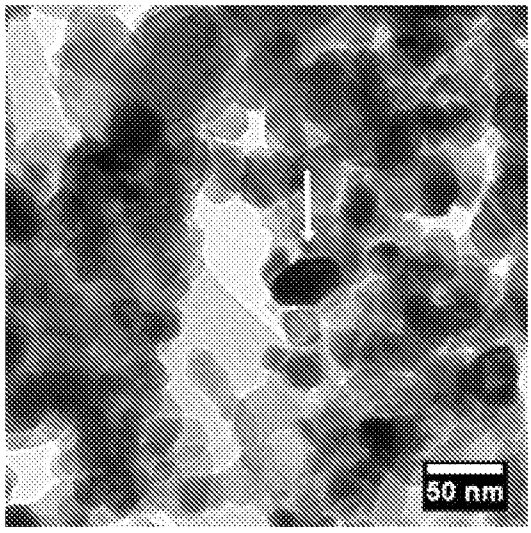


FIG.5B

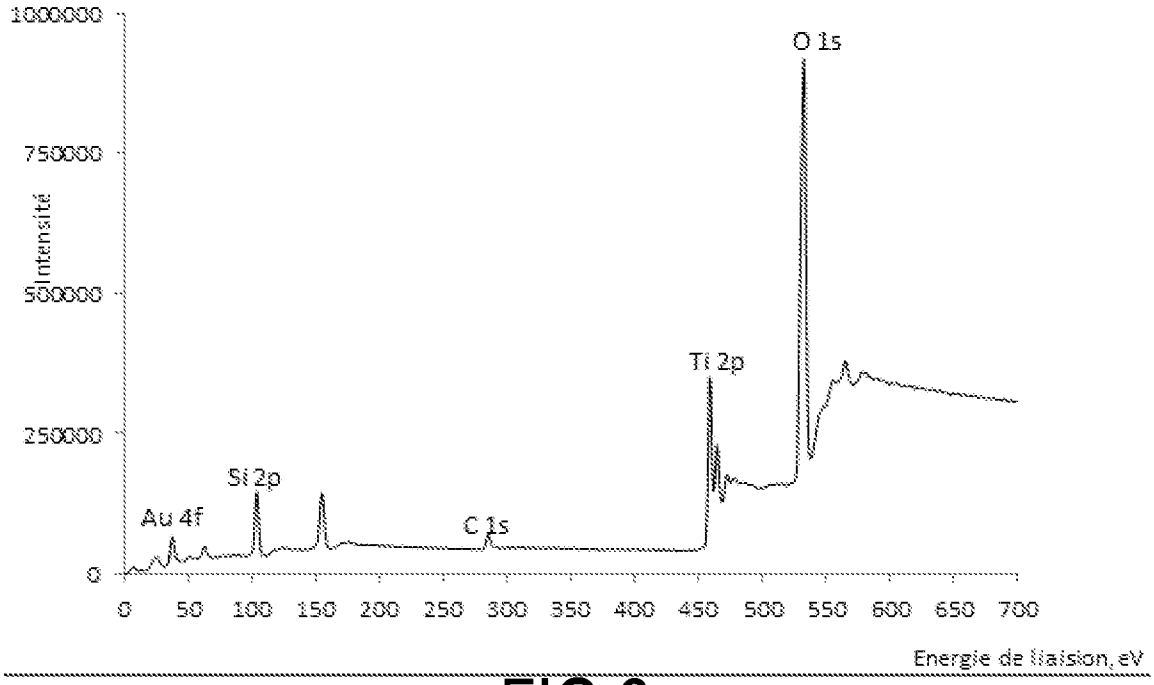


FIG.6

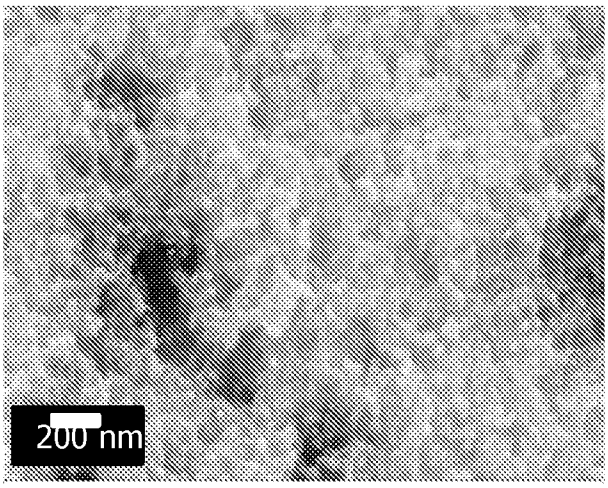


FIG.7A

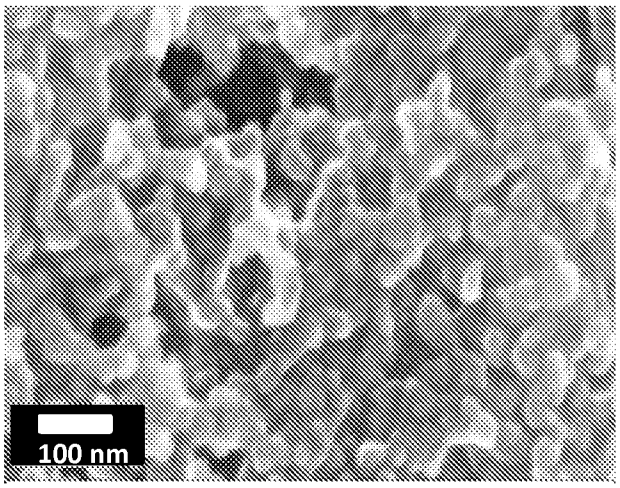


FIG.7B

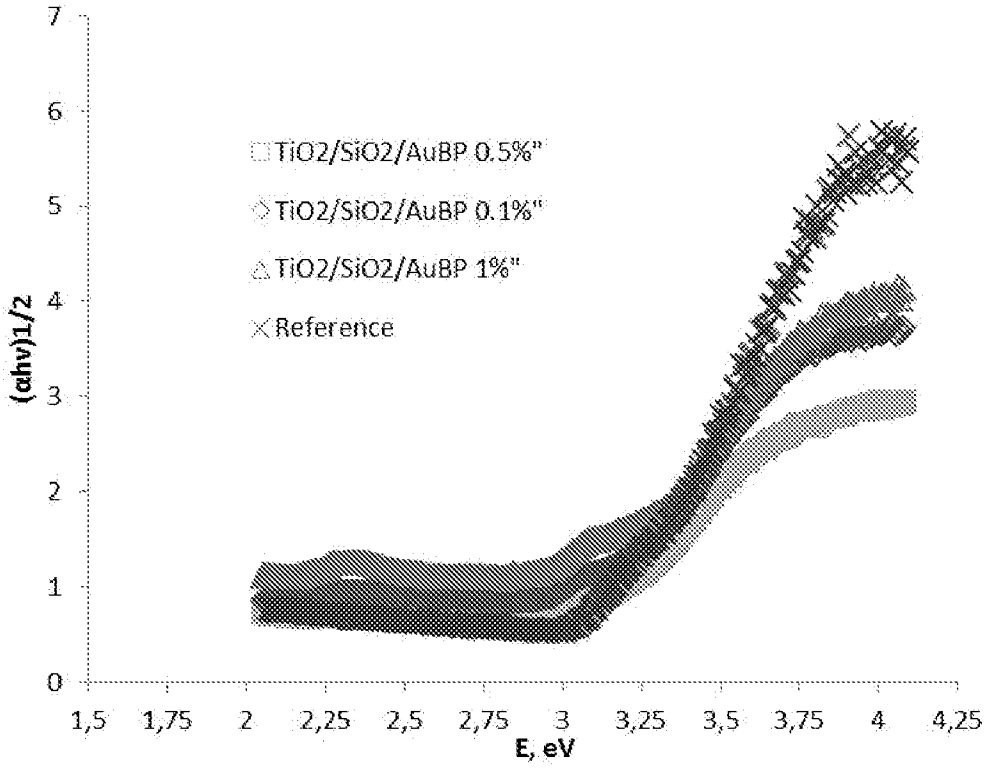

7
6
5
4
3
2
1
0
(αhv)1/2
TiO2/SiO2/AuBP 0.5%"
TiO2/SiO2/AuBP 0.1%"
TiO2/SiO2/AuBP 1%"
Reference
1,5
1,75
2
2,25
2,5
2,75
3
3,25
3,5
3,75
4
4,25
E, eV

FIG.8

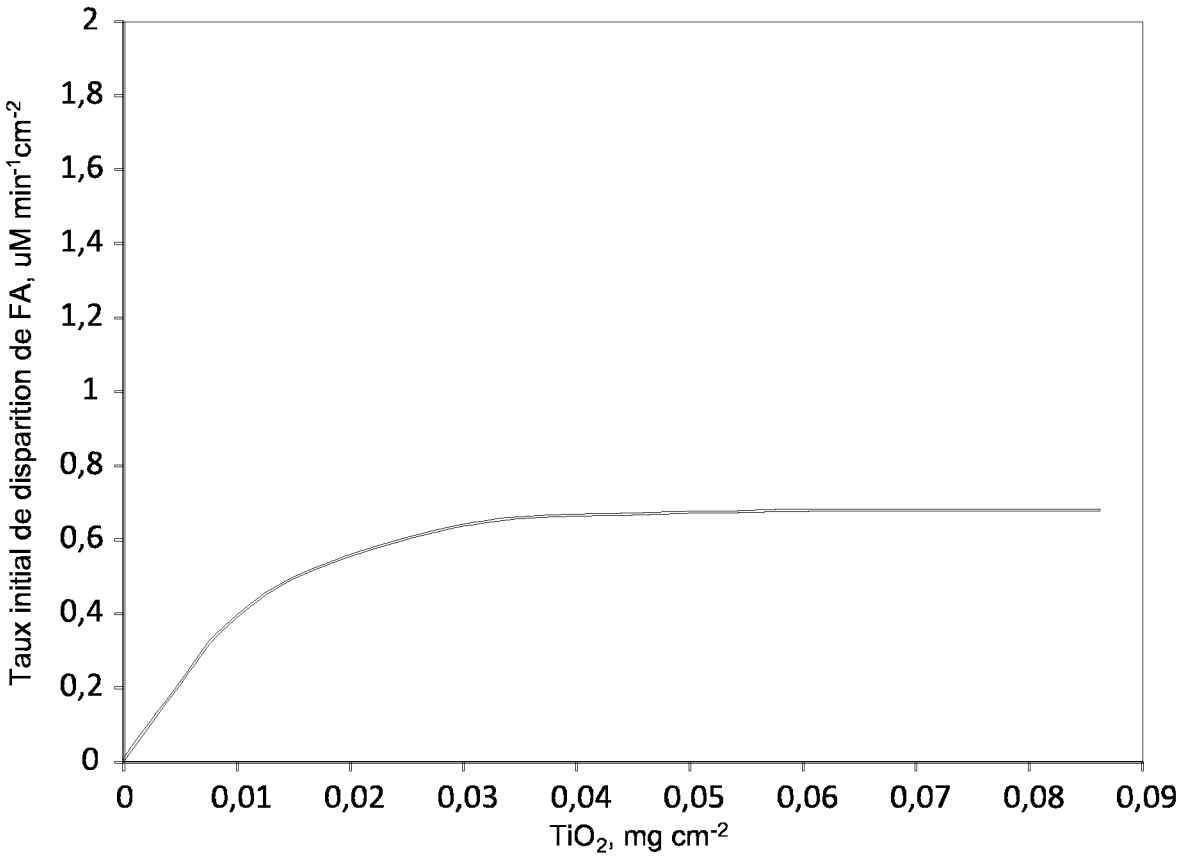

2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Taux initial de disparition de FA, uM min-1cm-2
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
TiO2, mg cm-2

FIG.9

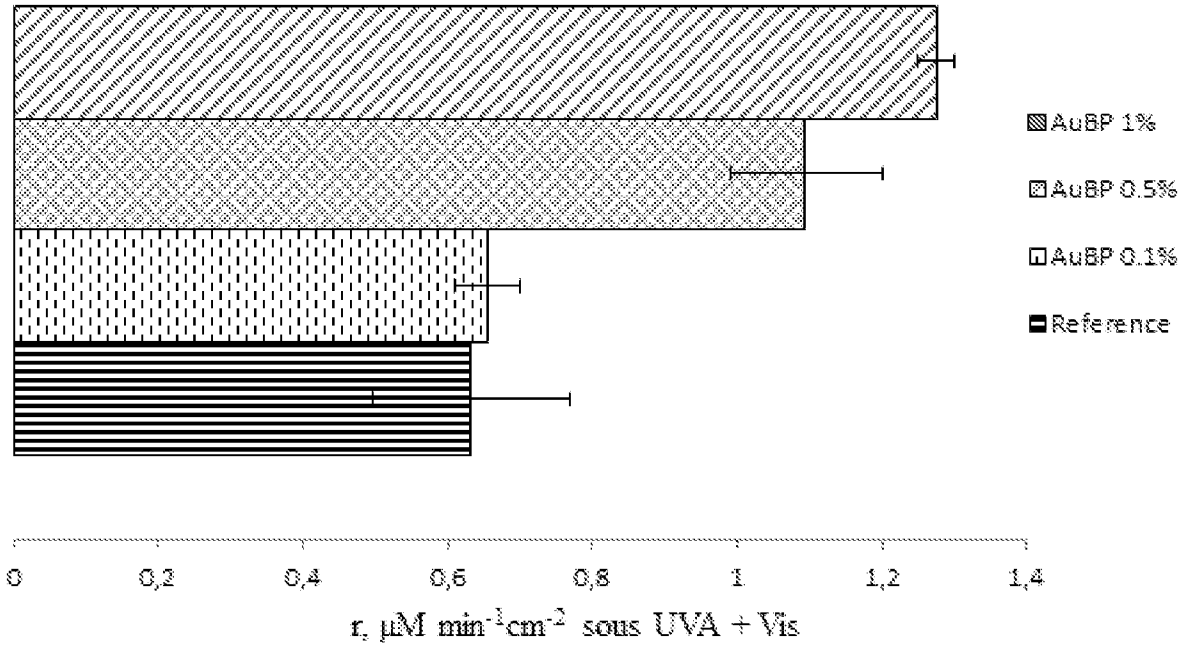

AuBP 1%
AuBP 0.5%
AuBP 0.1%
Reference
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
r, µM min-1cm-2 sous UVA + Vis

FIG.10

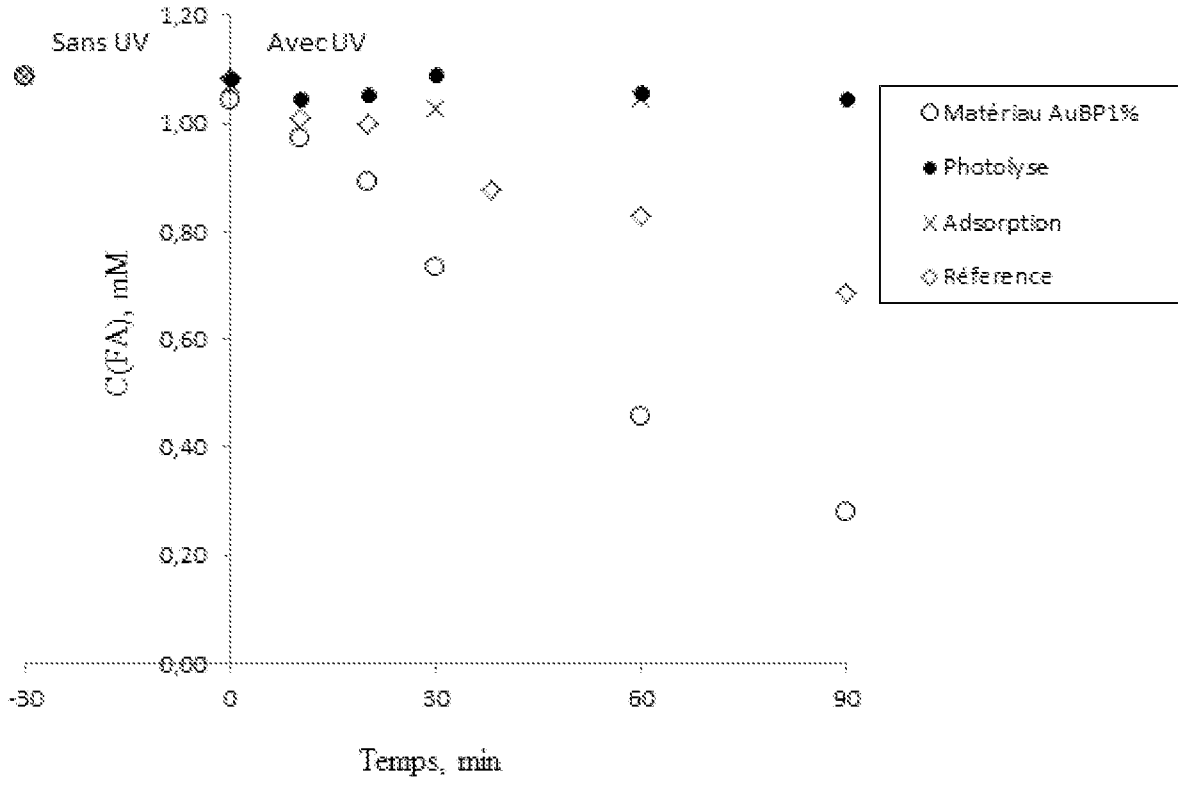

Sans UV
Avec UV
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
C(FA), mM
-30
0
30
60
90
Temps, min
Matériau AuBP1%
Photolyse
Adsorption
Référence

FIG.11

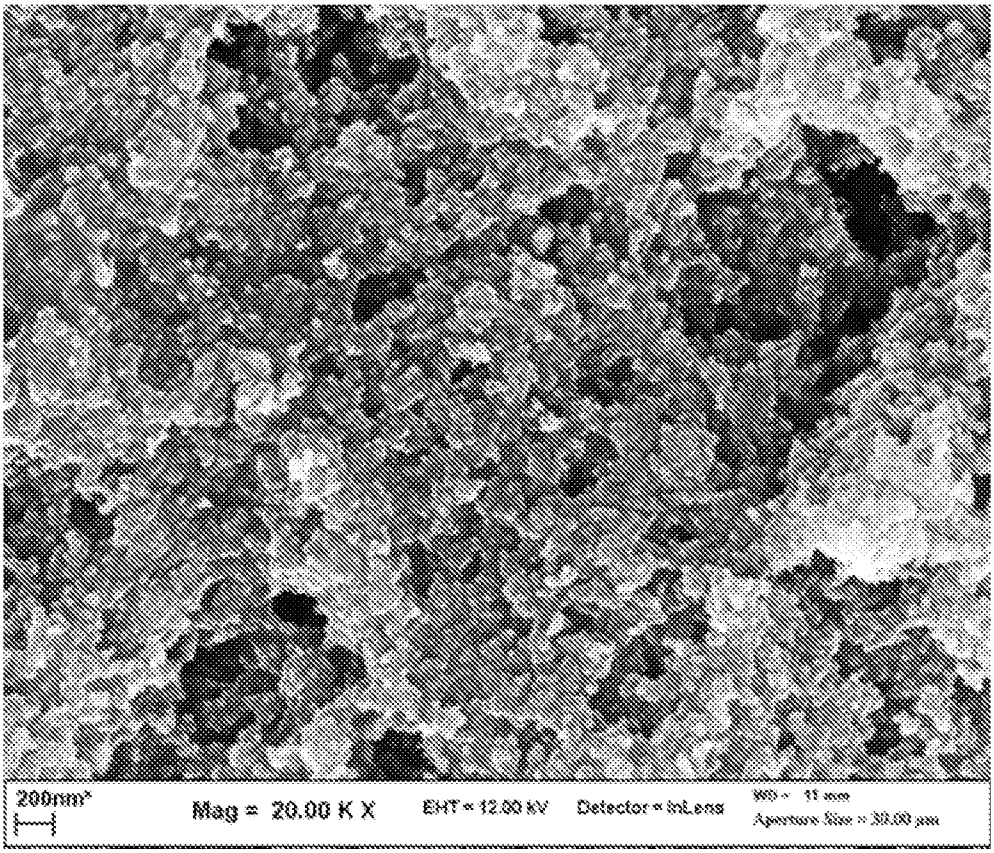


FIG.12

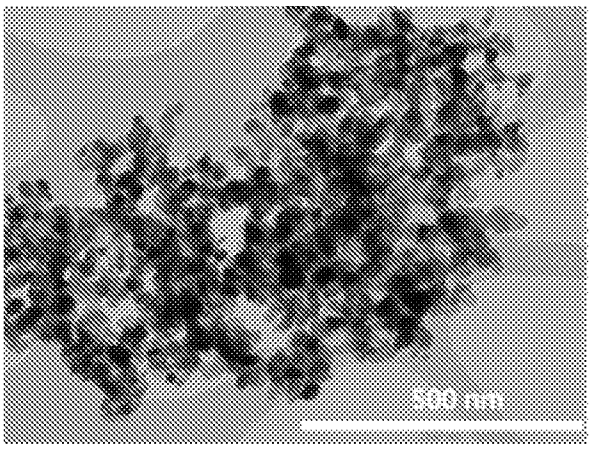


FIG.13A

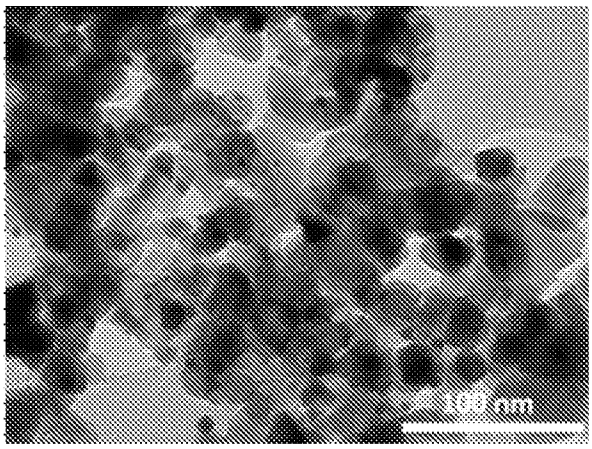


FIG.13B

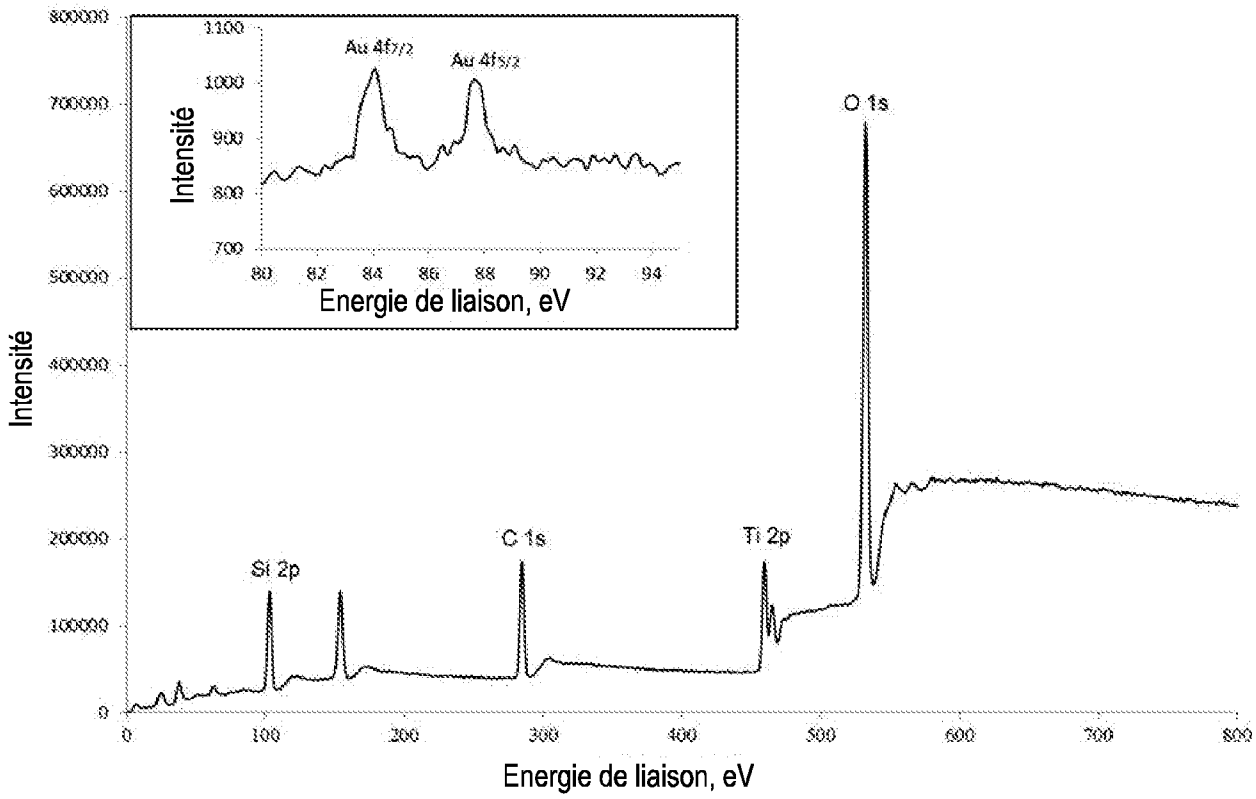

Intensité
Energie de liaison, eV
Au 4f7/2
Au 4f5/2
O 1s
Si 2p
C 1s
Ti 2p

FIG.14

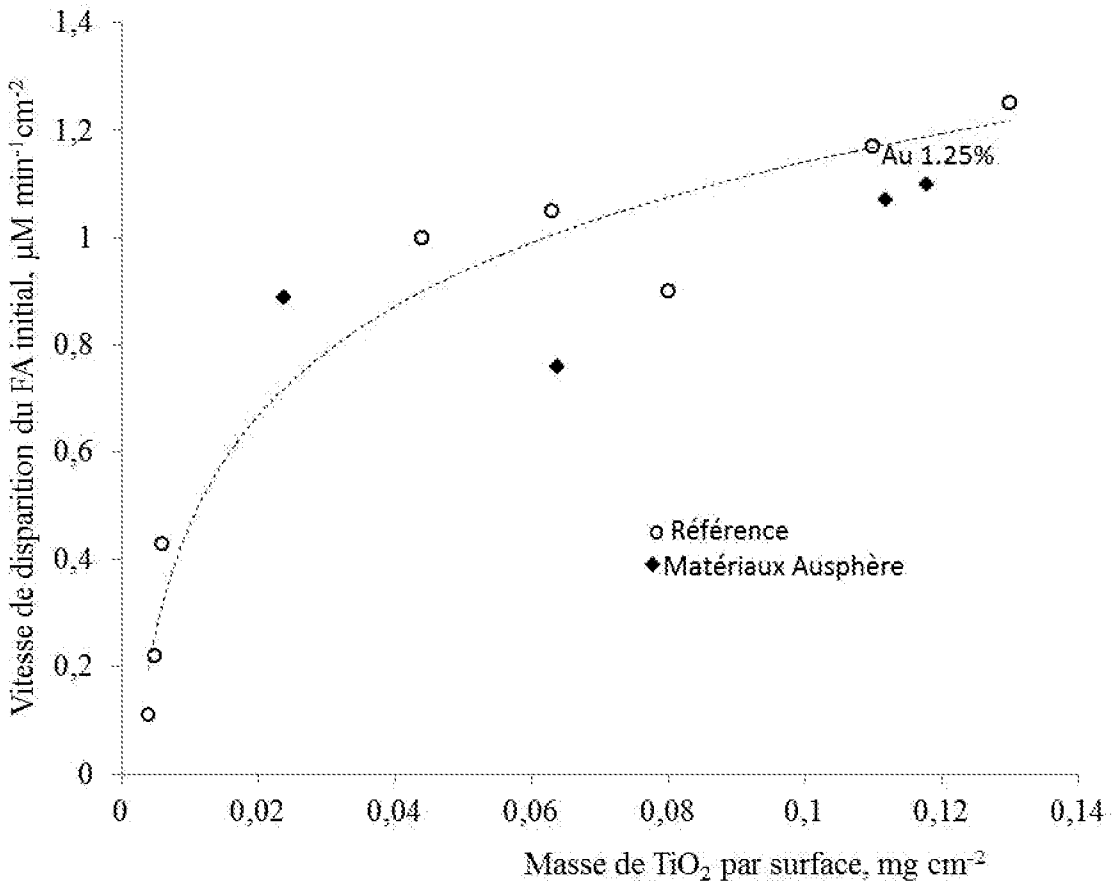

Vitesse de disparition du FA initial, µM min-1cm-2
Masse de TiO2 par surface, mg cm-2
Au 1.25%
Référence
Matériaux Ausphère

FIG.15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J23/52 B01J21/06 B01J35/00 B01J35/02 A61L9/20
B01J19/12 B82Y30/00 B82Y40/00 H01L31/0264 B01J23/68
B01J23/89 B01J27/04 B01J27/057

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J A61L B01D B82Y H01L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/318980 A1 (LOPEZ QUINTELA MANUEL ARTURO [ES] ET AL) 30 October 2014 (2014-10-30)	1-30
Y	the whole document paragraphs [0011] - [0013], [0039] - [0041], [0050] - [0059], [0063], [0086] - [0089], [0111], [112132] - [0135], [0145] - [0149] claims	1-30

Y	WEI WANG ET AL: "Facile synthesis of hollow urchin-like gold nanoparticles and their catalytic activity", GOLD BULLETIN, vol. 45, no. 2, 2 June 2012 (2012-06-02), pages 91-98, XP055280480, DOI: 10.1007/s13404-012-0052-y the whole document	1-30

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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
9 November 2016	21/11/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gosselin, Daniel

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KAUR RUPINDER ET AL: "Co-catalysis effect of different morphological facets of as prepared Ag nanostructures for the photocatalytic oxidation reaction by Ag-TiO2aqueous sl", MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 143, no. 1, 16 December 2013 (2013-12-16), pages 393-399, XP028742765, ISSN: 0254-0584, DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2013.09.018 the whole document -----	1-30
Y	WO 2009/118479 A2 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PASTEUR [FR]; KELLER-SPITZER VALERIE) 1 October 2009 (2009-10-01) page 4, line 1 - page 5, line 14 page 8, lines 8-17 page 10, line 10 - page 11, line 10 page 18, line 24 - page 19, line 7 page 20, lines 10-30 page 24, line 24 - page 26, line 4 -----	1-30
Y	WO 2015/049636 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV [NL]) 9 April 2015 (2015-04-09) the whole document paragraphs [0017], [0029], [0041] figure 7 -----	1-30
A	PABITRA DAS ET AL: "Local electron beam excitation and substrate effect on the plasmonic response of single gold nanostars", NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 24, no. 40, 12 September 2013 (2013-09-12), page 405704, XP020251414, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/24/40/405704 [retrieved on 2013-09-12] the whole document -----	1-30
T	CHOI SOON ET AL: "Finely tunable fabrication and catalytic activity of gold multipod nanoparticles", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 469, 18 February 2016 (2016-02-18), pages 269-276, XP029455471, ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/J.JCIS.2016.02.019 the whole document -----	

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2016/051899

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014318980 A1	30-10-2014	EP 2785456 A1	08-10-2014
		JP 2015506817 A	05-03-2015
		KR 20140107349 A	04-09-2014
		US 2014318980 A1	30-10-2014
		WO 2013079669 A1	06-06-2013
WO 2009118479 A2	01-10-2009	CA 2717811 A1	01-10-2009
		EP 2268860 A2	05-01-2011
		FR 2928379 A1	11-09-2009
		IL 207909 A	27-06-2013
		JP 5631747 B2	26-11-2014
		JP 2011517295 A	02-06-2011
		US 2011245576 A1	06-10-2011
		WO 2009118479 A2	01-10-2009
WO 2015049636 A1	09-04-2015	CN 105705240 A	22-06-2016
		EP 3052231 A1	10-08-2016
		US 2015090937 A1	02-04-2015
		WO 2015049636 A1	09-04-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2016/051899

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01J23/52 B01J21/06 B01J35/00 B01J35/02 A61L9/20
B01J19/12 B82Y30/00 B82Y40/00 H01L31/0264 B01J23/68
B01J23/89 B01J27/04 B01J27/057

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01J A61L B01D B82Y H01L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2014/318980 A1 (LOPEZ QUINTELA MANUEL ARTURO [ES] ET AL) 30 octobre 2014 (2014-10-30)	1-30
Y	le document en entier alinéas [0011] - [0013], [0039] - [0041], [0050] - [0059], [0063], [0086] - [0089], [0111], [112132] - [0135], [0145] - [0149] revendications -----	1-30
Y	WEI WANG ET AL: "Facile synthesis of hollow urchin-like gold nanoparticles and their catalytic activity", GOLD BULLETIN, vol. 45, no. 2, 2 juin 2012 (2012-06-02), pages 91-98, XP055280480, DOI: 10.1007/s13404-012-0052-y le document en entier ----- -/--	1-30

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

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

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 novembre 2016	21/11/2016

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	Gosselin, Daniel

2

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	KAUR RUPINDER ET AL: "Co-catalysis effect of different morphological facets of as prepared Ag nanostructures for the photocatalytic oxidation reaction by Ag-TiO2aqueous sl", MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 143, no. 1, 16 décembre 2013 (2013-12-16), pages 393-399, XP028742765, ISSN: 0254-0584, DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2013.09.018 le document en entier	1-30
Y	WO 2009/118479 A2 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PASTEUR [FR]; KELLER-SPITZER VALERIE) 1 octobre 2009 (2009-10-01) page 4, ligne 1 - page 5, ligne 14 page 8, lignes 8-17 page 10, ligne 10 - page 11, ligne 10 page 18, ligne 24 - page 19, ligne 7 page 20, lignes 10-30 page 24, ligne 24 - page 26, ligne 4	1-30
Y	WO 2015/049636 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV [NL]) 9 avril 2015 (2015-04-09) le document en entier alinéas [0017], [0029], [0041] figure 7	1-30
A	PABITRA DAS ET AL: "Local electron beam excitation and substrate effect on the plasmonic response of single gold nanostars", NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 24, no. 40, 12 septembre 2013 (2013-09-12), page 405704, XP020251414, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/24/40/405704 [extrait le 2013-09-12] le document en entier	1-30
T	CHOI SOON ET AL: "Finely tunable fabrication and catalytic activity of gold multipod nanoparticles", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 469, 18 février 2016 (2016-02-18), pages 269-276, XP029455471, ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/J.JCIS.2016.02.019 le document en entier	

2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2016/051899

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014318980 A1	30-10-2014	EP 2785456 A1	08-10-2014
		JP 2015506817 A	05-03-2015
		KR 20140107349 A	04-09-2014
		US 2014318980 A1	30-10-2014
		WO 2013079669 A1	06-06-2013
WO 2009118479 A2	01-10-2009	CA 2717811 A1	01-10-2009
		EP 2268860 A2	05-01-2011
		FR 2928379 A1	11-09-2009
		IL 207909 A	27-06-2013
		JP 5631747 B2	26-11-2014
		JP 2011517295 A	02-06-2011
		US 2011245576 A1	06-10-2011
		WO 2009118479 A2	01-10-2009
WO 2015049636 A1	09-04-2015	CN 105705240 A	22-06-2016
		EP 3052231 A1	10-08-2016
		US 2015090937 A1	02-04-2015
		WO 2015049636 A1	09-04-2015