



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2010/09/22
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/03/31
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/03/23
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2010/000634
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/036353
(30) Priorité/Priority: 2009/09/25 (FR0904588)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 35/00* (2006.01),
B01J 35/10 (2006.01), *B01J 37/00* (2006.01)

(71) Demandeurs/Applicants:
AIX-MARSEILLE UNIVERSITE, FR;
FALDES, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
ARNAUD D'AVITAYA, FRANCOIS, FR;
SAFAROV, VIATCHESLAV, FR;
ZALATAREVICH, NADZEYA ALEXANDROVNA, BY

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MATERIAU PHOTOCATALYTIQUE ULTRA-POREUX, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATIONS
(54) Title: ULTRA-POROUS PHOTOCATALYTIC MATERIAL, METHOD FOR THE MANUFACTURE AND THE USES
THEREOF

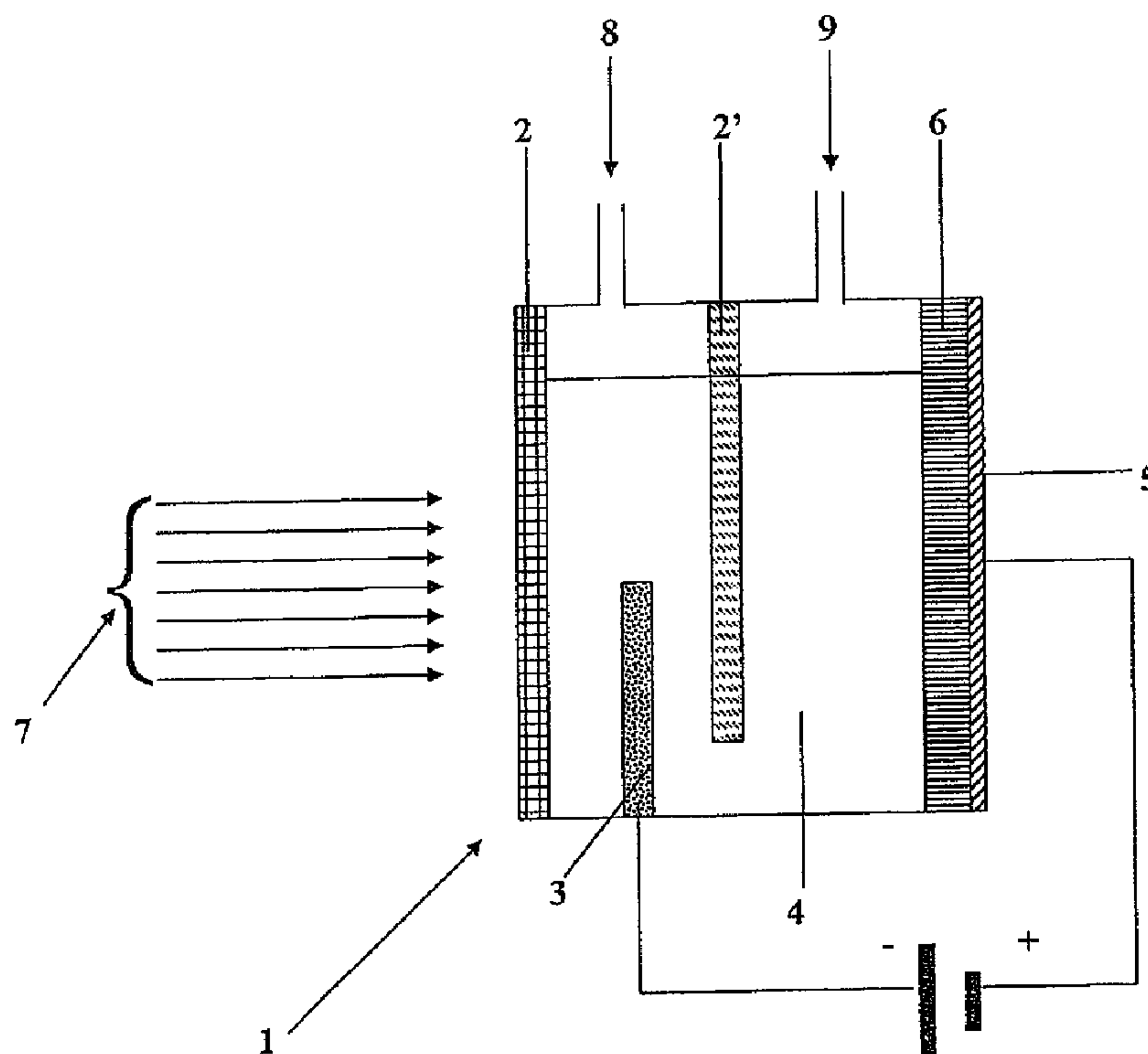


FIGURE 1

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne un procédé de fabrication de matériaux photocatalytiques ultra-poreux, les matériaux photocatalytiques ultra-poreux obtenus selon un tel procédé, ainsi que leurs utilisations pour produire de l'hydrogène, traiter les

(57) **Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

eaux usées et polluées, traiter l'air pollué, ou encore leur utilisation comme membranes catalytiques dans des piles à combustible. Enfin, un dernier objet de l'invention concerne des articles choisis parmi les dispositifs de production d'hydrogène, les vitres autonettoyantes et les murs anti-pollution.

(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
31 mars 2011 (31.03.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/036353 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

FALDES [—/FR]; 150 avenue Célestin Coq, F-13970 Rousset (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/000634

(22) Date de dépôt international :
22 septembre 2010 (22.09.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0904588 25 septembre 2009 (25.09.2009) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016
Paris (FR). UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE
(AIX-MARSEILLE II) [FR/FR]; Jardin du Pharo, 58,
boulevard Charles Livon, F-13007 Marseille (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ARNAUD
D'AVITAYA, François [FR/FR]; Fontclair n°5, 37, bd
des Océans, F-13009 Marseille (FR). SAFAROV,
Viatcheslav [FR/FR]; 64, rue de la Cosarde, F-94240
L'Hay les Roses (FR). ZALATAREVICH, Nadzeya
Alexandrovna [BY/BY]; Lesya Ukrainka, Bâtiment 6/1,
Appartement 119, Minsk, 220020 (BY).

(74) Mandataires : NOËL, Chantal et al.; Cabinet Ores, 36,
rue de St Pétersbourg, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ULTRA-POROUS PHOTOCATALYTIC MATERIAL, METHOD FOR THE MANUFACTURE AND THE USES THEREOF

(54) Titre : MATERIAU PHOTOCATALYTIQUE ULTRA-POREUX, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATIONS

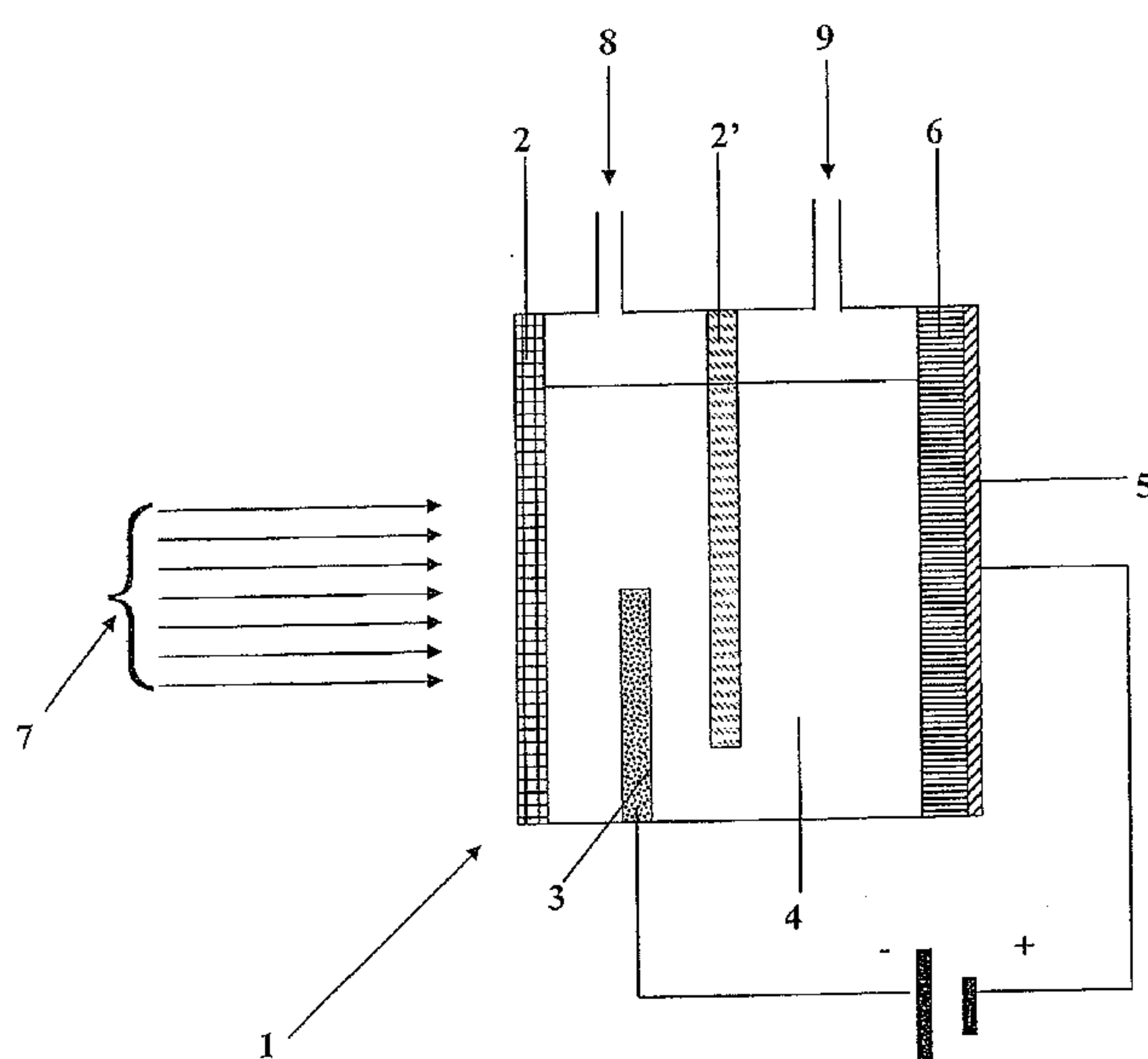


FIGURE 1

(57) Abstract : The present invention relates to a method for manufacturing ultra-porous photocatalytic materials, to the ultra-porous photocatalytic materials obtained by such a method, as well as to the uses thereof for producing hydrogen, treating wastewater and polluted water, treating polluted air, or furthermore to the use of same as catalytic membranes in fuel cells. Finally, a last aim of the invention relates to articles chosen among hydrogen production devices, self-cleaning glass panes and antipollution walls.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication de matériaux photocatalytiques ultra-poreux, les matériaux photocatalytiques ultra-poreux obtenus selon un tel procédé, ainsi que leurs utilisations pour produire de l'hydrogène, traiter les eaux usées et polluées, traiter l'air pollué, ou encore leur utilisation comme membranes catalytiques dans des piles à combustible. Enfin, un dernier objet de l'invention concerne des articles choisis parmi les dispositifs de production d'hydrogène, les vitres autonettoyantes et les murs anti-pollution.

WO 2011/036353 A1



NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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))

MATERIAU PHOTOCATALYTIQUE ULTRA-POREUX, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATIONS

La présente invention concerne un procédé de fabrication de matériaux photocatalytiques ultra-poreux, les matériaux photocatalytiques ultra-poreux obtenus
5 selon un tel procédé, ainsi que leurs utilisations pour produire de l'hydrogène, traiter les eaux usées et polluées, traiter l'air pollué, ou encore leur utilisation comme membranes catalytiques dans des piles à combustible. Enfin, un dernier objet de l'invention concerne des articles choisis parmi les dispositifs de production d'hydrogène, les vitres autonettoyantes et les murs anti-pollution.

10 La photocatalyse est un processus électronique naturel induit par l'absorption d'un rayonnement UV ou visible à la surface d'une substance, appelée photocatalyseur. En utilisant l'énergie lumineuse, les photocatalyseurs engendrent la formation de radicaux libres capables de décomposer par oxydo-réduction certaines substances organiques ou inorganiques présentes dans le milieu dans lequel ils sont
15 plongés. Ainsi, le principal intérêt de la photocatalyse réside dans le fait que l'énergie nécessaire pour les réactions d'oxydo-réduction est fournie par absorption directe de la lumière, plutôt que par chauffage thermique.

Les photocatalyseurs utilisés sont des matériaux semi-conducteurs ayant une bande interdite (gap optique), typiquement comprise entre 3 et 4 eV, correspondant à
20 une irradiation lumineuse dans la région spectrale du proche UV. L'absorption de photons d'énergie supérieure au gap optique conduit à la formation de paires électrons-trous au sein du semi-conducteur, ces porteurs de charges pouvant ensuite soit se recombiner suivant divers mécanismes, soit diffuser à la surface du semi-conducteur.

25 Ainsi, la réaction photocatalytique qui se produit à la surface d'un matériau semi-conducteur comprend plusieurs étapes :

- l'adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur,
- la formation de paires électrons-trous par absorption de photons issus de l'irradiation UV,
- 30 - la séparation des paires électrons-trous et leur migration à la surface du photocatalyseur,
- des réactions d'oxydation et de réduction des électrons et des trous avec d'autres espèces adsorbées, tels que des polluants, des pollens, des bactéries ou

des virus, conduisant à la dégradation de ces espèces, et

- la désorption des produits de réaction.

La vitesse à laquelle les réactions de photocatalyse ont lieu dépend de l'intensité lumineuse, de la quantité de photocatalyseur (nombre et temps de vie des porteurs de charges) et de la durée du contact entre le semi-conducteur et les matières
5 présentes dans le milieu dans lequel ils sont plongés.

Les photocatalyseurs les plus couramment utilisés sont des semi-conducteurs à large gap à base d'oxydes ou de soufre, tels que TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , le photocatalyseur le plus utilisé étant le dioxyde de titane (TiO_2) du fait de sa
10 stabilité thermodynamique, de son absence de toxicité et de son faible coût.

Ainsi, l'oxygène actif provenant de la réaction photocatalytique est capable de décomposer et détruire :

- les composés organiques volatils (COV),
- les gaz NO_x s'échappant des véhicules et usines,
- 15 - les bactéries, virus, microbes,
- les moisissures, algues, champignons,
- les allergènes, tels que les pollens et acariens,
- les odeurs humaines, animales et chimiques.

La photocatalyse est ainsi utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de
20 l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien. La photocatalyse peut également trouver des applications dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

Dans l'industrie, le principe de la photocatalyse est également employé pour l'utilisation de verre autonettoyant, cette application étant associée à une seconde
25 propriété du semi-conducteur irradié : la superhydrophilie. De part son revêtement microscopique spécial, un verre autonettoyant a la capacité de dégrader les salissures organiques et donc de rester propre plus longtemps qu'un verre ordinaire. Le procédé de fabrication des verres autonettoyants comprend une étape d'application, sur sa face extérieure, d'une couche photocatalytique spéciale à base de dioxyde de titane (TiO_2).
30 La fonction autonettoyante de ces verres repose sur la conjugaison de deux propriétés des couches microscopiques déposées : la photocatalyse et la superhydrophilie. En effet, les propriétés hydrophiles de ce verre font que l'eau tombant sur la plaque de verre, lave le verre, au lieu de le laisser sale comme un verre ordinaire. Au lieu de

tomber en gouttes sur le verre, l'eau forme progressivement un film qui, par gravité, finit par glisser le long du verre en le lavant. Ainsi, les verres autonettoyants permettent une réduction des coûts de nettoyage, mais aussi des impacts environnementaux car ils nécessitent une utilisation moindre de produits détergents.

5 Les matériaux photocatalytiques actuels sont principalement fabriqués selon des procédés sol-gel coûteux nécessitant l'utilisation de précurseurs (Srivastava *et al.*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 25, pp. 495-503, 2000).

Des photocatalyseurs de haute porosité ont été préparés à partir de matériaux composites constitués de titane et d'aluminium, le matériau composite déposé étant
10 soumis à une anodisation électrochimique, l'oxyde d'aluminium formé étant ensuite éliminé par attaque d'une solution d'acide fort H_3PO_4 (5%) et CrO_3 (2%) à une température de 80°C, l'utilisation de bains d'acides concentrés étant très délicats à manipuler (Phys. Stat. Sol., No. 12, 3690-3693 (2008)). D'autre part, les températures de dépôt et de recuit thermique mises en œuvre dans ce procédé ne permettent pas
15 d'atteindre une activité photocatalytique suffisante.

Un autre inconvénient des méthodes connues de l'état de l'art résulte de la faible porosité et de la faible surface spécifique des photocatalyseurs obtenus, ces derniers présentant de fait une efficacité insuffisante, les rendements photocatalytiques de ces matériaux étant compris entre 0,5 et 3%.

20 Ainsi, le problème technique restant à résoudre par rapport à cet état de l'art consiste en la mise au point d'un photocatalyseur ayant une activité photocatalytique améliorée, une excellente adhésion au substrat et pouvant être appliqué en couches épaisses. Ce photocatalyseur doit également pouvoir être mis en œuvre selon des procédés simples, économiques et présentant une bonne faisabilité industrielle.

25 Les matériaux photocatalytiques ultra-poreux de l'invention proposent de remédier à tous ces inconvénients, en répondant aux besoins et exigences suivantes :

- une excellente activité photocatalytique, les réactions qu'ils catalysent présentant des rendements pouvant être jusqu'à 10 fois supérieurs à ceux obtenus avec des photocatalyseurs classiques,
- 30 - une très bonne adhésion aux substrats sur lesquels ils sont appliqués, du fait de l'absence de contraintes mécaniques à l'interface substrat/métal réfractaire,
- l'absence de telles contraintes mécaniques permettant également l'application de couches très épaisses pouvant aller jusqu'à 100 μm d'épaisseur,

- une fabrication simplifiée et peu coûteuse, et
- une faisabilité industrielle (production à grande échelle) satisfaisante.

Afin d'assurer une activité photocatalytique optimale, les matériaux photocatalytiques de l'invention doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- 5
- une très grande porosité, nécessaire pour obtenir une surface spécifique élevée,
 - des pores ayant des parois de faible épaisseur, de manière à ce que tous les porteurs de charges générés puissent atteindre, avant de se recombinaer, la zone de déplétion où ils seront séparés,
 - une épaisseur suffisamment importante pour que tous les photons ayant une
- 10 énergie supérieure au gap du semi-conducteur soient complètement absorbés.

Ainsi, le premier objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un matériau photocatalytique ultra-poreux mettant en œuvre un matériau composite constitué d'au moins un métal réfractaire et d'au moins un métal d'apport non réfractaire.

- 15
- Le matériau photocatalytique ultra-poreux obtenu selon le procédé de l'invention, présentant des pores dont les parois ont une très faible épaisseur, constitue également un objet de la présente invention.

Des objets supplémentaires concernent les diverses utilisations du matériau photocatalytiques ultra-poreux de l'invention.

- 20
- Enfin, des articles constitués de matériaux photocatalytiques ultra-poreux tels que ceux de l'invention font également partis de l'invention.

Le premier objet de la présente invention est un procédé de fabrication d'un matériau photocatalytique ultra-poreux comprenant :

- une étape de dépôt sur un substrat, à une température comprise entre 50
- 25 et 250°C, et de préférence comprise entre 50 et 150°C, et encore plus préférentiellement entre 80 et 120°C, d'un matériau composite constitué d'au moins un métal réfractaire et d'au moins un métal d'apport non réfractaire,- une étape ultérieure d'élimination du métal d'apport non réfractaire,

ledit procédé comprenant également une étape finale de recuit thermique à une

30 température supérieure ou égale à 600°C, et de préférence supérieure ou égale à 650°C, ainsi qu'une étape d'oxydation pouvant être réalisée soit avant, soit après, l'étape d'élimination du métal d'apport non réfractaire, soit simultanément à l'étape finale de recuit thermique.

La durée de l'étape finale de recuit thermique peut être comprise entre 5 et 30 minutes, et de préférence entre 10 et 15 minutes.

Au sens de la présente invention, on entend par métal réfractaire un métal dont l'oxyde est un semi-conducteur, et par métal d'apport non réfractaire un métal dont l'oxyde est un isolant. Plus précisément, l'oxyde de métal réfractaire est un oxyde pour lequel la séparation entre la bande de valence et la bande de conduction (ou bande interdite, aussi appelée gap optique) est supérieure à 2,5 eV, les deux conditions suivantes devant être remplies :

- le haut de la bande de valence est à une énergie inférieure au niveau HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) de la molécule à dissocier, et
- le bas de la bande de conduction est à une énergie supérieure au niveau LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de la molécule à dissocier.

L'oxydation peut être une étape d'oxydation thermique, chimique ou électrochimique.

L'élimination du métal d'apport non réfractaire est réalisée par attaque chimique sélective, de manière à ne pas altérer le métal réfractaire. Cette étape consiste à mettre en contact le substrat recouvert du matériau composite avec une solution acide ou basique, de préférence choisie parmi les solutions d'acide phosphorique (H_3PO_4), de carbonate de sodium (NaCO_3), de potasse (KOH), et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Lorsque l'étape d'oxydation est réalisée après l'élimination du métal d'apport non réfractaire, on préférera utiliser :

- pour éliminer un métal d'apport non réfractaire à base d'aluminium : une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) ou de potasse (KOH),
- pour éliminer un métal d'apport non réfractaire à base de silicium : une solution de potasse (KOH) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH).

La durée de l'étape d'élimination par attaque chimique sélective dépendra de l'épaisseur du matériau composite à attaquer. Pour des couches ayant une épaisseur comprise entre 2 et 5 μm , la durée de l'étape d'élimination sera de préférence inférieure à 2 minutes.

L'étape d'élimination par attaque chimique sélective est considérée achevée une fois que le métal d'apport non réfractaire n'est plus présent qu'à l'état de traces dans le matériau composite, c'est-à-dire à un taux en poids inférieur à 1%. On observe alors une modification de l'aspect de surface du matériau composite (changement de

couleur du matériau).

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de l'invention peut comprendre les étapes suivantes :

- (i) un dépôt sur un substrat, à une température comprise entre 50 et 250°C, d'un matériau composite constitué d'au moins un métal réfractaire et d'au moins un métal d'apport non réfractaire,
- (ii) une oxydation du matériau composite, conduisant à la formation d'un mélange de grains d'oxydes de métal réfractaire et d'oxydes de métal d'apport non réfractaire,
- (iii) une élimination par attaque chimique sélective de l'oxyde de métal d'apport non réfractaire obtenu lors de l'étape (ii),
- (iv) un recuit thermique à une température supérieure ou égale à 600°C, et de préférence supérieure ou égale à 650°C, cette étape de recuit permettant de recristalliser les oxydes de métal réfractaire.

Dans ce mode de réalisation particulier, l'étape d'oxydation (ii) est de préférence une étape d'oxydation électrochimique.

L'étape d'oxydation électrochimique consiste en une anodisation électrochimique du matériau composite, ledit matériau étant tout d'abord plongé dans une solution aqueuse d'acide à une concentration comprise entre 0,1 et 3 mol.L⁻¹, et de préférence à une concentration comprise entre 0,1 et 2 mol.L⁻¹. La solution aqueuse d'acide utilisée peut être une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄), ou une solution d'acide oxalique (HOOC-COOH), ou une solution d'acide phosphorique (H₃PO₄), la solution d'acide phosphorique (H₃PO₄) étant la plus préférée. Une densité de courant comprise entre 1 et 15 mA.cm⁻², et de préférence comprise entre 1 et 10 mA.cm⁻², est ensuite appliquée sur le matériau jusqu'à atteindre un potentiel compris entre 70 et 250 V (la valeur du potentiel dépendra de la concentration de la solution aqueuse d'acide). La densité de courant est alors maintenue pendant une durée comprise entre 1 et 60 minutes, en fonction de l'épaisseur d'oxyde désirée. L'étape d'oxydation électrochimique peut avantageusement être réalisée à une température comprise entre 40 et 70°C.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de l'invention peut comprendre les étapes suivantes :

- (i') un dépôt sur un substrat, à une température comprise entre 50 et 250°C,

d'un matériau composite constitué d'au moins un métal réfractaire et d'au moins un métal d'apport non réfractaire,

(ii') une élimination par attaque chimique sélective du métal d'apport non réfractaire obtenu lors de l'étape (i'),

5 (iii') un traitement chimique oxydant ou un traitement thermique sous atmosphère oxydante,

(iv') un recuit thermique à une température supérieure ou égale à 600°C, et de préférence supérieure ou égale à 650°C, cette étape de recuit permettant de recristalliser les oxydes de métal réfractaire.

10 Dans ce mode de réalisation particulier, l'étape (iii') de traitement chimique oxydant ou de traitement thermique sous atmosphère oxydante peut être :

- soit une étape d'oxydation chimique, de préférence réalisée dans un bain oxydant à base d'H₂SO₄/H₂O₂ ou d'HCl/H₂O₂,

15 - soit une étape d'oxydation thermique, de préférence conduite à une température comprise entre 400 et 500°C, la température de l'étape (iii') devant être inférieure à la température de l'étape (iv') de recuit thermique. L'atmosphère oxydante peut être créée par introduction d'oxygène moléculaire O₂ à une pression comprise entre 100 mbar et 1 bar. La durée de l'étape (iii') est avantageusement comprise entre 10 et 60 minutes, et de préférence entre 10 et 30 minutes.

20 Selon encore un autre mode de réalisation, le procédé de l'invention peut comprendre les étapes suivantes :

(i'') un dépôt sur un substrat, à une température comprise entre 50 et 250°C, d'un matériau composite constitué d'au moins un métal réfractaire et d'au moins un métal d'apport non réfractaire,

25 (ii'') une élimination par attaque chimique sélective du métal d'apport non réfractaire obtenu lors de l'étape (i'),

(iv'') un recuit thermique sous atmosphère oxydante, de préférence sous pression atmosphérique, à une température supérieure ou égale à 600°C, et de préférence supérieure ou égale à 650°C, cette étape de recuit permettant de
30 recristalliser les oxydes de métal réfractaire.

Dans ce mode de réalisation particulier, l'atmosphère oxydante de l'étape (iv'') peut être créée par introduction d'oxygène moléculaire O₂ à pression atmosphérique. La durée de l'étape (iv'') est avantageusement comprise entre 10 et 60

minutes, et de préférence entre 15 et 30 minutes.

Le matériau composite mis en œuvre lors de l'étape de dépôt peut comprendre un métal réfractaire choisi parmi le titane, le tungstène, le niobium, le molybdène, et leurs mélanges, et un métal d'apport non réfractaire choisi parmi l'aluminium, le silicium, et leur mélange, le métal d'apport non réfractaire pouvant éventuellement être mélangé à du chrome, du tantale, du vanadium ou du rhénium. Les mélanges de métaux réfractaires peuvent comprendre les couples de métaux suivants : titane/tungstène, titane/niobium et tungstène/niobium. De préférence, le matériau composite de l'invention est constitué d'un métal réfractaire choisi parmi le titane ou le mélange titane/tungstène, et d'aluminium comme métal d'apport non réfractaire.

Le pourcentage atomique de métal réfractaire dans le matériau composite peut être compris entre 20 et 70%, et de préférence entre 40 et 60%. Si ce pourcentage est trop faible, on obtient un film poreux présentant de faibles performances mécaniques, et s'il est trop élevé, la structure poreuse du matériau ne se forme pas (le métal d'apport non réfractaire ne se grave pas dans le matériau). Il est à noter que plus la proportion en métal d'apport dans le matériau composite est élevée, plus la porosité finale du matériau photocatalytique sera importante. Ainsi, c'est la proportion du métal d'apport non réfractaire qui définit la morphologie finale du photocatalyseur.

Le substrat sur lequel le matériau composite est déposé est de préférence choisi parmi le verre, le métal, de préférence l'aluminium ou les feuilles de titane, les polymères, les céramiques et les matériaux semi-conducteurs. Les polymères utilisés doivent avoir une tenue à la température supérieure ou égale à 600°C ; il peut notamment s'agir de silicones. Il est à noter que dans le cas d'une oxydation électrochimique, les substrats isolants devront au préalable avoir été traités, par exemple par application d'une couche d'ITO (Indium Tin Oxide), de manière à les rendre conducteur.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'étape de dépôt du matériau composite est réalisée à une température comprise entre 50 et 150°C, et encore plus préférentiellement entre 80 et 120°C. De préférence, l'étape de dépôt est réalisée par pulvérisation cathodique, vaporisation thermique ou dépôt électrolytique. A cette température, la diffusion entre l'oxyde de métal réfractaire et l'oxyde du métal d'apport non réfractaire est trop faible, les coefficients de collage des deux espèces étant considérés comme unitaire. Il se forme alors une barrière de diffusion à

l'interface des deux métaux oxydes, qui permet l'attaque sélective des métaux d'apport non réfractaire conduisant à une porosité extrêmement élevée des matériaux photocatalytiques. Une température de dépôt trop faible, et notamment inférieure à 50°C, conduit à une adhésion insuffisante du matériau sur le substrat, tandis qu'une
5 température trop élevée conduit à des tailles de pores et à une épaisseur de la taille des pores trop élevées.

Un autre objet de la présente invention concerne un matériau photocatalytique ultra-poreux à base d'au moins un oxyde de métal réfractaire obtenu par le procédé de l'invention, ledit matériau photocatalytique comprenant des pores dont les parois ont
10 une épaisseur inférieure ou égale à 10 nm, et de préférence comprise entre 1 et 7 nm.

Le diamètre moyen des pores est de préférence compris entre 10 et 60 nm.

Le diamètre des pores et l'épaisseur des parois des pores sont mesurées selon des techniques bien connues de l'homme du métier, comme par exemple par microscopie à balayage ou par microscopie en transmission.

15 De préférence, l'oxyde de métal réfractaire constituant le matériau photocatalytique de l'invention comprend au moins un oxyde de métal réfractaire choisi parmi l'oxyde de titane, l'oxyde de tungstène, l'oxyde de niobium, l'oxyde de molybdène, et leurs mélanges. L'oxyde de métal réfractaire peut également être un oxyde mixte choisi parmi les oxydes de titane/tungstène, titane/niobium et
20 tungstène/niobium.

Le matériau composite de l'invention peut également comprendre un dopant choisi parmi le cuivre, le fer, le carbone et les métaux de transition tels que le cobalt, le nickel ou le zinc. Ces matériaux créent des niveaux électroniques dans la bande interdite de l'oxyde de métal réfractaire, les photons de plus basse énergie (inférieure
25 à 3 eV) pouvant alors être absorbés et participer à la formation des paires électrons-trous, nécessaires au processus photocatalytique. Ainsi, le matériau dopé obtenu peut alors absorber une plus grande partie du spectre solaire.

Le matériau photocatalytique de l'invention présente de manière avantageuse une porosité comprise entre 50 et 95%. La surface spécifique dudit matériau composite peut, quant à elle, être comprise entre 500 et 700 m².cm⁻³, et de préférence
30 entre 600 et 700 m².cm⁻³. La porosité et la surface spécifique peuvent être déterminées par BET ou par pesée ou par isotherme d'absorption.

La porosité élevée des matériaux photocatalytiques obtenus s'expliquent par

l'absence de démixion entre l'oxyde de métal réfractaire et l'oxyde du métal d'apport non réfractaire, l'attaque sélective de l'oxyde du métal d'apport non réfractaire conduisant à un matériau ultra-poreux, dont la taille des pores est nanométrique, et présentant une grande surface spécifique.

5 L'absence de contraintes mécaniques à l'interface substrat/photocatalyseur permet la fabrication de couches d'oxydes de larges épaisseurs. Ainsi, l'épaisseur du matériau photocatalytique de l'invention peut avantageusement être supérieure à 2 μm , de préférence supérieure à 5 μm , et encore plus préférentiellement comprise entre 8 et 100 μm , sans qu'il y ait destruction partielle ou totale de la couche d'oxydes.

10 Un autre objet de l'invention concerne les diverses utilisations du matériau photocatalytique de l'invention. Ses utilisations sont les suivantes :

- la production d'hydrogène,
- le traitement des eaux usées et polluées,
- le traitement de l'air pollué,
- 15 - la fabrication de vitres autonettoyantes.

Le matériau photocatalytique de l'invention peut également être utilisé comme membrane catalytique pour piles à combustible.

Enfin, le dernier objet de la présente invention concerne les articles choisis parmi les dispositifs de production d'hydrogène, les vitres autonettoyantes et les murs
20 anti-pollution comprenant au moins un matériau photocatalytique ultra-poreux tel que défini selon l'invention.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples mettant en évidence les excellentes propriétés des matériaux
25 photocatalytiques de l'invention, ainsi qu'à la Figure 1 annexée qui illustre un dispositif de production d'hydrogène comprenant une couche de matériau photocatalytique selon l'invention.

EXEMPLE :

Exemple 1 :

30 Une cellule de production d'hydrogène notée (1) sur la Figure 1 comprenant deux parois en verre notés (2) et (2') sur la Figure 1 a été préparée. La cellule (1) est divisée en deux compartiments, séparés l'un de l'autre par la paroi en verre (2'). Dans

cette cellule, la cathode notée (3) sur la Figure 1, et située entre les parois en verre (2) et (2'), est constituée d'un fil de platine, plongé dans l'électrolyte (eau acidulée) noté (4) sur la Figure 1. Ainsi, le compartiment défini entre les parois (2) et (2') est appelé compartiment cathodique, et le compartiment défini entre la paroi (2') et le substrat noté (5) sur la Figure 1, qui joue le rôle d'anode, est appelé compartiment anodique.

Une couche de matériau composite, précurseur du matériau photocatalytique noté (6) sur la Figure 1, de 3 μm d'épaisseur est déposée sur le substrat (5), ledit substrat étant ici une plaque de silicium (diamètre 100 mm, épaisseur 500 μm , résistivité dans la gamme 10-20 $\Omega\cdot\text{cm}$), selon le procédé suivant :

- 10 - dépôt d'un mélange d'aluminium (80% atomique) et de titane (20% atomique), réalisé par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible d'aluminium partiellement recouverte de feuilles de titane, pour former le matériau composite précurseur du matériau photocatalytique (6), ledit dépôt étant réalisé à une température de 100°C,
- anodisation électrochimique du matériau composite dans une solution d'acide oxalique à 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sous une densité de courant comprise entre 2 et 5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (régime galvanostatique) jusqu'à un potentiel de formation de 100-150 V. La densité de courant est ensuite maintenue pendant 30 à 40 minutes (régime potentiostatique),
- élimination de l'oxyde d'aluminium formé par attaque chimique sélective, par mise en contact avec une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 à 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant 15 à 20 à 2 minutes,
- rinçage à l'eau déionisée et séchage de l'échantillon,
- recuit thermique du matériau composite à une température de 650°C, pendant 10 à 15 minutes.

On obtient un matériau photocatalytique (6) qui présente les propriétés suivantes :

- une taille de pores mesurée par microscopie en transmission de 40-60 nm,
- une épaisseur des parois des pores mesurée par microscopie en transmission de 4-8 nm,
- une porosité mesurée par BET de 70-80%, et
- 30 - une surface spécifique déterminée par isotherme d'adsorption de 600 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$.

La cellule (1) a ensuite été irradiée sous un faisceau lumineux noté (7) sur la Figure 1, d'environ 0,5*AM1,5 (AM1,5 = standard correspondant à l'éclairement solaire), pour produire de l'hydrogène. Une densité de courant de 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une

tension de 0,8 V sont appliquées. De l'hydrogène est produit dans le compartiment cathodique, et de l'oxygène est produit dans le compartiment anodique. On mesure la quantité d'hydrogène produit par mesure de la variation de la hauteur d'eau présente dans une éprouvette graduée remplie d'eau, l'hydrogène étant amené dans cette
5 éprouvette (non représentée) via un tube noté (8) sur la Figure 1 raccordé au compartiment cathodique. L'oxygène est évacué du compartiment anodique via le tube noté (9) sur la Figure 1. On obtient en 30 minutes $0,7 \text{ cm}^3$ d'hydrogène par cm^2 . Cette quantité correspond à une production de 28L d'hydrogène par heure et par mètre carré, c'est-à-dire à un rendement énergétique proche de 10%.

10 Exemple 2 :

Une série d'échantillons a été réalisée en déposant par pulvérisation cathodique sur un substrat en titane, à une température de 300°C , un matériau composite comprenant un pourcentage atomique de titane de 50% et un pourcentage atomique d'aluminium de 50%. L'épaisseur du film déposée est de $1 \mu\text{m}$.

15 Une autre série d'échantillons a été réalisée en déposant par pulvérisation cathodique également sur un substrat en titane, à une température de 100°C , un film ayant la même épaisseur ($1 \mu\text{m}$) d'un matériau composite ayant la même composition que précédemment.

Les deux séries d'échantillons ont ensuite été modifiées selon le même
20 protocole, en subissant :

- une étape d'anodisation électrochimique dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 diluée (10% en volume, soit environ 2 mol.L^{-1}), sous une densité de courant de 10 mA.cm^{-2} , puis
- une étape d'élimination de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 formé par
25 attaque chimique sélective, par mise en contact avec une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 diluée (50% en volume, soit environ 7 mol.L^{-1}), à une température de 50°C .

Les deux séries d'échantillons ont ensuite subi respectivement un recuit thermique à 500°C , puis un recuit thermique à 650°C , pendant une durée de 20
30 minutes.

Après le recuit thermique à 650°C , on obtient des matériaux photocatalytiques présentant les propriétés suivantes :

- pour la 1^{ère} série :

- une épaisseur des parois des pores mesurée par microscopie en transmission de 10-20 nm,
- une porosité mesurée par BET de 52-53%, et
- une surface spécifique déterminée par isotherme d'adsorption de 400 m².cm⁻³,
- 5 • pour la 2^{ème} série :
 - une épaisseur des parois des pores mesurée par microscopie en transmission de 1-7 nm,
 - une porosité mesurée par BET de 57-59%, et
 - 10 - une surface spécifique déterminée par isotherme d'adsorption de 600 m².cm⁻³,

L'activité photocatalytique des deux séries d'échantillons a été évaluée en mesurant le photocourant produit par une source de photons UV (environ 15 mW.cm⁻²). Toutes les mesures ont été réalisées au déplacement zéro (sans aucune source de tension externe).

On observe une augmentation de l'efficacité photocatalytique de 100% pour la 2^{ème} série d'échantillons.

Pour les échantillons recuit à 500°C, on a mesuré les densités de courant suivantes :

- 20 - 1^{ère} série : 10 μA.cm⁻²,
- 2^{ème} série : 20 μA.cm⁻².

Pour les échantillons recuit à 650°C, on a mesuré les densités de courant suivantes :

- 25 - 1^{ère} série : 12 μA.cm⁻²,
- 2^{ème} série : 25 μA.cm⁻².

Le recuit à une température de 650°C augmente donc de 20% l'activité photocatalytique des matériaux. Cette amélioration s'explique par une meilleure cristallisation des échantillons, et par une augmentation de la phase anatase.

Lorsque le recuit est réalisé à une température de 700°C, on observe une altération de l'adhésion du film (décollement de la couche).

Exemple 3 :

Une série d'échantillons a été réalisée en déposant par pulvérisation cathodique sur un substrat en titane, à une température de 300°C, un matériau composite

comprenant un pourcentage atomique de titane de 50% et un pourcentage atomique d'aluminium de 50%. L'épaisseur du film déposée est de 1 μm .

Une autre série d'échantillons a été réalisée en déposant par pulvérisation cathodique également sur un substrat en titane, à une température de 100°C, un film
5 ayant la même épaisseur (1 μm) d'un matériau composite ayant la même composition que précédemment.

Les deux séries d'échantillons ont ensuite été modifiées selon le même protocole, par trempage dans une solution comprenant 150 mL d'acide acétique CH_3COOH à 100%, 30 mL d'acide nitrique HNO_3 à 65%, 760 mL d'acide
10 phosphorique H_3PO_4 à 80% et 30 mL d'eau, les échantillons étant maintenus dans cette solution pendant 15 minutes, à une température de $35^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

Les deux séries d'échantillons ont ensuite subi respectivement un recuit thermique à 500°C, puis un recuit thermique à 650°C, sous atmosphère oxydante à pression atmosphérique, pendant une durée de 30 minutes. Pour les échantillons recuit à 500°C,
15 on a mesuré les densités de courant suivantes :

- 1^{ère} série : $9 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$,
- 2^{ème} série : $19 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$.

Pour les échantillons recuit à 650°C, on a mesuré les densités de courant suivantes :

- 20
- 1^{ère} série : $11 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$,
 - 2^{ème} série : $24 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$.

Le recuit à une température de 650°C augmente donc de 20% l'activité photocatalytique des échantillons.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau photocatalytique ultra-poreux caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 - une étape de dépôt sur un substrat, à une température comprise entre 50 et 250°C, d'un matériau composite constitué d'au moins un métal réfractaire et d'au moins un métal d'apport non réfractaire,
- une étape ultérieure d'élimination du métal d'apport non réfractaire, ledit procédé comprenant également une étape finale de recuit thermique à une
- 10 température supérieure ou égale à 600°C, et de préférence supérieure ou égale à 650°C, ainsi qu'une étape d'oxydation pouvant être réalisée soit avant, soit après, l'étape d'élimination du métal d'apport non réfractaire, soit simultanément à l'étape de recuit thermique.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend

15 les étapes suivantes :

- (i) un dépôt sur un substrat, à une température comprise entre 50 et 250°C, d'un matériau composite constitué d'au moins un métal réfractaire et d'au moins un métal d'apport non réfractaire,
- (ii) une oxydation du matériau composite,
- 20 (iii) une élimination par attaque chimique sélective de l'oxyde de métal d'apport non réfractaire obtenu lors de l'étape (ii),
- (iv) un recuit thermique à une température supérieure ou égale à 600°C, et de préférence supérieure ou égale à 650°C.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend

25 les étapes suivantes :

- (i') un dépôt sur un substrat, à une température comprise entre 50 et 250°C, d'un matériau composite constitué d'au moins un métal réfractaire et d'au moins un métal d'apport non réfractaire,
- (ii') une élimination par attaque chimique sélective du métal d'apport non
- 30 réfractaire obtenu lors de l'étape (i'),
- (iii') un traitement chimique oxydant ou un traitement thermique sous atmosphère oxydante,
- (iv') un recuit thermique à une température supérieure ou égale à 600°C, et

de préférence supérieure ou égale à 650°C.

4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(i'') un dépôt sur un substrat, à une température comprise entre 50 et 250°C,
5 d'un matériau composite constitué d'au moins un métal réfractaire et d'au moins un métal d'apport non réfractaire,

(ii'') une élimination par attaque chimique sélective du métal d'apport non réfractaire obtenu lors de l'étape (i'),

(iv'') un recuit thermique sous atmosphère oxydante à une température
10 supérieure ou égale à 600°C, et de préférence supérieure ou égale à 650°C.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'étape de dépôt du matériau composite est réalisée à une température comprise entre 50 et 150°C, par pulvérisation cathodique, vaporisation thermique ou dépôt électrolytique.

15 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le métal réfractaire est choisi parmi le titane, le tungstène, le niobium, le molybdène, et leurs mélanges, et le métal d'apport non réfractaire est choisi parmi l'aluminium, le silicium, ou leur mélange.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le métal
20 réfractaire est choisi parmi le titane ou le mélange titane/tungstène, et le métal d'apport non réfractaire est l'aluminium.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le pourcentage atomique de métal réfractaire dans le matériau composite est compris entre 20 et 70%.

25 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le substrat est choisi parmi le verre, le métal, les polymères, les céramiques et les matériaux semi-conducteurs.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'étape d'élimination par attaque chimique sélective consiste à mettre en contact le
30 substrat recouvert du matériau composite avec une solution acide ou basique, de préférence choisie parmi les solutions d'acide phosphorique (H₃PO₄), de carbonate de sodium (NaCO₃), de potasse (KOH), et d'hydroxyde de sodium (NaOH).

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce

que l'étape d'oxydation est une étape d'oxydation thermique, chimique ou électrochimique.

12. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'étape d'oxydation (ii) est une étape d'oxydation électrochimique réalisée en plongeant le matériau composite dans une solution aqueuse d'acide ayant une concentration comprise entre 0,1 et 3 mol.L⁻¹, à une température comprise entre 40 et 70°C, puis en appliquant une densité de courant comprise entre 1 et 15 mA.cm⁻² jusqu'à atteindre un potentiel compris entre 70 et 250 V.

13. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'étape (iii') de traitement chimique oxydant ou de traitement thermique sous atmosphère oxydante est :

- soit une étape d'oxydation chimique réalisée dans un bain oxydant à base d'H₂SO₄/H₂O₂ ou d'HCl/H₂O₂,
- soit une étape d'oxydation thermique réalisée à une température comprise entre 400 et 500°C, la température de l'étape (iii') devant être inférieure à la température de l'étape (iv') de recuit thermique, par introduction d'oxygène moléculaire O₂ à une pression comprise entre 100 mbar et 1 bar.

14. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'étape (iv'') de recuit thermique sous atmosphère oxydante est réalisée par introduction d'oxygène moléculaire O₂ à pression atmosphérique.

15. Matériau photocatalytique ultra-poreux comprenant au moins un oxyde de métal réfractaire susceptible d'être obtenu par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend des pores dont les parois ont une épaisseur inférieure ou égale à 10 nm.

16. Matériau photocatalytique ultra-poreux selon la revendication 15 caractérisé en ce que les parois des pores ont une épaisseur comprise entre 1 et 7 nm.

17. Matériau photocatalytique ultra-poreux selon l'une des revendications 15 ou 16 caractérisé en ce que l'oxyde de métal réfractaire est choisi parmi l'oxyde de titane, l'oxyde de tungstène, l'oxyde de niobium, l'oxyde de molybdène, et leurs mélanges.

18. Matériau photocatalytique ultra-poreux selon l'une des revendications 15 à 17 caractérisé en ce qu'il présente une porosité comprise entre 50 et 95%.

19. Matériau photocatalytique ultra-poreux selon l'une des revendications 15 à 18 caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique comprise entre 500 et 700 m².cm⁻³, et de préférence comprise entre 600 et 700 m².cm⁻³.

20. Matériau photocatalytique ultra-poreux selon l'une des
5 revendications 15 à 19 caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur supérieure à 2 µm, de préférence supérieure à 5 µm, et encore plus préférentiellement comprise entre 8 et 100 µm.

21. Utilisation d'un matériau photocatalytique ultra-poreux tel que défini selon l'une des revendications 15 à 20 pour produire de l'hydrogène, traiter des
10 eaux usées et polluées, traiter l'air pollué, fabriquer des vitres autonettoyantes, ou comme membrane catalytique pour piles à combustible

22. Article choisi parmi les dispositifs de production d'hydrogène, les vitres autonettoyantes et les murs anti-pollution caractérisé en ce qu'il comprend au moins un matériau photocatalytique ultra-poreux tel que défini selon l'une des
15 revendications 15 à 20.

1/1

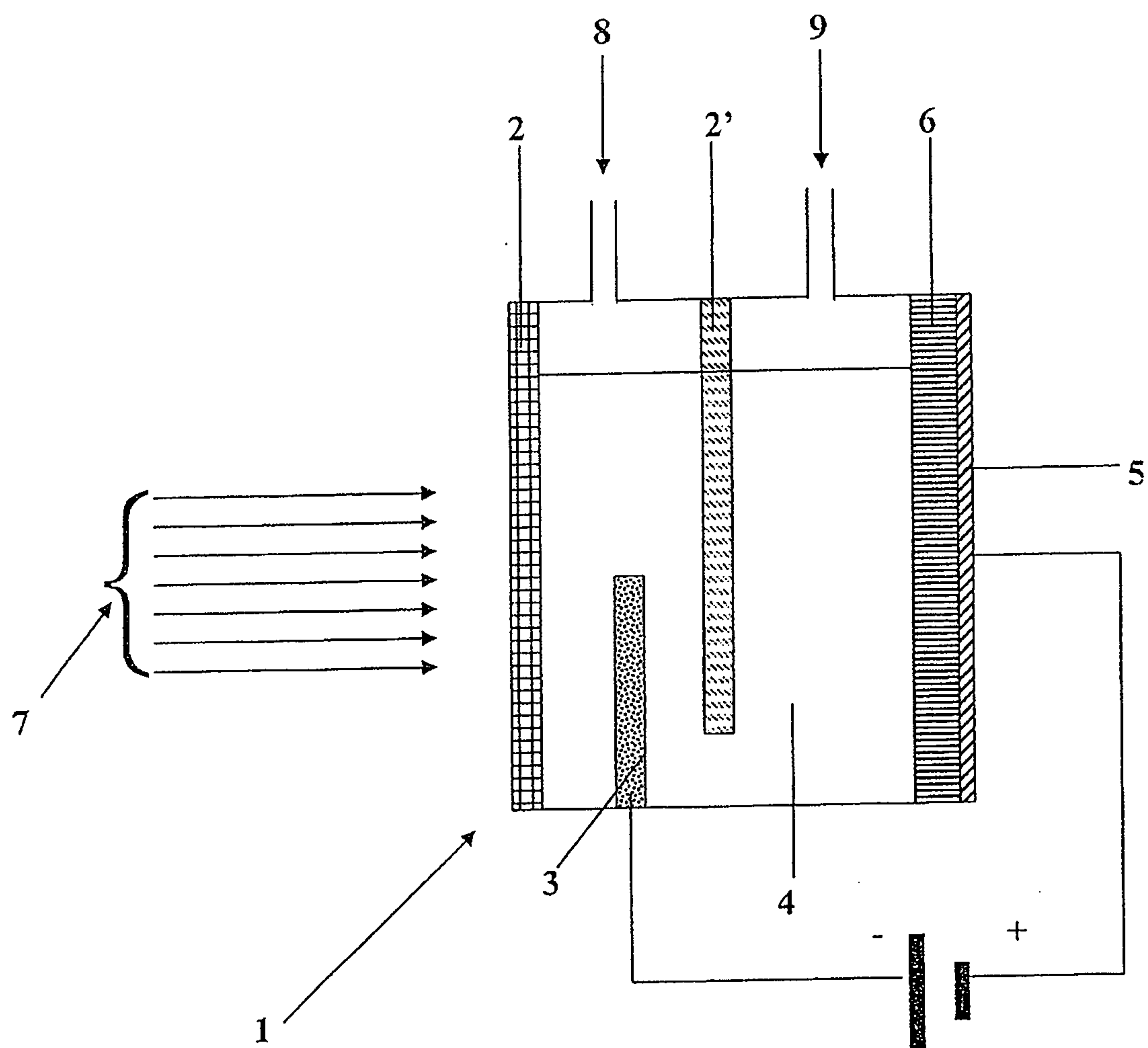


FIGURE 1

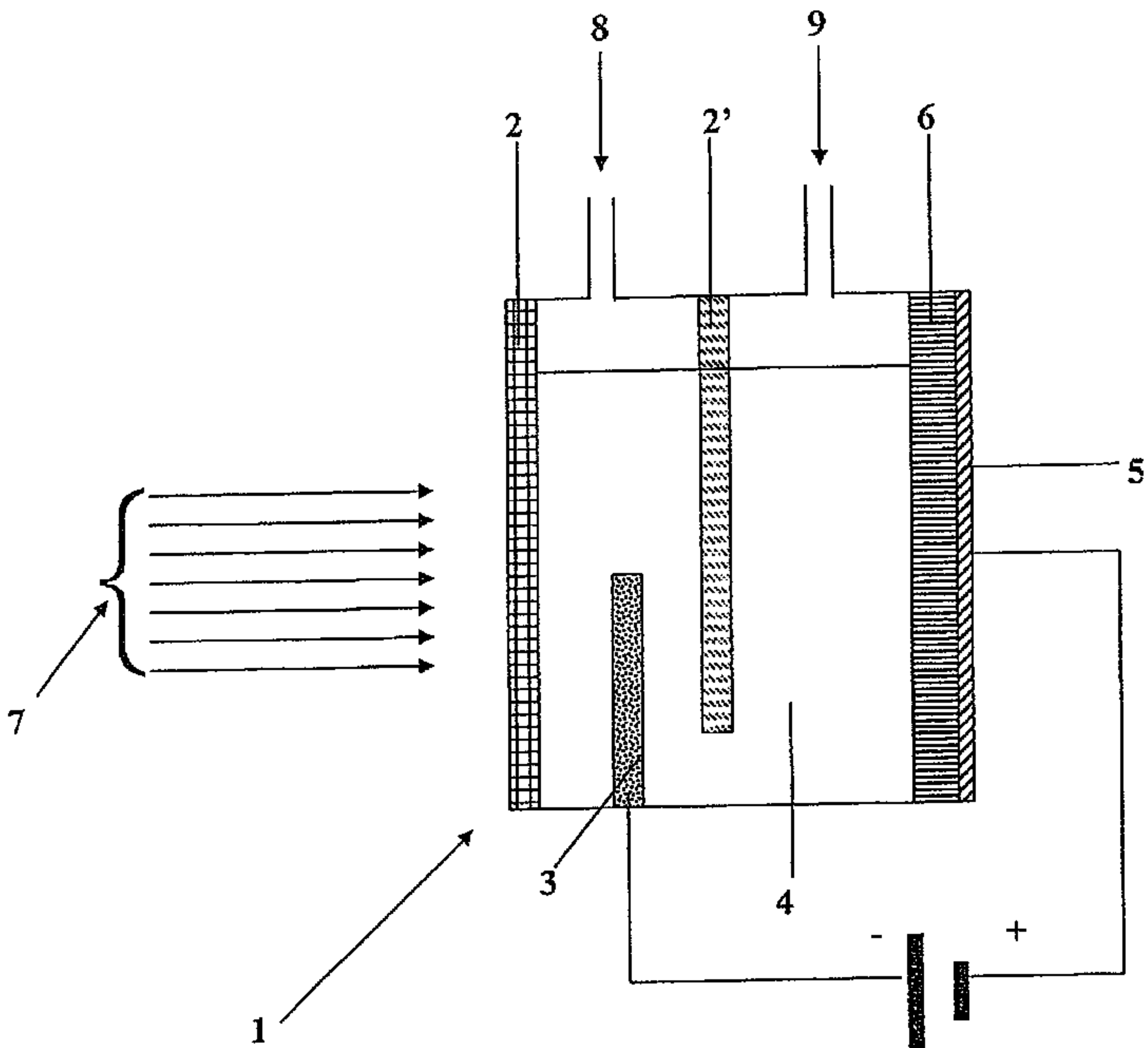


FIGURE 1