

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 19248

⑮ Procédé et système photochimique pour la production simultanée d'hydrogène et d'oxygène à partir de l'eau.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.³). C 01 B 3/06; B 01 J 13/00, 19/08, 23/66; C 01 B 13/00; H 01 G 9/20.

⑰ Date de dépôt..... 5 septembre 1980.

⑱ ⑳ ㉑ Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne* : 8 septembre 1979, n° 79 31252, 8 juillet 1980, n° 80 22340.

㉒ Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 20-3-1981.

㉓ Déposant : ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION, résidant aux EUA.

㉔ Invention de : Michael Gratzel, John Philp, John Kiwi et Kuppuswamy Kalyanasundaram.

㉕ Titulaire : *Idem* ㉓

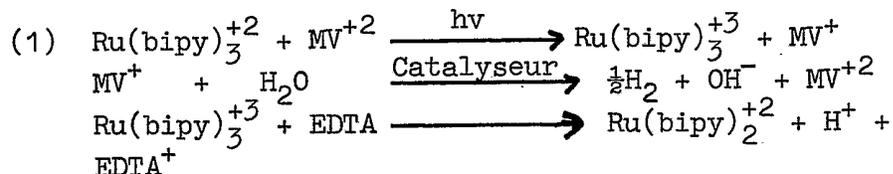
㉖ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

L'invention concerne la production simultanée d'hydrogène et d'oxygène à partir d'eau, par des moyens photolytiques. Elle concerne plus particulièrement un procédé de production simultanée d'oxygène et d'hydrogène par irradiation en lumière visible d'eau contenant un photosensibilisateur, un relais d'électron et une combinaison convenable de catalyseurs redox.

Selon ce procédé, l'eau est à la fois réduite et oxydée par des agents réducteurs et oxydants, produits photochimiquement in situ par irradiation en lumière visible.

L'invention a pour objet le premier procédé photochimique connu de génération, induite par la lumière visible, à la fois d'hydrogène et d'oxygène, à partir de l'eau, en l'absence de donneur d'électron. Le système de l'invention comprend seulement un sensibilisateur, deux catalyseurs et un accepteur d'électron qui sert de relais d'électron. Le procédé de l'invention est donc non seulement d'application pratique simple, mais encore d'un mécanisme direct et économique.

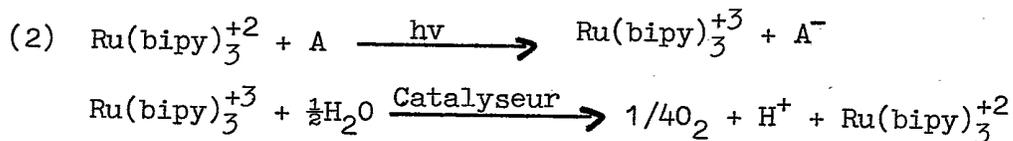
On connaît déjà la production d'hydrogène à partir de solutions aqueuses, par irradiation en lumière visible, en utilisant seulement des complexes de métaux de transition ou autres chromophores comme sensibilisateurs, l'eau servant de source de protons. Cette méthode est illustrée par les équations suivantes, où $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+2}$ est le photosensibilisateur, le méthylviologène (MV^{+2}) est l'accepteur d'électron et l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) est le donneur sacrificiel d'électron :



où $\text{MV}^{+2}/\text{MV}^+$ représente un relais possible d'électron.

Dans ce système, MV^+ agit sur l'eau en présence de catalyseurs métalliques, pour fournir l'hydrogène; toutefois, ce système nécessite l'addition d'un donneur sacrificiel d'électron, tel que le EDTA ou la triéthanolamine (TEOA).

On connaît aussi la production d'oxygène à partir de l'eau, par un procédé analogue, en présence d'un accepteur sacrificiel d'électron. Selon ce procédé, de la lumière visible est absorbée par une solution aqueuse d'un sensibilisateur, comme $Ru(bipy)_3^{+3}$ en présence d'un accepteur d'électron, tel que les complexes de cobalt ammine. Dans ce système $Ru(bipy)_3^{+2}$ est oxydé en $Ru(bipy)_3^{+3}$ et ce réactif, en présence d'un catalyseur métallique, oxyde l'eau en oxygène. L'eau elle-même sert de source d'électron:



où A représente un accepteur sacrificiel convenable qui, par réduction, est détruit de façon irréversible.

Dans ce système, $Ru(bipy)_3^{+3}$ accepte un électron de l'eau et régénère ainsi le cation sensibilisateur $Ru(bipy)_3^{+2}$ tout en produisant, en même temps, de l'oxygène.

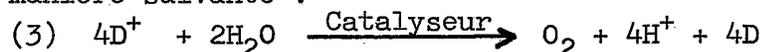
La présente invention est une combinaison des systèmes producteurs d'hydrogène et d'oxygène. Elle offre un procédé unitaire de production simultanée des deux gaz, sans nécessiter de donneurs additionnels d'électron, tels que le EDTA ou le TEOA, ou d'accepteurs additionnels d'électron tels que les complexes de cobalt ammine ou le chlorure thallique. La capacité de génération d'oxygène, selon ce procédé, en l'absence d'un accepteur additionnel d'électron, est due à l'affinité de $Ru(bipy)_3^{+3}$ pour les électrons produits en solution selon le procédé de génération d'oxygène (1).

L'invention est fondée sur la découverte de la génération d'hydrogène et d'oxygène, sans nécessiter l'emploi d'agents sacrificiels qui rendent le processus moins économiquement désirable.

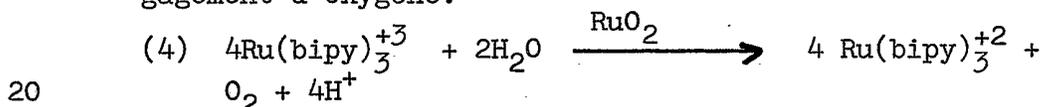
5 On peut décrire un système sacrificiel de production d'oxygène comme suit.

Production d'oxygène, induite par la lumière:

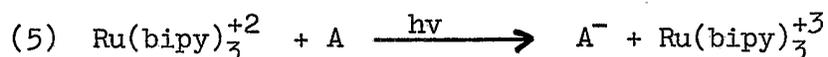
Les catalyseurs redox interviennent comme intermédiaires dans la production d'oxygène à partir de l'eau, de la manière suivante :



où D^+/D représente un couple redox tel que $Ru(bipy)_3^{+3}/Ru(bipy)_3^{+2}$. RuO_2 constitue un catalyseur particulièrement désirable dans cette réaction à cause de sa sur-tension extrêmement faible pour le dégagement d'oxygène et de sa stabilité chimique dans les intervalles de pH et de potentiel électrochimique, nécessaires pour le dégagement d'oxygène:



où $Ru(bipy)_3^{+3}$ est produit par la réaction suivante de transfert d'électron, induit par la lumière :



où A est un accepteur sacrificiel, du type précédemment décrit.

25 En l'absence d'un catalyseur, $Ru(bipy)_3^{+2}$ est irréversiblement oxydé en $Ru(bipy)_3^{+3}$ selon l'équation 5, alors qu'en présence d'un catalyseur convenable tel que RuO_2 , la photoréaction devient cyclique par rapport au sensibilisateur si elle est suivie de l'oxydation de l'eau (4).

30 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit de plusieurs exemples non limitatifs de modes de réalisation suivant l'invention.

Dans l'exemple 1 qui suit est décrit ce demi-système de production de l'oxygène.

Exemple 1 - Production d'oxygène

Opération A: Catalyseur de bioxyde de ruthénium colloïdal

5

On mélange lentement une solution neutre de RuO_4 dans l'eau (50 mg/25 ml) avec une quantité équivalente d'une solution aqueuse de copolymère de styrène et d'anhydride maléique. On ajuste le pH à 8 et on agite la solution pendant 1 h. Dans ces conditions, RuO_4 se décompose spontanément en RuO_2 , sous une forme finement divisée. Il ne se produit pas d'agrgat, en raison de l'effet du colloïde protecteur. La teneur en RuO_2 est de 0,82 mg/ml et le diamètre moyen des particules est de 400 Å, tel que mesuré par des techniques quasi-élastiques de diffusion de la lumière.

10

15

Opération B : Production d'oxygène

Le catalyseur de bioxyde de ruthénium colloïdal (0,3 mg/150 ml), préparé dans l'opération A, est introduit dans un ballon, et à ce mélange on ajoute du chlorure de ruthénium tris bipyridyle ($4 \times 10^{-5}\text{M}$) et le complexe de cobalt $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}$ ($1 \times 10^{-2}\text{M}$). On ajuste le pH du mélange à 2.

20

Avant son irradiation par la lumière, on désaère le système en le purgeant à l'azote. On bouche alors le ballon et on l'illumine pendant 15 mn par une lampe de projecteur pour diapositive de 250 W.

25

Au cours de l'irradiation, le pH de la solution du complexe de cobalt augmente, ce qui résulte en la formation d'hydroxydes, sous forme de précipités bruns. L'addition d'un tampon permet de prévenir la formation de ces hydroxydes indésirables. On obtient de la sorte 0,25 ml d'oxygène gazeux.

30

On donne ci-après la description d'un système sacrificiel producteur d'hydrogène:

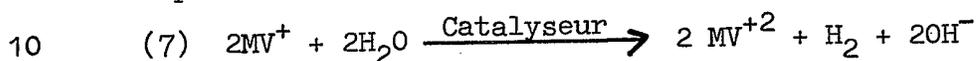
35

Production d'hydrogène induite par la lumière:

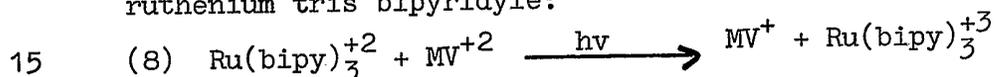
La réduction de l'eau en hydrogène se fait par l'action d'un corps réducteur A^- :



5 où le réducteur A^- peut être représenté par la forme réduite du méthylviologène (MV^+). Cette réduction nécessite un catalyseur adéquate, du type décrit ci-après, afin de produire effectivement de l'hydrogène gazeux à partir de la solution:



où MV^+ est produit à partir du méthylviologène MV^{+2} par une réaction de transfert d'électron, induite par la lumière, avec un photosensibilisateur tel que le cation ruthénium tris bipyridyle:



La régénération de $Ru(bipy)_3^{+2}$ s'effectue par réaction avec un donneur sacrificiel d'électron tel que EDTA:



Ce demi-système producteur d'hydrogène est illustré par l'exemple 2.

Exemple 2 - Production d'hydrogèneOpération A: Catalyseur colloïdal de Pt-PVA

25 On ajoute de l'alcool polyvinylique (P. M. 60.000; solution à 2%) à H_2PtCl_6 (250 mg). On neutralise cette solution à la soude, à pH 8, puis on chauffe à 100°C pendant $\frac{1}{2}$ h tout en agitant. On ajoute de l'eau pour fournir une solution d'un volume total de 40 ml. On fait passer de l'hydrogène gazeux à travers la solution

30 jusqu'à ce qu'elle devienne brun-gris sombre, ce qui indique qu'un dépôt de platine a eu lieu. Après réduction, le pH devient légèrement acide.

On centrifuge alors le mélange pendant 8 h, à 13.000 tours/mn. Le liquide surnageant contient les

particules plus légères, tandis qu'on trouve les particules plus lourdes dans le dépôt.

Le catalyseur de Pt-PVA 60.000 ainsi obtenu a une concentration en platine de 3,5 mg par 25 ml de solution. La vitesse de diffusion de ce catalyseur est de $0,73 \times 10^{-7}$ cm²/seconde et il est caractérisé par un R_h de 320 Å. (Cette valeur R_h représente le rayon hydrodynamique du platine et des particules colloïdales, combinés).

10 Opération B : Production d'hydrogène

On ajuste à pH 5 une solution aqueuse de chlorure de ruthénium tris-bipyridyle $[Ru(bipy)^+2]_7$ $2Cl^-$ ($4 \times 10^{-5}M$), de méthylviologène (MV^{+2} ; $2 \times 10^{-5}M$) et d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA; $2 \times 10^{-2}M$).

15 On soumet la solution à une irradiation continue par une lampe standard Osram XBO-450 W, après élimination de la lumière ultra-violette par un filtre de 400 nm et après élimination de l'infra-rouge par une cellule absorbante à eau de 15 cm.

20 On ajoute à cette solution le catalyseur de Pt-alcool polyvinylique de l'opération A. Ce système catalytique contient 1 mg de platine par 100 ml.

25 Ce catalyseur agit comme intermédiaire pour produire un dégagement d'hydrogène de 4 l par jour et par litre de solution.

30 Le système de production d'hydrogène (Equation 6-9) et le système de production d'oxygène (Equation 3-5), constituent essentiellement deux demi-systèmes. Un procédé permettant de combiner les deux systèmes est avantageux car il fournit un moyen pour diviser l'eau, simultanément en hydrogène et oxygène gazeux, tout en régénérant les produits de départ essentiels.

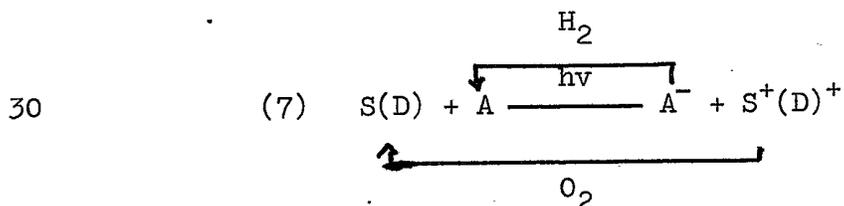
Production simultanée d'hydrogène et d'oxygène:

35 Les systèmes de production d'hydrogène et d'oxygène décrits plus haut sont en réalité deux demi-systèmes.

Selon la présente invention, on combine les demi-systèmes précédemment décrits en un procédé unitaire de production simultanée d'hydrogène et d'oxygène, en utilisant l'eau comme substrat, non seulement comme source d'oxygène et d'hydrogène, mais encore comme source d'électron pour le demi-système producteur d'hydrogène.

Le système de l'invention permet d'obtenir ce résultat en combinant des catalyseurs redox de production d'hydrogène et d'oxygène d'une façon non prévisible dans un procédé cyclique. On peut représenter ce procédé selon les équations suivantes, dans lesquelles le sensibilisateur S(D) est bifonctionnel, en raison de sa capacité de fonctionner à la fois comme sensibilisateur et comme donneur d'électron. C'est un sensibilisateur parce qu'il absorbe la lumière visible pour fournir l'état électroniquement excité et c'est un donneur d'électron parce que ledit état excité réduit le relais d'électrons A en A⁻.

Le relais d'électrons est tel qu'il subit une réaction rapide ultérieure le ramenant à son état oxydé, après réduction de l'eau en hydrogène, tandis que simultanément le sensibilisateur oxydé est reconverti à sa forme régénérée, après production d'oxygène à partir de l'eau. Des catalyseurs sélectifs sont nécessaires pour les deux opérations de production d'hydrogène et d'oxygène.



où S, S⁺, D, D⁺, A et A⁻ ont la même signification que précédemment.

Parmi les photosensibilisateurs convenant à l'invention, on peut citer, outre le cation ruthénium

tris bipyridyle, les métallo-porphyrines de pyridinium, solubles dans l'eau, comme la porphyrine de pyridinium zinc soluble dans l'eau, et les métallo-phtalocyanines, comme la phtalocyanine sulfonée de zinc. Ces composés
5 sont des donneurs d'électron photoexcitables; cependant, comme indiqué ci-après, on peut aussi employer des réactifs non photo-excitables, comme le cation ferreux de tris bipyridyle et le cation ferreux de tris phénantroline, si on les combine avec un relais d'électron convertissable en un état photoexcité.
10

Pour que le photosensibilisateur fonctionne à la fois comme sensibilisateur (S) et comme donneur d'électron (D), il est essentiel que ce réactif soit sélectivement couplé avec un relais convenable d'électron.
15 Ainsi, par exemple, quand le donneur d'électron (D) est susceptible de photoexcitation à un état excité S^* , il doit être accouplé avec un relais d'électron (A) qui n'est pas photo-excitable, mais dormant.

Au contraire, si le donneur d'électron (D)
20 n'est pas convertissable par irradiation à l'état excité S^* , il est essentiel que la molécule de l'accepteur soit capable de prendre cet état moléculairement excité.

Le Tableau I représente des paires de sensibilisateurs-accepteurs convenant à l'invention, qui ne
25 sont en aucune manière limitatives.

TABLEAU I

	Donneurs excitables	Accepteurs dormants
	cation ruthénium tris-bipyridyle	Méthylviologène
5	porphyrine de zinc N-tétraméthylpyridinium	Ion chromique, vanadique ou europique et leurs salicylates ou complexes macrocycliques
	Phthalocyanine	Complexes cobalteux à configuration éther
	Donneurs dormants	Accepteurs excitables
10	cation ferreux tris bipyridyle	Proflavine
	cation ferreux tris ortho-phénanthroline	Thionine

15 Catalyseurs : On utilise des catalyseurs très actifs comme intermédiaires dans les procédés de production d'oxygène et d'hydrogène selon l'invention. Pour les systèmes de production d'hydrogène, on utilise

20 comme intermédiaires des catalyseurs métalliques d'hydrogénation, du groupe du platine, parmi lesquels on peut citer, comme convenant à l'invention : le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium, l'osmium,

25 l'argent, l'or et leurs oxydes, sous forme de poudres ou de colloïdes, ou de leurs mélanges. La forme de colloïdes finement dispersés est particulièrement efficace et la préparation de ce sous-groupe de catalyseurs est décrite dans les demandes de brevet britanniques 80 22 338 et 80 22 339, au nom de la Demanderesse. Un catalyseur de platine finement dispersé convient particulièrement pour catalyser la formation d'hydrogène.

Pour les systèmes de production d'oxygène, on utilise comme intermédiaires des catalyseurs d'oxygénation de ruthénium, de platine et d'iridium sous forme d'oxydes, et on peut aussi employer d'autres oxydes de métaux de transition, comme les oxydes de manganèse, fer, cobalt, tantale ou titane, tels que le pentoxyde de di-tantale, le bioxyde de titane, etc. et leurs mélanges. On peut utiliser ces agents sous forme de colloïdes ou de poudres, la forme colloïde étant préférée. Un mélange finement dispersé de bioxyde de ruthénium et de bioxyde de titane est particulièrement avantageux pour catalyser la formation d'oxygène.

Sans tenter de donner l'explication théorique de l'interaction qui se produit, on peut supposer que les catalyseurs générateurs d'oxygène et d'hydrogène, tels que RuO_2 et Pt respectivement, sous forme dispersée, agissent comme des microélectrodes. Dans ce système, le bioxyde de ruthénium sert d'anode pour le dégagement d'oxygène, et le platine sert de cathode pour la réduction de l'eau en hydrogène. Il semble que les vitesses hétérogènes de transfert d'électrons sur l'une ou l'autre des particules diffèrent suffisamment pour éviter de court-circuiter la réaction inverse. De même, le transfert de charge du relais d'électron A^- , à l'état réduit, à la particule de Pt, peut concurrencer suffisamment la réaction inverse :



Le platine est un catalyseur métallique de la classe des métaux qui adsorbent bien l'hydrogène et il a des valeurs très élevées de densité de courant.

Le transfert d'électrons de A^- aux particules de Pt les accorde en circuit cathodique jusqu'à ce que la formation d'hydrogène se produise. Des variations périodiques de surtension d'hydrogène avec le nombre atomique sont évidentes, à la fois en solutions acide et alcaline.

D'autre part, le dégagement d'oxygène peut se produire sur les particules d'oxyde de ruthénium avec une perte minimale d'énergie, car ce produit se distingue par une surtension anodique faible pour le dégagement d'oxygène.

L'état de dispersion des catalyseurs constitue un paramètre important pour le réglage des taux de dégagement d'oxygène et d'hydrogène. De plus faibles dimensions du catalyseur sont avantageuses aussi bien du point de vue du transport de masse de l'espèce électroactive, que de celui de la surface par gramme de catalyseur employé.

Valeurs de pH : Les taux de dégagement d'oxygène et d'hydrogène dépendent du pH de la réaction. On obtient le plus facilement des rendements élevés en oxygène avec des pH d'environ 3 à 8, de préférence entre environ 4 et 5. Des valeurs identiques du pH favorisent aussi la conversion du $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+2}$ en $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+3}$ avec le dégagement de gaz hydrogène qui en résulte.

La température réactionnelle n'est pas particulièrement déterminante et, en conséquence, pour faciliter sa mise en oeuvre, on effectue le plus commodément le procédé à température ambiante.

L'exemple suivant montre la production simultanée d'hydrogène et d'oxygène gazeux avec un système contenant le cation ruthénium tris bipyridyle comme sensibilisateur et le diméthylviologène comme accepteur.

Exemple 3 - Production d'hydrogène et d'oxygène

Le catalyseur de bioxyde de ruthénium colloïdal (1 mg/150 ml), préparé comme décrit à l'exemple 1, opération A, et le catalyseur colloïdal de Pt stabilisé par le copolymère de styrène-anhydride maléique (3 mg/100 ml), préparé comme décrit à l'exemple 2, opération A, sont ajoutés à une solution de chlorure de ruthénium tris bipyridyle $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+2} \cdot 2\text{Cl}^-$ (10^{-4}M) et de méthyl-

viologène (MV^{+2} ; $2 \times 10^{-3}M$). ON ajuste le mélange (150 ml) à un pH de 4,7.

5 On prépare le catalyseur colloïdal de platine utilisé dans cet exemple, suivant le processus de l'exemple 1, en substituant une solution à 0,5% de copolymère de styrène-anhydride maléique à la solution à 2% de PVA qui y est décrite.

10 On soumet le mélange à l'irradiation d'une lampe de projecteur pour diapositive de 250 W, pendant 3 h. Un dégagement de gaz se produit à l'irradiation, qu'on analyse quantitativement et qualitativement. On obtient 0,3 ml d'oxygène et 0,6 ml d'hydrogène.

15 On effectue des expériences témoin qui montrent que le bioxyde de ruthénium et le Pt-PVA finement dispersés sont tous deux essentiels pour la production d'hydrogène et d'oxygène.

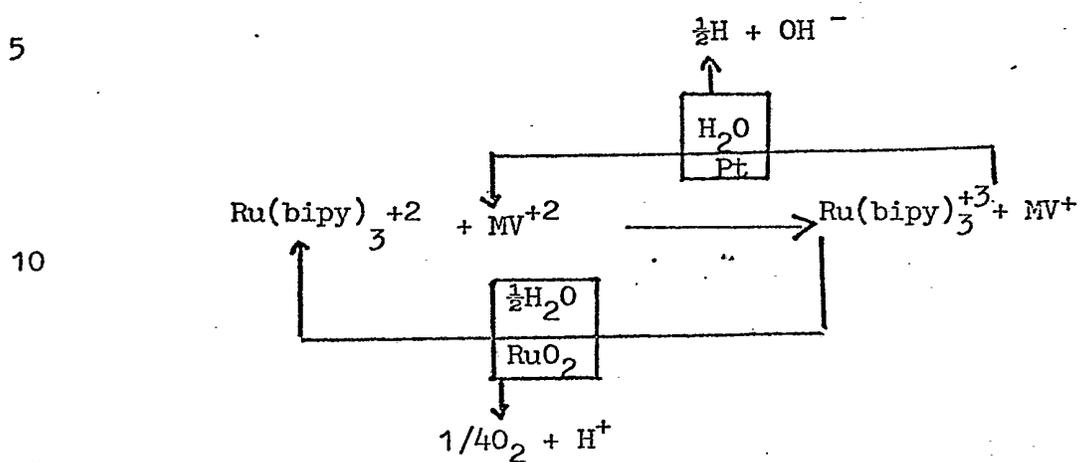
20 Si on emploie le Pt-styrène anhydride maléique colloïdal seul, le $Ru(bipy)_3^{+2}$ s'épuise rapidement sous illumination. Il ne se produit pas d'oxygène et seulement des quantités minimales d'hydrogène.

25 Si on emploie les deux catalyseurs, l'épuisement de $Ru(bipy)_3^{+2}$ pendant 3 h d'irradiation est inférieur à 5%. Le nombre des réversions du $Ru(bipy)_3^{+2}$ est d'au moins 100, ce qui montre la nature cyclique de la réaction de photolyse.

30 On répète le processus de l'exemple 3, si ce n'est qu'on substitue de la poudre de bioxyde de ruthénium (50 mg/150 ml) à la forme colloïdale dudit catalyseur. On obtient ainsi 0,3 ml d'oxygène et 0,6 ml d'hydrogène, après 3 h d'illumination d'une solution de 150 ml. Ces résultats montrent le caractère plus efficace de la forme colloïdale du catalyseur de bioxyde de ruthénium, dans la mesure où seulement 1/50ème de la quantité dudit catalyseur est nécessaire pour obtenir
35 une quantité équivalente de produit formé avec le bioxyde de ruthénium en poudre.

13.

L'équation suivante représente le mécanisme de réaction de l'exemple 3 :



L'exemple qui suit décrit la co-production d'hydrogène et d'oxygène gazeux en utilisant un système de catalyseur différent de celui de l'exemple 3.

20 Exemple 4 : Production d'hydrogène et d'oxygène

Le catalyseur de ruthénium est ici un mélange de bioxyde de ruthénium (0,1% en poids de RuO_2) et de bioxyde de titane du type n, (dopé Nd). Cette substance a une dimension de diamètre de grain de 1000-2000 Å et sert de substance porteuse pour le platine finement divisé (25-35 Å) qui est préparé suivant le processus décrit dans la demande de brevet britannique 80 22 339 au nom de la Demanderesse. On effectue l'absorption du platine par les particules de bioxyde de ruthénium-bioxyde de titane (RuO_2-TiO_2) en mettant une suspension colloïdale de 40 mg.l de Pt au contact d'une suspension des particules de RuO_2-TiO_2 (500 mg/l) pendant 1 h. On forme ainsi des particules qui peuvent effectuer la double fonction de catalyseurs d'oxydation et de réduction.

35 L'utilité de ce système pour la génération d'hy-

drogène et d'oxygène à partir de l'eau, se démontre comme suit : A la suspension de catalyseur, on ajoute du chlorure de ruthénium tris bipyridyle $\sqrt[3]{\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}}$ $7 \times 10^{-4} \text{M}$ et du méthylviologène (MV^{+2} ; $5 \times 10^{-3} \text{M}$).

5 On ajuste le pH du mélange (50 ml) à 4,7 et on le soumet à l'irradiation d'une lampe à halogène de 250 W. La lumière de la lampe est filtrée sur une enceinte d'eau de 15 cm et sur un filtre de coupure de 4 nm, pour éliminer les effets d'une irradiation en infra-rouge et ultra-violet.

10

Initialement, la vitesse de dégagement de l'hydrogène, sous illumination, est de 120 ml/l/h. Concurrément, l'oxygène se dégage à une vitesse de 48 ml/l/h. On attribue cette valeur, qui est inférieure au rapport stoechiométrique, à la rétention d'oxygène par le catalyseur; toutefois, après une durée plus longue, on atteint le rapport stoechiométrique de 1 mole d'oxygène et 2 moles d'hydrogène.

15

Cet exemple montre que le dégagement d'oxygène et d'hydrogène se soutient pendant des durées prolongées. C'est ainsi qu'après 18 h d'irradiation, il se dégage 18 fois plus d'hydrogène que la quantité formée pendant la première heure d'irradiation.

20

En l'absence de catalyseur ou du couple sensibilisateur-relais, on n'observe aucun dégagement d'hydrogène ou d'oxygène.

25

REVENDEICATIONS

- 1) Procédé de production simultanée d'hydrogène et d'oxygène à partir de l'eau, caractérisé en ce qu'on irradie par la lumière visible un mélange aqueux d'un photosensibilisateur et d'un relais d'électron, dont l'un fonctionne comme donneur d'électrons et l'autre comme accepteur d'électrons, avec l'action simultanée d'un catalyseur de génération d'hydrogène et d'un catalyseur de génération d'oxygène, ledit catalyseur servant d'intermédiaire dans le transfert d'électrons entre le photosensibilisateur, le relais d'électron et l'eau, dont il résulte une production d'oxygène et d'hydrogène et la régénération cyclique dudit photosensibilisateur et dudit relais d'électron.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le photosensibilisateur fonctionne comme donneur d'électrons et le relais d'électron fonctionne comme accepteur d'électrons.
- 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le photosensibilisateur appartient au groupe du cation ruthénium tris bipyridyle, des métallo-porphyrine de pyridinium et métallo-phtalocyanine solubles dans l'eau; et le relais d'électron appartient au groupe du méthylviologène, de l'ion chromique, de l'ion europique, de l'ion vanadique et des salicylates ou complexes à configuration éther desdits ions, et des complexes cobalteux macrocycliques.
- 4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le photosensibilisateur est le cation ruthénium tris bipyridyle et le relais d'électron est le méthylviologène.
- 5) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le photosensibilisateur fonctionne comme accepteur d'électrons et le relais d'électron fonctionne comme donneur d'électrons.

- 5 6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le photosensibilisateur appartient au groupe de la proflavine et de la thionine et le relais d'électron appartient au groupe du cation ferreux tris bipyridyle et du cation ferreux tris ortho-phénantroline.
- 10 7) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur générateur d'hydrogène est un métal finement divisé, appartenant au groupe des métaux platine, palladium, rhodium, iridium, ruthénium, osmium, argent et or, de leurs oxydes ou de leurs mélanges sous forme dispersée.
- 15 8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on disperse le catalyseur générateur d'hydrogène dans le mélange aqueux sous une forme colloïdale stabilisée.
- 20 9) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on emploie un agent protecteur perméable à l'eau pour maintenir ledit catalyseur sous une forme finement dispersée.
- 25 10) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur générateur d'oxygène est un oxyde de ruthénium, platine, iridium, manganèse, fer, cobalt, tantale ou titane ou leurs mélanges sous forme finement divisée.
- 30 11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le catalyseur est un mélange de bioxyde de ruthénium et de bioxyde de titane.
- 35 12) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le bioxyde de ruthénium est sous forme de colloïde stabilisé.
- 13) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur générateur d'oxygène est le bioxyde de ruthénium colloïdal et le catalyseur générateur d'hydrogène est le platine colloïdal.
- 14) Procédé selon la revendication 1, caractéri-

sé en ce que le catalyseur générateur d'oxygène est un mélange de bioxyde de ruthénium et de bioxyde de titane et le catalyseur générateur d'hydrogène est le platine finement divisé.

5 15) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on irradie par la lumière visible un mélange aqueux de chlorure de ruthénium tris bipyridyle et de méthylviologène en présence d'un mélange de bioxyde de ruthénium et de bioxyde de titane, et de platine
10 finement divisé.

15 16) Système photochimique, pour la production simultanée d'hydrogène et d'oxygène à partir de l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend: un mélange aqueux d'un photosensibilisateur et d'un relais d'électron, dont l'un fonctionne comme donneur d'électrons et
20 l'autre fonctionne comme accepteur d'électrons, un catalyseur générateur d'hydrogène et un catalyseur générateur d'oxygène; et un moyen d'irradiation dudit mélange aqueux par la lumière visible, pour initier un transfert d'électrons entre le photosensibilisateur, le
relais d'électron et l'eau, pour obtenir les produits
cherchés et régénérer lesdits photosensibilisateurs
et relais d'électron.

25 17) Système photochimique selon la revendication 16, caractérisé en ce que le photosensibilisateur, le catalyseur générateur d'hydrogène et le catalyseur générateur d'oxygène sont tels que définis dans l'une des revendications 2 à 15.