



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 01 B 3/06
C 01 B 13/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

643 215

⑳ Gesuchsnummer: 6673/80

㉔ Anmeldungsdatum: 05.09.1980

㉓ Priorität(en): 08.09.1979 GB 7931252
08.07.1980 GB 8022340

㉒ Patent erteilt: 30.05.1984

㉑ Patentschrift veröffentlicht: 30.05.1984

㉑ Inhaber:
Engelhard Corporation, Iselin/NJ (US)

㉒ Erfinder:
Michael Graetzel, Corsy
John Kiwi, Préverenges
Kuppuswamy Kalyanasundaram,
Chavannes-près-Renens
John Philp, Longlevens/Gloucester (GB)

㉓ Vertreter:
Hepatex-Ryffel AG, Zürich

⑤④ Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser.

⑤⑦ Eine wässrige Lösung, die einen Photosensibilisator, ein Elektronenrelais, von welchen Substanzen die eine als Elektronendonator und die andere als Elektronenakzeptor wirkt, einen Wasserstofferzeugungskatalysator und einen Sauerstofferzeugungskatalysator enthält, wird mit sichtbarem Licht bestrahlt, um gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser zu erzeugen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man mit sichtbarem Licht ein wässriges Gemisch bestrahlt, das einen Photosensibilisator und ein Elektronenrelais enthält, von welchen Substanzen die eine als Elektronendonator und die andere als Elektronenakzeptor wirkt, und dass man dabei die Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff mit einem Wasserstofferzeugungskatalysator und einem Sauerstofferzeugungskatalysator vermittelt, so dass der katalysierte Elektronenübergang zwischen dem Photosensibilisator, dem Elektronenrelais und dem Wasser die Erzeugung von Wasserstoff und von Sauerstoff und die cyclische Regenerierung des Photosensibilisators und des Elektronenrelais bewirkt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosensibilisator als Elektronendonator und das Elektronenrelais als Elektronenakzeptor wirkt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Photosensibilisator Ruthenium-tris-bipyridyl-Kation, wasserlösliches Pyridinium-metallo-porphyrin oder Metallo-phthalocyanin verwendet wird und dass als Elektronenrelais Methylviologen, Chrom (III)-Ionen, Europium (III)-Ionen, Vanadium (III)-Ionen, ein Salicylat- oder ein Kron-Äther-Komplex dieser Ionen oder ein makrocyclischer Cobalto-Komplex verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Photosensibilisator Ruthenium-tris-bipyridyl-Kation und als Elektronenrelais Methylviologen verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosensibilisator als Elektronenakzeptor und das Elektronenrelais als Elektronendonator wirkt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Photosensibilisator Proflavin oder Thionin verwendet wird und dass als Elektronenrelais Ferro-tris-bipyridyl-Kation oder Ferro-tris-orthophenantrolin-Kation verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Wasserstofferzeugungskatalysator Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium, Silber, Gold, Oxid dieser Metalle oder eine Mischung davon in fein verteilt dispergierter Form verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstofferzeugungskatalysator in dem wässrigen Gemisch in einer stabilisierten kolloidalen Form dispergiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein wasserdurchlässiges Schutzmittel verwendet wird, um den Katalysator in fein verteilt dispergierter Form zu halten.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Sauerstofferzeugungskatalysator ein Oxid von Ruthenium, Platin, Iridium, Mangan, Eisen, Kobalt, Tantal oder Titan oder eine Mischung solcher Oxide in fein verteilter Form verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator eine Mischung von Rutheniumdioxid und Titandioxid verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Rutheniumdioxid in der Form eines stabilisierten Kolloids verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Sauerstofferzeugungskatalysator kolloidales Rutheniumdioxid und als Wasserstofferzeugungskatalysator kolloidales Platin verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Sauerstofferzeugungskataly-

sator eine Mischung von Rutheniumdioxid und Titandioxid und als Wasserstofferzeugungskatalysator fein verteiltes Platin verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mit dem sichtbaren Licht ein wässriges Gemisch bestrahlt wird, welches Ruthenium-tris-bipyridyl-chlorid und Methylviologen in Gegenwart einer Mischung von Rutheniumdioxid und Titandioxid und fein verteiltem Platin enthält.

16. Photochemische Reaktionseinrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein wässriges Gemisch, das einen Photosensibilisator und ein Elektronenrelais, von welchen Substanzen die eine als Elektronendonator und die andere als Elektronenakzeptor wirkt, sowie einen Wasserstofferzeugungskatalysator und einen Sauerstofferzeugungskatalysator enthält, und Mittel zum Bestrahlen dieses wässrigen Gemisches mit sichtbarem Licht, um einen Elektronenübergang zwischen dem Photosensibilisator, dem Elektronenrelais und dem Wasser derart auszulösen, dass Wasserstoff und Sauerstoff gebildet werden und der Photosensibilisator und das Elektronenrelais regeneriert werden.

17. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosensibilisator als Elektronendonator und das Elektronenrelais als Elektronenakzeptor wirkt.

18. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosensibilisator Ruthenium-tris-bipyridyl-Kation, wasserlösliches Pyridinium-metallo-porphyrin oder Metallo-phthalocyanin ist und dass das Elektronenrelais Methylviologen, Chrom (III)-Ion, Europium (III)-Ion, Vanadium (III)-Ion oder ein Salicylat oder Kron-Äther-Komplex dieser Ionen oder ein makrocyclischer Cobalto-Komplex ist.

19. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosensibilisator Ruthenium-tris-bipyridyl-Kation und das Elektronenrelais Methylviologen ist.

20. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosensibilisator als Elektronenakzeptor und das Elektronenrelais als Elektronendonator wirkt.

21. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosensibilisator Proflavin oder Thionin ist und das Elektronenrelais Ferro-tris-bipyridyl-Kation oder Ferro-tris-orthophenantrolin-Kation ist.

22. Reaktionseinrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstofferzeugungskatalysator Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium, Silber, Gold, Oxid dieser Metalle oder eine Mischung davon in fein verteilt dispergierter Form ist.

23. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstofferzeugungskatalysator in dem wässrigen Gemisch in einer stabilisierten kolloidalen Form dispergiert ist.

24. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein wasserdurchlässiges Schutzmittel enthält, um den Katalysator in fein verteilt dispergierter Form zu halten.

25. Reaktionseinrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstofferzeugungskatalysator ein Oxid von Ruthenium, Platin, Iridium, Mangan, Eisen, Kobalt, Tantal oder Titan oder eine Mischung solcher Oxide in fein verteilter Form ist.

26. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Mischung von Rutheniumdioxid und Titandioxid ist.

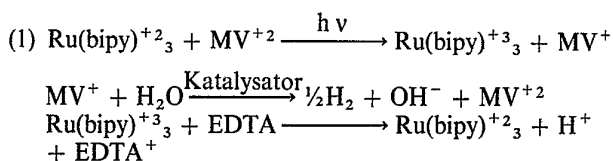
27. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass sie Rutheniumdioxid in der Form eines stabilisierten Kolloids enthält.

28. Reaktionseinrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstofferzeugungskatalysator kolloidales Rutheniumdioxid ist und der Wasserstofferzeugungskatalysator kolloidales Platin ist.

29. Reaktionseinrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstofferzeugungskatalysator eine Mischung von Rutheniumdioxid und Titandioxid ist und der Wasserstofferzeugungskatalysator fein verteiltes Platin ist.

30. Reaktionseinrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Gemisch Ruthenium-tris-bipyridyl-chlorid und Methylviologen in Gegenwart einer Mischung von Rutheniumdioxid und Titandioxid und fein verteiltem Platin enthält.

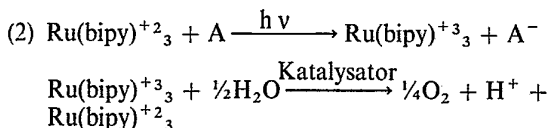
Es ist bekannt, dass man Wasserstoff aus wässrigen Lösungen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht erzeugen kann, unter Verwendung von Übergangsmetall-Komplexen oder anderen Chromophoren als Sensibilisatoren. Das bekannte Verfahren verwendet als Elektronenquelle einen Elektronendonator, welcher verbraucht wird. Die folgenden Gleichungen, in denen $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$ der Photosensibilisator ist, Methylviologen (MV^{+2}) der Elektronenakzeptor ist und Äthylendiamin-tetraessigsäure (EDTA) der als Verbrauchsmaterial eingesetzte Elektronendonator ist, illustrieren das Verfahren:



Darin ist $\text{MV}^{+2}/\text{MV}^{+}$ ein mögliches Elektronenrelais.

In diesem System wirkt MV^{+} in Gegenwart von Metallkatalysatoren auf Wasser, um Wasserstoff zu bilden; dem System muss aber ein Elektronendonator zugesetzt werden, der verbraucht wird, z.B. EDTA oder Triäthanolamin (TEOA).

Es ist auch bekannt, dass man mit einem analogen Verfahren in Gegenwart eines als Verbrauchsmaterial eingesetzten Elektronenakzeptors Sauerstoff aus Wasser erzeugen kann. In diesem Verfahren wird sichtbares Licht in einer wässrigen Lösung eines Sensibilisators, wie $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$, in Gegenwart eines Elektronenakzeptors, z.B. eines Kobalt-amin-Komplexes, absorbiert. Dabei wird $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$ oxydiert, und diese Substanz oxydiert, in Gegenwart eines Metall-Katalysators, Wasser zu Sauerstoff. Das Wasser selbst dient als Elektronenquelle:



wobei A einen geeigneten als Verbrauchsmaterial eingesetzten Akzeptor darstellt, der mit der Reduktion irreversibel zerstört wird.

In diesem System übernimmt $\text{Ru}(\text{bipy})^{+3}_3$ ein Elektron vom Wasser, somit das Sensibilisator-Kation $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$ wieder hergestellt und gleichzeitig Sauerstoff erzeugt wird.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, die Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser ohne

Verwendung von Substanzen zu ermöglichen, die im Prozess verbraucht werden und damit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses beeinträchtigen.

Zur Lösung dieser Aufgabe stellt die Erfindung das im Patentanspruch 1 definierte Verfahren und die im Patentanspruch 16 definierte Reaktionseinrichtung zur Verfügung.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren bzw. in der erfindungsgemässen Reaktionseinrichtung werden Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser gleichzeitig erzeugt, indem mit sichtbarem Licht Wasser bestrahlt wird, welches einen Photosensibilisator, ein Elektronenrelais und eine geeignete Kombination von Redox-Katalysatoren enthält.

Dabei wird das Wasser sowohl reduziert als auch oxydiert, und zwar durch Reduktions- und Oxydationsmittel, die in situ photochemisch durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht erzeugt werden.

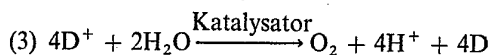
Das Verfahren ist das erste photochemische Verfahren für die durch sichtbares Licht induzierte Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser, das keinen Elektronendonator benötigt, der verbraucht wird. Es werden lediglich ein Sensibilisator, zwei Katalysatoren und ein Elektronenrelais, das beispielsweise als Elektronenakzeptor wirkt, verwendet. Damit ist das Verfahren nicht nur einfach in der Durchführung, sondern auch wirtschaftlich und sehr direkt.

Das Verfahren kann als eine Kombination eines Wasserstofferzeugungsverfahrens mit einem Sauerstofferzeugungsverfahren betrachtet werden, wobei beide Gase gleichzeitig erzeugt werden, ohne dass äussere Elektronendonatoren, wie EDTA oder TEOA, oder äussere Elektronenakzeptoren, wie Cobalt-amin-Komplexe oder Thalliumchlorid, eingesetzt werden müssten. Die Fähigkeit des Verfahrens, Sauerstoff ohne zusätzlichen Elektronenakzeptor zu erzeugen, ergibt sich beispielsweise durch die Affinität von $\text{Ru}(\text{bipy})^{+3}_3$ für die in der Lösung durch den Sauerstofferzeugungsprozess (1) erzeugten Elektronen.

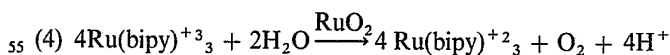
Nachstehend wird ein Sauerstofferzeugungsverfahren beschrieben, in welchem ein Elektronenakzeptor verbraucht wird.

Durch Licht induzierte Sauerstofferzeugung:

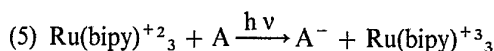
Ein Redox-Katalysator vermittelt die Erzeugung von Sauerstoff aus Wasser wie folgt:



wobei D^{+}/D ein Redox-Paar darstellt, beispielsweise $\text{Ru}(\text{bipy})^{+3}_3/\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$. RuO_2 ist ein besonders vorteilhafter Katalysator für diese Reaktion, weil es eine sehr niedrige Überspannung für die Sauerstoffentwicklung aufweist und in den Bereichen der pH-Werte und elektrochemischen Potentiale, die für die Sauerstoffentwicklung benötigt werden, chemisch stabil ist:



wobei $\text{Ru}(\text{bipy})^{+3}_3$ durch die folgende lichtinduzierte Elektronenübergangs-Reaktion erzeugt wird



in der A ein Akzeptor der beschriebenen Art ist, der verbraucht wird.

Ohne Katalysator wird $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$ nach Gleichung (5) irreversibel zu $\text{Ru}(\text{bipy})^{+3}_3$ oxydiert, während in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wie RuO_2 , die Photoreaktion bezüglich des Sensibilisators cyclisch wird, wenn an sie die Wasseroxydation (4) anschliesst.

Beispiel für diese Sauerstofferzeugung:

A. Kolloidaler Rutheniumdioxid-Katalysator

Eine neutrale Lösung von RuO_4 in Wasser (50 mg/25 ml) wurde langsam mit einer äquivalenten Menge einer wässrigen Lösung eines Copolymers von Styrol und Maleinsäureanhydrid gemischt. Der pH-Wert wurde auf 8 eingestellt und die Lösung eine Stunde lang gerührt. Unter diesen Bedingungen zersetzte sich das RuO_4 spontan zu RuO_2 in fein verteilter Form. Wegen der Wirkung des Schutzkolloids ergab sich keine Aggregation. Der RuO_2 -Gehalt betrug 0,82 mg/ml, und der mittlere Teilchenradius, bestimmt nach einem Verfahren mit quasi-elastischer Lichtsteuerung, betrug 40 nm.

B. Sauerstofferzeugung

Der gemäss Abschnitt A. erzeugte kolloidale Rutheniumdioxid-Katalysator (0,3 mg/150 ml) wurde in ein Reaktionsgefäss gegeben, und zu der Mischung wurden Ruthenium-tris-bipyridyl-chlorid ($4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und der Kobalt-Komplex $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$ ($1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) hinzugefügt. Der pH-Wert des Gemisches wurde auf 2 eingestellt.

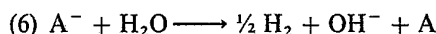
Vor der Beleuchtung wurde das System durch Spülen mit Stickstoff entlüftet. Das Reaktionsgefäss wurde dann verschlossen und während 15 Minuten einer Beleuchtung mit einer 250 Watt-Diaprojektorlampe ausgesetzt.

Während der Bestrahlung stieg der pH-Wert der Kobalt-Komplex-Lösung, was zur Bildung von Hydroxiden in der Form eines braunen Niederschlages führte. Durch Zugabe eines Puffers konnte die Bildung dieser unerwünschten Hydroxide verhindert werden. So wurden 0,25 ml Sauerstoffgas erhalten.

Nachstehend wird ein Wasserstofferzeugungsverfahren beschrieben, in welchem ein Elektronendonator verbraucht wird.

Durch Licht induzierte Wasserstofferzeugung:

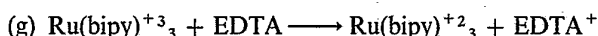
Die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff erfolgt über ein Reduktionsmittel A^- :



wobei das Reduktionsmittel beispielsweise die reduzierte Form von Methylviologen (MV^+) ist. Diese Reduktion erfordert einen geeigneten Katalysator der im Nachstehenden beschriebenen Art, damit Wasserstoffgas wirksam aus der Lösung erzeugt wird:

(7) $2\text{MV}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Katalysator}} 2\text{MV}^{+2} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
wobei das MV^+ aus Methylviologen, MV^{+2} , durch eine lichtinduzierte Elektronenübergangsreaktion mit einem Photosensibilisator, beispielsweise Ruthenium-tris-bipyridyl-Kation, erzeugt wird:

(8) $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3 + \text{MV}^{+2} \xrightarrow{h\nu} \text{MV}^+ + \text{Ru}(\text{bipy})^{+3}_3$
Die Regenerierung von $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$ erfolgt durch Reaktion mit einem Elektronendonator, der verbraucht wird, z. B. mit EDTA:



Beispiel für diese Wasserstofferzeugung:

A. Kolloidaler Pt-PVA-Katalysator

Polyvinylalkohol (M.S.: 60 000; 2%ige Lösung) wurde zu H_2PtCl_6 (250 mg) hinzugegeben. Diese Lösung wurde mit Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 8,0 neutralisiert und dann auf 100°C erhitzt und eine halbe Stunde lang gerührt. Danach wurde Wasser hinzugefügt, um eine Lösung mit einem Gesamtvolumen von 40 cm^3 zu erhalten. Wasserstoffgas wurde dann durch die Lösung geleitet, bis diese dunkel-grau-braun wurde, was anzeigte, dass die Platinaus-

fällung stattgefunden hatte. Der pH-Wert wird nach der Reduktion leicht sauer.

Das Gemisch wurde dann einer Zentrifugierung von 8 Stunden Dauer mit 13 000 U./min. ausgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit enthielt die leichteren Teilchen, während die schwereren Teilchen im Rückstand gefunden wurden.

Der so erhaltene Pt-PVA 60 000-Katalysator wies eine Platin-Konzentration von 3,5 mg pro 25 cm^3 Lösung auf. Die Diffusionsrate dieses Katalysators betrug $0,73 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, und der Radius R_h betrug 32 nm. (Der Radius R_h ist der hydrodynamische Radius der kombinierten Teilchen aus Platin und Kolloid.)

B. Wasserstofferzeugung

Eine wässrige Lösung von Ruthenium-tris-bipyridylchlorid [$\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$] ($4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), Methylviologen (MV^{+2} ; $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und Äthylendiamin-tetraessigsäure (EDTA; $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurde auf einen pH-Wert von 5 eingestellt.

Die Lösung wurde einer kontinuierlichen Bestrahlung durch eine normale «Osram XBO»-450 Watt-Lampe ausgesetzt, wobei das ultraviolette Licht mit einem 400 nm-Filter und das infrarote Licht durch eine 15 cm-Wasser-Absorberzelle ausgeschaltet wurde.

Zu der Lösung wurde der gemäss A. erhaltene Platin-Polyvinylalkohol-Katalysator hinzugefügt. Dieses katalytische Material enthielt 1 mg Platin auf 100 ml.

Der Katalysator vermittelte die Wasserstoffentwicklung mit einer Geschwindigkeit von 4 Liter Wasserstoff pro Tag und pro Liter Lösung.

Das Wasserstofferzeugungssystem gemäss Gleichungen (6)–(9) und das Sauerstofferzeugungssystem gemäss Gleichungen (3)–(5) bilden im wesentlichen je ein Halbsystem.

Ein Verfahren, das die beiden Systeme kombiniert, ist erwünscht, weil es die Spaltung von Wasser in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas und gleichzeitig eine Regenerierung wesentlicher Ausgangsmaterialien ermöglicht.

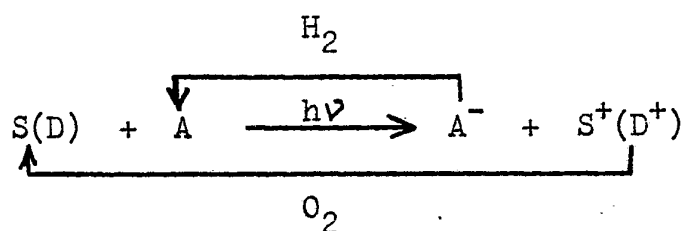
Gleichzeitige Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff

Die vorstehend beschriebenen Systeme zur Erzeugung von Wasserstoff und von Sauerstoff bilden in Wirklichkeit je ein Halbsystem.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die beiden beschriebenen Halbsysteme zu einem einheitlichen Verfahren zusammengefasst, mit welchem Wasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig erzeugt werden, wobei das wässrige Substrat nicht nur als Quelle von Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch als Elektronenquelle für das wasserstofferzeugende Halbsystem dient.

Das Verfahren erreicht dieses Resultat mit einer Kombination eines wasserstofferzeugenden und eines sauerstofferzeugenden Redox-Katalysators in einer für einen cyclischen Prozess überraschenden Weise. Das Verfahren wird durch die folgenden Gleichungen dargestellt, in denen der Sensibilisator S(D) zwei Funktionen hat, indem er sowohl als Sensibilisator als auch als Elektronendonator wirkt. Er wirkt als Sensibilisator, indem er sichtbares Licht absorbiert, um den elektronisch angeregten Zustand zu bilden, und er wirkt als Elektronendonator, indem der genannte angeregte Zustand das Elektronenrelais A zu A^- reduziert.

Das Elektronenrelais ist derart, dass es durch eine abschliessende Reaktion, unter Reduktion von Wasser zu Wasserstoff, rasch in seine oxydierte Form zurückkehrt, während gleichzeitig der oxydierte Sensibilisator unter Erzeugung von Sauerstoff aus Wasser in seine Ausgangsform regeneriert wird. Sowohl für die Wasserstofferzeugung als auch für die Sauerstofferzeugung sind selektive Katalysatoren erforderlich:



wobei S, S⁺, D, D⁺, A und A⁻ wie vorstehend angegeben sind.

Photosensibilisatoren, die in diesem Prozess verwendet werden können, sind neben dem Ruthenium-tris-bipyridyl-Kation beispielsweise auch wasserlösliche Pyridinium-metallo-porphyrine, wie wasserlösliches Pyridinium-zink-porphyrin, und Metallo-phthalocyanine, wie sulfoniertes Zink-phthalocyanin. Diese Verbindungen sind durch Licht anregbare Elektronendonatoren.

Wie im Nachstehenden noch erläutert, können jedoch als Elektronendonatoren auch Substanzen verwendet werden, die nicht durch Licht anregbar sind, z. B. Ferro-tris-bipyridyl-Kation oder Ferro-tris-phenantrolin-Kation, wenn diese Substanzen mit einem Elektronenrelais kombiniert werden, das seinerseits in einen durch Licht angeregten Zustand verbracht werden kann.

Damit der Photosensibilisator sowohl als Sensibilisator (S) als auch als Elektronendonator (D) wirken kann, muss er selektiv mit einem geeigneten Elektronenrelais kombiniert werden. Wenn der Elektronendonator (D) beispielsweise eine Substanz ist, die durch Lichtanregung in ihren angeregten Zustand S* verbracht werden kann, dann kann er mit einem Elektronenrelais (A) kombiniert werden, das nicht durch Licht anregbar, d. h. lichtunempfindlich, ist.

Wenn andererseits der Elektronendonator (D) nicht durch Bestrahlung in den angeregten Zustand S* verbracht werden kann, dann muss das Akzeptormolekül fähig sein, diesen molekular angeregten Zustand zu erreichen.

Geeignete Sensibilisator-Akzeptor-Kombinationen, die in dieser Weise verwendet werden können, sind in der nachstehenden Tabelle als Beispiele angegeben:

Tabelle

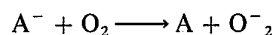
Anregbare Donatoren	Lichtunempfindliche Akzeptoren
Ruthenium-tris-bipyridyl-Kation	Methylviologen
Zink-N-tetramethylpyridinium-porphyrin	Chrom (III)-, Vanadium (III)- oder Europium (III)-Ionen und Salicylat oder makrocyclische Komplexe derselben
Phthalocyanin	Kron-Äther-Cobalto-Komplexe
Lichtunempfindliche Donatoren	Anregbare Akzeptoren
Ferro-tris-bipyridyl-Kation	Proflavin
Ferro-tris-ortho-phenantrolin-Kation	Thionin

Katalysatoren

Zum Vermitteln der Sauerstofferzeugung und der Wasserstofferzeugung wurden sehr aktive Katalysatoren verwendet. Die Erzeugung von Wasserstoff wurde durch Metallkatalysatoren der Platingruppe vermittelt. Typische geeig-

nete Katalysatoren sind Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium, Silber, Gold und die Oxide dieser Metalle in Pulverform oder als Kolloide sowie Mischungen derselben. Fein verteilt dispergierte Kolloide sind besonders wirksam. Die Herstellung von Katalysatoren dieser Gruppe ist in den GB-A-8 022 338 und GB-A-8 022 339 beschrieben. Ein fein verteilt dispergierter Platin-Katalysator war besonders nützlich für die Katalysierung der Wasserstofferzeugung.

Zum Vermitteln der Sauerstofferzeugung können Ruthenium, Platin und Iridium in Oxidform oder andere Übergangsmetalloxide, z. B. die Oxide von Mangan, Eisen, Kobalt, Tantal oder Titan, wie Di-tantal-pentoxid, Titandioxid u. dgl., und Mischungen dieser Oxide verwendet werden. Diese Katalysatoren können als Kolloide oder als Pulver eingesetzt werden; die kolloidalen Formen werden bevorzugt. Eine fein verteilt dispergierte Mischung von Rutheniumdioxid und Titandioxid erwies sich als besonders vorteilhaft für die Katalysierung der Sauerstoffentwicklung. Es soll hier nicht versucht werden, die genauen Wechselwirkungen zu erklären, welche auftreten können; jedoch scheint es, dass der Sauerstofferzeugungskatalysator und der Wasserstofferzeugungskatalysator, z. B. RuO₂ bzw. Pt, in dispergierter Form als Mikroelektroden wirken. Dabei dient das Rutheniumdioxid als Anode für die Sauerstoffentwicklung, und das Platin dient als Kathode für die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff. Die heterogenen Elektronenübergangsraten an den einen und den anderen Teilchen scheinen sich genügend zu unterscheiden, um einen Kurzschluss der Rück-Reaktion zu verhindern. Auch kann der Ladungsübergang vom reduzierten Elektronenrelais A⁻ an die Pt-Teilchen ausreichend mit der Quer-Reaktion



konkurrieren.

Platin ist ein Metallkatalysator, der zu der Klasse von Metallen gehört, welche Wasserstoff gut adsorbieren, und es weist sehr hohe Stromdichtewerte auf.

Der Elektronenübergang von A⁻ an die Pt-Teilchen stimmt diese kathodisch, bis die Wasserstoffbildung eintritt. Periodische Variationen der Wasserstoff-Überspannung mit der Atomnummer zeigen sich sowohl in sauren als auch in alkalischen Lösungen.

Andererseits kann die Sauerstoffentwicklung an Rutheniumoxid-Teilchen mit minimalem Energieverlust vor sich gehen, weil sich dieses Material durch eine niedrige anodische Überspannung für die Sauerstoffentwicklung auszeichnet.

Die Dispersität der Katalysatoren ist ein wichtiger Faktor, der die Sauerstoff- und Wasserstoff-Entwicklungsgeschwindigkeiten steuert. Eine kleinere Katalysatorgröße ist sowohl vom Standpunkt des Stofftransportes des elektroaktiven Mittels als auch hinsichtlich der Oberflächengröße pro Gramm eingesetzten Katalysators vorteilhaft.

pH-Werte:

Die Geschwindigkeiten der Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung sind vom pH-Wert abhängig, bei dem die Reaktion durchgeführt wird. Hohe Ausbeuten an Sauerstoff las-

sen sich am einfachsten bei pH-Werten von etwa 3–8, vorzugsweise etwa 4–5, erzielen. Die gleichen pH-Werte fördern auch die Umwandlung von $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$ in $\text{Ru}(\text{bipy})^{+3}_3$, mit daraus resultierender Entwicklung von Wasserstoffgas.

Die Temperatur ist nicht besonders kritisch für die Reaktion, und daher kann der Prozess der Einfachheit halber vorteilhaft bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden.

In den nachstehend beschriebenen Ausführungsbeispielen wurden Wasserstoff- und Sauerstoffgas gleichzeitig in einer Reaktionseinrichtung erzeugt, die Ruthenium-tris-bipyridyl-Kation als Sensibilisator und Dimethylviologen als Akzeptor enthielt.

Beispiel 1: Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff

Ein kolloidaler Rutheniumdioxid-Katalysator (1 mg/150 ml), hergestellt wie im vorstehenden «Beispiel für die Sauerstoffherzeugung» unter A) beschrieben, und ein kolloidaler Pt-Katalysator, stabilisiert mit Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (3 mg/100 ml), hergestellt wie im vorstehenden «Beispiel für die Wasserstoffherzeugung» unter A) beschrieben, wurden zu einer Lösung von Ruthenium-tris-bipyridyl-chlorid $[\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3] 2\text{Cl}^-$ (10^{-4}M) und Methylviologen (MV^{+2} ; 2.10^{-3}M) hinzugefügt. Das Gemisch (150 ml) wurde auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt.

Der in diesem Versuch verwendete kolloidale Platin-Katalysator wurde nach dem im «Beispiel für die Wasserstoffherzeugung» beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei jedoch eine 0,5%ige Lösung des Copolymers von Styrol und Maleinsäureanhydrid anstelle der dort angegebenen 2%igen Polyvinylalkohollösung eingesetzt wurde.

Das Gemisch wurde während 3 Stunden einer Bestrahlung mit einer 250 Watt-Diaprojektorlampe ausgesetzt. Während der Bestrahlung trat eine Entwicklung von Gas auf, das qualitativ und quantitativ analysiert wurde. Es wurden 0,3 ml Sauerstoff und 0,6 ml Wasserstoff erhalten.

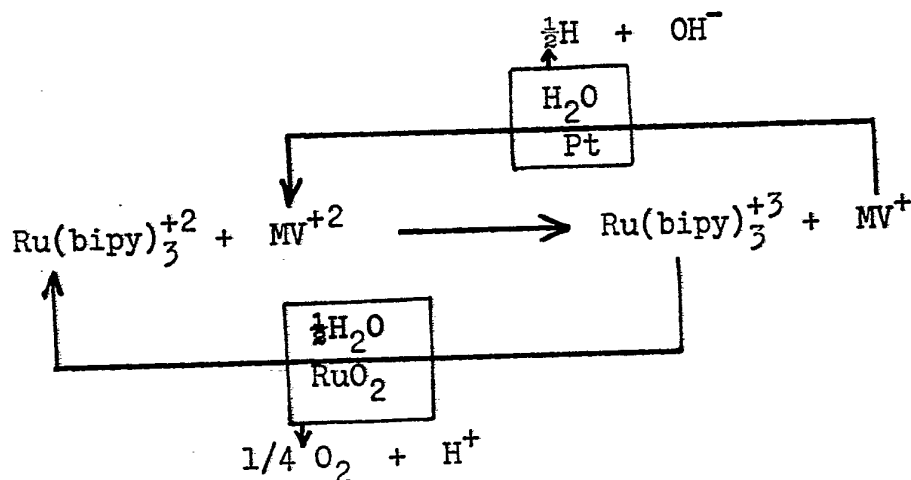
Es wurden auch Blindversuche durchgeführt, die zeigten, dass für die Wasserstoff- und Sauerstoffherzeugung sowohl die Gegenwart des fein verteilten Rutheniumdioxids als auch die Gegenwart des Pt-Katalysators wesentlich sind.

Wenn kolloidales Pt-Styrol-Maleinsäureanhydrid allein verwendet wird, wird das $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$ bei Beleuchtung rasch aufgebraucht. Es wurde kein Sauerstoff und nur eine bedeutungslose Menge Wasserstoff erzeugt.

Wenn beide Katalysatoren zusammen eingesetzt werden, beträgt der Verbrauch an $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$ während 3 Stunden Bestrahlung weniger als 5%. Die Umsatzzahl des $\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3$ beträgt wenigstens 100, was die cyclische Natur der Photolysereaktion zeigt.

Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei pulverförmiges Rutheniumdioxid (50 mg/150 ml) anstelle der kolloidalen Form dieses Katalysators eingesetzt wurde, die übrigen Bedingungen jedoch gleich waren. So wurden nach dreistündiger Beleuchtung von 150 ml Lösung 0,3 ml Sauerstoff und 0,6 ml Wasserstoff erhalten. Diese Resultate zeigen die grössere Wirksamkeit des kolloidalen Rutheniumdioxid-Katalysators, indem von diesem nur 1/50 der Menge benötigt wurde, in der das Rutheniumdioxid in Pulverform eingesetzt werden musste, um eine gleichwertige Menge an erzeugtem Produkt zu erhalten.

Die folgende Gleichung illustriert den Reaktionsmechanismus des Beispiels 1:



Das folgende Beispiel illustriert die gleichzeitige Erzeugung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas unter Verwendung eines anderen Katalysatorsystems als im Beispiel 1.

Beispiel 2: Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff

Als Ruthenium-Katalysator wird eine Mischung von Rutheniumdioxid (0,1 Gew.-% RuO_2) und n-Typ Titandioxid (mit Nd geimpft) verwendet. Dieses Material hat eine Korndurchmessergrösse von 100–200 nm und dient als Träger für fein verteiltes Platin (2,5–3,5 nm). Es wird nach dem Verfahren hergestellt, das in der GB-A-8 022 339 beschrieben ist. Die Absorption von Platin durch die Rutheniumdioxid-Titandioxid-Teilchen ($\text{RuO}_2\text{—TiO}_2$) wurde bewirkt, indem eine kolloidale Suspension von 40 mg Pt/Liter mit einer Suspension der $\text{RuO}_2\text{—TiO}_2$ -Teilchen

(500 mg/Liter) eine Stunde lang in Berührung gehalten wurde. In dieser Weise werden Teilchen erhalten, die sowohl die Funktion des Oxydationskatalysators als auch die Funktion des Reduktionskatalysators übernehmen können.

Der erfolgreiche Betrieb dieses Katalysators für die Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser unter der Einwirkung von sichtbarem Licht wurde wie folgt gezeigt: Zu der Katalysatorsuspension wurden Ruthenium-tris-bipyridyl-chlorid $[\text{Ru}(\text{bipy})^{+2}_3] 2\text{Cl}^-$ (10^{-4}M) und Methylviologen (MV^{+2} ; 5.10^{-3}M) hinzugefügt. Das Gemisch wurde auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt und dann einer Bestrahlung durch eine 250 Watt-Halogenlampe ausgesetzt. Das Licht von der Lampe wurde durch einen 15 cm-Wassermantel und ein Filter mit Grenzwellenlänge 400 nm gefiltert, um die Auswirkungen von infraroter und ultravioletter Beleuchtung zu eliminieren.

Anfänglich betrug die unter Beleuchtung beobachtete Wasserstoff-Entwicklungsgeschwindigkeit 120 ml/Liter pro Stunde. Gleichzeitig wurde Sauerstoff in einer Menge von 48 ml/Liter pro Stunde erzeugt. Dieser Wert, der unterhalb des stöchiometrischen Verhältnisses liegt, entsteht dadurch, dass Sauerstoff am Katalysator zurückgehalten wird; über eine längere Zeitdauer wird das stöchiometrische Verhältnis von 1 Mol Sauerstoff zu 2 Mol Wasserstoff erhalten.

Dieser Versuch illustriert die andauernde Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff über längere Zeiträume. So war nach 18 Stunden Bestrahlung die Menge des erzeugten Wasserstoffs 18 mal grösser als die in der ersten Stunde der Bestrahlung erzeugte.

In Abwesenheit des Katalysators oder der Kombination Sensibilisator-Elektronenrelais wurde keine Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung beobachtet.