

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/144368 A1

(43) Date de la publication internationale
31 août 2017 (31.08.2017)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 14/00 (2006.01) *C01B 3/04* (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01) *C25B 1/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/053653

(22) Date de dépôt international :
17 février 2017 (17.02.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2016/5125 23 février 2016 (23.02.2016) BE

(71) Déposant : H2WIN S.A. [BE/BE]; Rue du Gendarme 4,
1400 Nivelles (BE).

(72) Inventeurs : **LORGE, Philippe**; Rue du Gendarme 4,
1400 Nivelles (BE). **REMACLE, Claire**; Clos Robinson
19, 4600 Visé (BE). **GERIN, Stéphanie**; Rue le Marais 76
Boîte A3, 4530 Villers le Bouillet (BE). **JOB, Nathalie**;
Rue du Chêne 8, 4051 Vaux-sous-Chèvremont (BE).
FRANCK, Fabrice; Boulevard d'Avroy 80, 4000 Liège

(BE). **CALDARELLA, Giuseppe**; Rue des Nations Unies
104, 4430 Ans (BE). **GHYSELS, Bart**; Rue Alfred Ste-
vens 84, 1020 Laeken (BE). **GODAUX, Damien**; Allée du
Beau Vivier 44, 4100 Seraing (BE). **CARDOL, Pierre**;
Rue de Liège 128, 4800 Verviers (BE).

(74) Mandataire : **GEVERS**; Holidaystraat 5, 1831 Diegem
(BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PHOTOCATALYTIC DEVICE FOR THE PRODUCTION OF GASEOUS HYDROGEN

(54) Titre : DISPOSITIF PHOTO-CATALYTIQUE POUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE GAZEUX

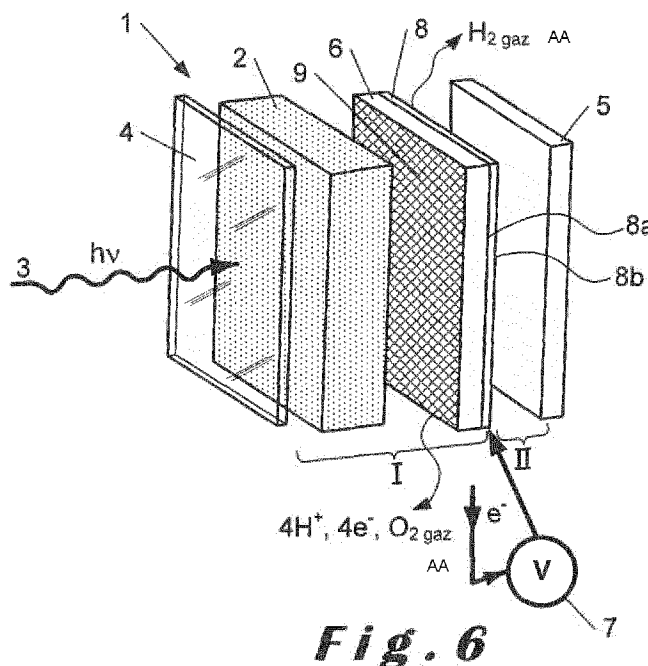


Fig. 6

AA gas

(57) Abstract : The invention relates to a photocatalytic aqueous-phase-dissociation device for producing gaseous hydrogen, said device being arranged such that at least one photocatalytic system that is in contact with the aqueous phase can be irradiated by a light source in order to produce gaseous oxygen, electrons and protons by means of a reaction involving the oxidation of the aqueous phase at an electron capture means. The device comprises: a first zone containing the aqueous phase; and a proton reduction means arranged to perform a reaction involving the reduction of the protons with the electrons so as to produce gaseous hydrogen, said proton reduction means being a proton exchange interface having a front face oriented towards the electron capture means and a back face, in which only the back face of the proton exchange interface comprises at least one catalyst and/or at least one catalytic system.

(57) Abrégé : Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux, ledit dispositif étant agencé de sorte que

[Suite sur la page suivante]



WO 2017/144368 A1

TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

qu'au moins un système photo-catalytique en contact avec ladite phase aqueuse puisse être irradié par une source lumineuse pour produire, via une réaction d'oxydation de ladite phase aqueuse au niveau d'un moyen de capture d'électrons, de l'oxygène gazeux, des électrons et des protons, ledit dispositif comprenant : - un première zone comprenant ladite phase aqueuse, et - un moyen de réduction desdits protons agencé pour réaliser une réaction de réduction desdits protons par lesdits électrons afin de produire de l'hydrogène gazeux, ledit moyen de réduction de protons étant une interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et une face dorsale, seule ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique.

Dispositif photo-catalytique pour la production d'hydrogène gazeux

La présente invention se rapporte à un dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux, ledit dispositif étant agencé de sorte qu'au moins un système photo-catalytique en contact avec ladite phase aqueuse puisse être irradié par une source lumineuse pour produire, via une réaction d'oxydation de ladite phase aqueuse, au niveau d'un moyen de capture d'électrons, de l'oxygène gazeux, des électrons et des protons, ledit dispositif comprenant :

- une première zone comprenant ladite phase aqueuse, et
- un moyen de réduction desdits protons agencé pour réaliser une réaction de réduction desdits protons par lesdits électrons afin de produire de l'hydrogène gazeux.

Par les termes « système photo-catalytique », on entend, au sens de la présente invention, un système comprenant au moins une photo-enzyme et/ou ses coenzymes ainsi que tout photo-catalyseur capable d'opérer une réaction d'oxydation d'une phase aqueuse.

Par les termes « phase aqueuse », on entend, au sens de la présente invention, une phase contenant uniquement de l'eau ou une phase contenant de l'eau et au moins un additif, par exemple un électrolyte (tampon) ou un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons.

Le développement de tels dispositifs a pour objectif premier de pouvoir fournir une énergie verte et renouvelable au départ d'une source lumineuse (par exemple au départ de la lumière solaire), ceci en essayant de se dispenser au moins en partie de tout autre apport énergétique permettant le fonctionnement du dispositif photo-catalytique.

Un tel dispositif photo-catalytique est connu de l'état de la technique et est utilisé pour obtenir, au départ d'une énergie lumineuse et d'eau, de l'hydrogène sous forme de gaz ($H_{2\text{ gaz}}$). Plus particulièrement, un

tel dispositif permet l'obtention d'hydrogène gazeux par réalisation (1) d'une réaction d'oxydation photo-catalytique (par exemple photo-enzymatique) d'une solution aqueuse donnant lieu à une libération d'oxygène gazeux (O_2 gaz), d'électrons (e^-) et de protons (H^+) et (2) d'une réaction de réduction desdits protons (H^+) par lesdits électrons (e^-), cette réaction de réduction produisant de l'hydrogène sous forme de gaz (H_2 gaz).

Dans une telle cellule ou dispositif photo-catalytique et plus particulièrement dans une cellule ou dispositif photo-enzymatique, l'oxydation de la solution aqueuse s'effectue typiquement au niveau d'une photo-anode comprenant une interface électrochimique (par exemple en carbone) et un système photo-catalytique (en particulier des photo-enzymes), lequel, sous illumination, est activé et dissocie les molécules d'eau. Typiquement, ce système photo-catalytique, par exemple des photo-enzymes, constitue le revêtement de l'anode.

A cette fin, dans une cellule photo-enzymatique (étant un type particulier de cellule photo-catalytique), peut être utilisé en tant que photo-enzyme, le PSII qui est le complexe moléculaire enzymatique naturel, siège de l'hydrolyse (photolyse ou oxydation) de l'eau dans les chloroplastes des cellules végétales lors de la photosynthèse. Durant la photosynthèse, et dans les dispositifs photo-enzymatiques de dissociation de l'eau, est opérée une dissociation de l'eau selon la première réaction suivante :



où $h\nu$ correspond à la lumière, H_2O est l'eau, H^+ représente un proton et e^- représente un électron, les photo-enzymes pouvant être par exemple le complexe enzymatique PSII.

Selon cette première réaction, les photo-enzymes, comme par exemple le complexe moléculaire enzymatique PSII, permettent donc de produire, sous l'effet de la lumière et par dissociation de l'eau, de l'oxygène (O_2 gaz), des protons libres (H^+) et des électrons (e^-).

Eventuellement, les électrons vont être pris en charge, dans la solution aqueuse, par un médiateur (accepteur) d'électrons (par exemple du 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone ou DCBQ) qui va leur faire gagner l'anode. Dès lors que l'anode est connectée électriquement à la cathode composée

5 d'une interface électrochimique (par exemple en platine et/ou comprenant des enzymes de type hydrogénase), les électrons vont gagner cette dernière. De leur côté, les protons vont gagner, par diffusion au travers de la phase aqueuse, la cathode (c'est-à-dire un moyen de réduction des protons) également. C'est au niveau de cette dernière que, finalement, les

10 électrons et les protons obtenus par dissociation de l'eau par action des photo-enzymes, vont former de l'hydrogène gazeux au travers d'une réaction de réduction des protons selon la deuxième réaction suivante :



De l'hydrogène gazeux ($\text{H}_2 \text{ gaz}$) est donc finalement obtenu et

15 peut être extrait du dispositif photo-enzymatique (photo-catalytique) en vue par exemple de son stockage.

De tels dispositifs photo-enzymatiques, étant un type particulier de dispositifs photo-catalytiques, sont connus de l'état de la technique et sont généralement composés de deux électrodes, par

20 exemple sous forme de grilles en carbone en platine et/ou en carbone baignant dans une même solution aqueuse et reliées entre elles, par exemple par l'intermédiaire d'un potentiostat. Avec les dispositifs photo-enzymatiques de dissociation de l'eau actuellement connus, ce potentiostat (ou tout autre appareillage adéquat) doit impérativement fournir un potentiel

25 énergétique additionnel non négligeable (dénommé « over-potential » ou encore BIAS) qui doit s'ajouter au potentiel énergétique initial des électrons au niveau de l'anode. Il apparait en effet, qu'avec les dispositifs photo-enzymatiques actuellement connus de l'état de la technique où les électrodes sont par exemple sous la forme de grilles en carbone, un tel

30 potentiel énergétique additionnel (par exemple imprimé sous la forme d'un potentiel électrique) est indispensablement requis pour permettre une

production d'hydrogène gazeux. Plus particulièrement, un tel potentiel énergétique additionnel est indispensable pour permettre un transfert des électrons produits au niveau de l'anode jusqu'à la cathode (moyen de réduction des protons) et donc pour permettre, au niveau de cette dernière, la réduction desdits protons H^+ en hydrogène gazeux, ceci par lesdits électrons e^- .

Il s'avère en effet que les électrons issus de l'eau sont confrontés à une cascade de transmission et à diverses interfaces à franchir avant de pouvoir d'abord gagner l'anode puis ensuite la cathode, chacune de ces transmissions et chacune de ces interfaces consommant une certaine énergie des électrons.

Par conséquent, avec les dispositifs actuels, il est nécessaire de fournir un potentiel énergétique additionnel non négligeable (de l'ordre du volt) pour que les électrons puissent disposer d'une énergie suffisante afin de surmonter toutes ces transmissions et toutes ces interfaces. Il convient donc de fournir indispensablement un potentiel énergétique additionnel non négligeable, par exemple par l'intermédiaire d'un potentiostat, de telle sorte que les électrons puissent disposer de suffisamment d'énergie pour gagner la cathode et y assurer la réduction des protons en hydrogène gazeux. Or, ceci est contraire à l'objectif premier de ce type de dispositif photo-enzymatique (dispositif photo-catalytique) qui est justement de produire de l'hydrogène gazeux uniquement au départ d'une source d'énergie lumineuse sans avoir à recourir à d'autres sources énergétiques ou en ne recourant à ces dernières que dans une moindre mesure. En effet, puisque l'énergie mise en œuvre dans le dispositif et le rendement énergétique du dispositif doivent être mesurés de façon globale, il apparaît que, pour les dispositifs photo-enzymatiques actuels, cette énergie globale et ce rendement énergétique résultent toujours de la somme de l'énergie lumineuse mise en œuvre via la source lumineuse et de l'énergie électrique mise en œuvre par exemple via le potentiostat.

Notons qu'il est également connu de l'état de la technique des dispositifs photo-catalytiques utilisant des photo-catalyseurs autres que des pho-enzymes.

De tout ceci, il ressort donc que, malheureusement, pour les dispositifs photo-catalytiques, et en particulier pour les dispositifs photo-enzymatiques actuels, il est indispensable de fournir un potentiel énergétique additionnel (ou over-potential) non négligeable de l'ordre du volt afin de pouvoir produire de l'hydrogène gazeux et donc qu'une source énergétique additionnelle non négligeable est nécessaire. Il en résulte que le bilan énergétique global et le rendement énergétique global ne sont pas optimaux puisque deux sources énergétiques différentes doivent être associées pour obtenir de l'hydrogène gazeux, l'une lumineuse et l'autre électrique.

Il existe donc un réel besoin de pouvoir procurer un dispositif photo-catalytique pour la production d'hydrogène gazeux qui puisse se dispenser de toute source énergétique additionnelle (par exemple d'une source énergétique électrique additionnelle) ou qui puisse du moins réduire considérablement le potentiel énergétique additionnel (ou over-potential) à apporter au dispositif.

Pour résoudre ce problème, il est prévu suivant l'invention, un dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux tel qu'indiqué au début, ledit dispositif étant caractérisé en ce que ledit moyen de réduction de protons est une interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et une face dorsale, seule ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique.

Par les termes « catalyseur » ou « système catalytique », on entend, au sens de la présente invention, tout agent ou tout ensemble d'agents permettant de catalyser une réaction d'oxydation et/ou de réduction.

Par les termes « seule ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique », on entend, au sens de la présente invention, qu'uniquement la face dorsale de l'interface échangeuse de protons est
5 dopée avec au moins un catalyseur et/ou avec au moins un système catalytique.

Selon l'invention, l'interface (comme par exemple une membrane) échangeuse de protons, dénommée également membrane à électrolyte polymère (PEM), est une interface permettant la conduction
10 protonique tout en ne laissant pas passer les gaz tels que le dioxygène ou le dihydrogène.

De façon surprenante, il a été montré, dans le cadre de la présente invention, qu'un tel dispositif, dont le moyen de capture de protons est une interface échangeuse de protons présentant une face frontale
15 orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et une face dorsale comprenant elle seule au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, permet de minimiser considérablement voire de se dispenser de tout apport d'un potentiel énergétique additionnel (over-potential). En effet, il a été déterminé que le dispositif suivant l'invention permet de
20 réduire d'un tiers au moins le potentiel énergétique additionnel (over-potential) à fournir au système lors de l'utilisation d'un dispositif selon l'invention.

Plus particulièrement, il a été déterminé, dans le cadre de la présente invention, qu'un potentiel énergétique additionnel moindre doit
25 être appliqué lorsque les protons gagnant l'interface échangeuse de protons sont pris en charge au niveau de la face frontale de cette dernière puis transportés au travers de cette interface échangeuse de protons de telle façon à gagner sa face dorsale où les protons sont directement réduits dès lors que seule la face dorsale de cette interface échangeuse de
30 protons comprend au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique.

De préférence, selon l'invention, ledit système photo-catalytique est un système comprenant au moins une photo-enzyme et/ou ses coenzymes ou un système comprenant tout photo-catalyseur capable d'opérer une réaction d'oxydation d'une phase aqueuse.

5 Avantageusement, selon l'invention, ledit au moins un système photo-catalytique est au moins une photo-enzyme étant le complexe enzymatique PSII, de préférence le complexe enzymatique PSII isolé du complexe enzymatique PSI et/ou d'autres protéines thylakoïdiennes. Le complexe enzymatique PSII peut être extrait de
10 membranes thylakoïdiennes d'organismes photosynthétiques puis peut être éventuellement purifié et/ou isolé du complexe enzymatique PSI ou d'autres complexes enzymatiques.

 Eventuellement, le complexe PSII est un complexe de synthèse résultant d'une étape de fabrication synthétique du complexe
15 enzymatique PSII.

 De préférence, selon l'invention, ledit au moins un système photo-catalytique en contact avec ladite phase aqueuse constitue le revêtement d'une première électrode, en particulier le revêtement d'une anode. Toutefois, il est prévu, dans le cadre de la présente invention, que le
20 système photo-catalytique, par exemple des photo-enzymes, puisse simplement se trouver en contact avec la phase aqueuse ou sous une forme leur permettant de se maintenir dans une zone particulière de la phase aqueuse.

 Préférentiellement, selon l'invention, ledit moyen de capture d'électrons comprend ou non au moins un catalyseur et/ou au moins un
25 système catalytique autre que ledit système photocatalytique.

 Avantageusement, selon l'invention, ledit au moins un catalyseur et/ou ledit au moins un système catalytique autre que ledit système photocatalytique comprend des enzymes de type hydrogénase
30 et/ou des particules de platine. Il a été déterminé que, outre un coût bien moindre par rapport au platine, des enzymes de type hydrogénase

permettent de prendre en charge un nombre plus élevé d'électrons par unité de temps (par seconde) mais aussi de réduire quelque peu le potentiel énergétique requis par le dispositif afin de produire de l'hydrogène gazeux. Les enzymes de type hydrogénase mentionnées plus haut peuvent
5 être éventuellement obtenues par voie de synthèse plutôt que d'être extraites au départ d'organismes naturels.

De préférence, selon l'invention, ledit moyen de capture d'électrons est une interface échangeuse de protons ou une grille en carbone.

10 Avantageusement, selon l'invention, ladite interface échangeuse de protons constitue une séparation entre ladite première zone comprenant ladite phase aqueuse et une deuxième zone non aqueuse.

Par les termes « deuxième zone non aqueuse », on entend
15 par exemple, au sens de la présente invention, une zone comprenant une phase solide ou une phase liquide non aqueuse ou une zone sans phase liquide.

De préférence, selon l'invention, ladite séparation est une séparation ne laissant pas passer ladite phase aqueuse ni les gaz (en
20 particulier l'O₂) tout en laissant passer les protons. Une telle séparation suivant l'invention permet, dans un mode de réalisation, d'assurer que la réaction de réduction ne s'effectue qu'au niveau d'une zone non aqueuse. Dans ce cas, la séparation (l'interface par exemple sous forme d'une membrane) présentant une face frontale et une face dorsale, il est prévu,
25 selon l'invention, que la face frontale soit en contact avec la phase aqueuse ou en contact direct avec l'anode et donc orientée du côté de la première zone aqueuse tandis qu'il est prévu que la face dorsale dopée avec un catalyseur (par exemple avec du carbone et/ou du platine) soit orientée du côté de la deuxième zone non aqueuse, la réaction de réduction des
30 protons par les électrons afin d'obtenir de l'hydrogène gazeux s'effectuant uniquement au niveau de la face dorsale de l'interface (membrane) et donc

uniquement du côté de la zone non aqueuse. Ceci est possible dès lors que, comme indiqué plus haut, la séparation (membrane) ne laisse pas passer la phase aqueuse mais laisse passer les protons vers la deuxième zone non aqueuse, les protons étant réduits uniquement au niveau de la face dorsale de cette séparation (interface) et donc au niveau de la deuxième zone non aqueuse. Dans le cadre de la présente invention, il a été déterminé qu'une réduction des protons au niveau d'une zone non aqueuse permet d'optimiser l'intensité (la grandeur / importance du courant) pour un même potentiel énergétique appliqué au système.

Avantageusement, selon le dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux suivant l'invention, un moyen de contact est présent au niveau dudit moyen de capture d'électrons et/ou au niveau dudit moyen de réduction des protons. Par exemple, un tissu en carbone est prévu pour assurer un contact électrique optimal entre ledit moyen de capture d'électrons et ledit moyen de réduction des protons, ceci par l'intermédiaire par exemple d'un potentiostat.

De préférence, selon l'invention, ladite phase aqueuse est une phase contenant uniquement de l'eau ou une phase contenant de l'eau et au moins un additif, par exemple un électrolyte ou un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons.

Avantageusement, selon l'invention, ladite phase aqueuse comprend en outre un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons. A titre d'exemple, ledit médiateur de transport d'électrons ou ledit accepteur d'électrons peut être un dérivé de la quinone, de préférence la 2,6-diméthylbenzoquinone, la 2,6-dichloro-p-benzoquinone ou la 1,4-benzoquinone. Eventuellement, ledit médiateur de transport d'électrons ou ledit accepteur d'électrons est sous forme de nanotubes de carbone (Carbon Nano-Tube) ou de ferricyanure.

De préférence, selon l'invention, ladite phase aqueuse présente une valeur de pH comprise entre 4 et 8, de préférence une valeur de pH comprise entre 6 et 7.

Avantageusement, le dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux suivant l'invention comprend en outre un dispositif additionnel de récupération et d'évacuation de gaz. Par exemple, ce dispositif peut se présenter sous la forme d'un dispositif assurant un flux azote au niveau de ladite deuxième zone non aqueuse, ceci afin de récupérer et d'évacuer les gaz présents dans ladite deuxième zone non aqueuse, notamment récupérer et évacuer l'hydrogène gazeux produit par réduction des protons au niveau de cette deuxième zone non aqueuse.

Avantageusement, le dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux suivant l'invention comprend en outre un dispositif additionnel de détection d'hydrogène gazeux.

Avantageusement, le dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux suivant l'invention comprend en outre un potentiostat.

De préférence, selon l'invention, ladite source de lumière se trouve dans la phase aqueuse. En effet, plutôt que d'avoir une source de lumière externe au dispositif photo-catalytique, celle-ci peut être immergée dans la phase aqueuse. Dès lors, les photons n'ont plus à traverser une paroi frontale du dispositif photo-catalytique, ce qui contribue à optimiser le rendement de ce dernier. Par exemple, à cette fin pourraient être utilisées des fibres optiques.

Avantageusement, ledit médiateur de transport d'électrons ou ledit accepteur d'électrons est présent dans la phase aqueuse à une concentration comprise entre 1picoM et 1M. De préférence ledit médiateur de transport d'électrons ou ledit accepteur d'électrons est présent dans la phase aqueuse à une concentration comprise entre 10 μ M et 1mM. De

préférence, pour les organismes photosynthétiques, le PSII est présent dans la phase aqueuse à une concentration comprise entre $1\mu\text{g Chl}/\text{cm}^2$ et $1\text{g Chl}/\text{cm}^2$, de préférence entre $20\mu\text{g Chl}/\text{cm}^2$ et $200\mu\text{g Chl}/\text{cm}^2$. Au sens de l'invention, les concentrations en PSII sont traditionnellement
5 exprimées par rapport à la concentration en chlorophylle totale (Chl). Par concentration en chlorophylle totale, il faut entendre au sens de l'invention la concentration en chlorophylles A et B. Lorsqu'il s'agit d'organismes photosynthétiques ne comportant pas de chlorophylle, la présence de PSII dans la phase aqueuse est quantifiée, selon l'invention,
10 par un dosage de la phéophytine.

D'autres formes de réalisation du dispositif suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet un procédé de production d'hydrogène gazeux avec un dispositif photo-catalytique selon l'invention,
15 ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- une irradiation d'au moins un système photo-catalytique en contact avec une phase aqueuse présente dans une première zone, par une source lumineuse, pour produire, via une réaction d'oxydation de ladite phase aqueuse au niveau d'un moyen de capture
20 d'électrons, de l'oxygène gazeux, des électrons et des protons, et
- une capture desdits protons, au niveau d'une interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et présentant une face dorsale comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, afin que
25 lesdits protons soient réduits en hydrogène gazeux via une réaction de réduction desdits protons par lesdits électrons au niveau de ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons.

D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet une utilisation d'un dispositif photo-catalytique selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une phase aqueuse et d'une source de lumière.

5 D'autres formes d'utilisation d'un dispositif photo-catalytique selon l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux dessins annexés.

10 La figure 1 est une vue schématique éclatée d'un dispositif photo-catalytique connu de l'état de la technique pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une phase aqueuse et d'une source de lumière.

15 La figure 2 est une vue schématique éclatée d'un dispositif photo-catalytique selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une phase aqueuse et d'une source de lumière.

20 La figure 3 illustre, au cours du temps et pour un dispositif tel qu'illustré à la figure 2 comprenant soit une interface échangeuse de protons dopée avec du platine (courbe en trait continu) soit une interface échangeuse de protons non dopée et une grille de platine (courbe en trait interrompu), la quantité de courant passant depuis l'anode vers la cathode lors de l'application, via le potentiostat, d'un potentiel énergétique additionnel (over-potential) d'une valeur de 0,6V.

25 La figure 4 est une vue schématique éclatée d'un autre dispositif photo-catalytique selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une phase aqueuse et d'une source de lumière.

30 La figure 5 est un graphique comparant les résultats enregistrés au travers de mesures d'ampéro-multivoltage (de 0,1V à 0,9V) pour les dispositifs suivant l'invention illustrés aux figures 2 (trait interrompu) et 4 (trait continu) comprenant une interface échangeuse de protons dopée.

La figure 6 est une vue schématique éclatée d'un autre dispositif photo-catalytique selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une phase aqueuse et d'une source de lumière.

Sur les figures, les éléments identiques ou analogues portent
5 les mêmes références.

La figure 1 illustre un dispositif 1 de l'état de la technique pour produire de l'hydrogène gazeux (H_2 gaz) au départ d'une phase aqueuse 2 et d'une source de lumière 3. Ce dispositif 1 comprend une paroi frontale 4 permettant aux photons issus de la source de lumière 3 d'irradier un
10 système photo-catalytique 9 en contact avec la phase aqueuse 2. Ce dispositif comprend également une paroi dorsale 5, par exemple une paroi dorsale 5 en un polymère adéquat. Bien entendu, le dispositif 1 comprend également des parois supérieure et inférieure et des parois latérales de telle façon à former, avec les parois frontale et dorsale, un dispositif
15 (générateur) étanche. Par exemple, la paroi frontale 4 peut être en verre, étant entendu que tout matériau adéquat permettant aux photons issus de la source de lumière 3 d'irradier le système photo-catalytique 9 en contact avec la phase aqueuse 2 est couvert par la présente invention.

Dans la phase aqueuse 2 baigne une anode 6 (par exemple
20 une anode 6 en carbone) comprenant des photo-enzymes de type PSII comme système photo-catalytique 9, reliée par l'intermédiaire d'un potentiostat 7 à une cathode 8 baignant également dans la même phase aqueuse 2. Un système photo-catalytique sous la forme de photo-enzymes 9 forme un revêtement de l'anode 6 et est disposé sur cette dernière de
25 telle sorte que les photons puissent l'activer : sous l'action de la lumière (photons), les photo-enzymes 9 (par exemple le complexe moléculaire PSII) vont être le siège d'une réaction d'oxydation de la phase aqueuse 2 afin d'y produire de l'oxygène gazeux (O_2 gaz), des électrons ($4 e^-$) et des protons libres ($4 H^+$).

30 Préférentiellement, la phase aqueuse 2 comprend un médiateur de transport d'électrons (ou accepteur d'électrons) (par exemple

de type DCBQ) prenant en charge ces derniers pour leur faire gagner l'anode 6 de telle sorte que, puisque cette dernière est connectée électriquement à la cathode 8 par l'intermédiaire d'un potentiostat 7, les électrons puissent gagner la cathode 8 et y rejoindre les protons, lesquels
5 auront également gagné la cathode 8 au travers de la phase aqueuse 2. Se réalise alors, au niveau de la cathode 8, une réaction de réduction des protons H^+ par les électrons e^- de telle sorte à former de l'hydrogène gazeux ($H_{2\text{ gaz}}$).

La figure 2 illustre un dispositif 1 selon l'invention pour
10 produire de l'hydrogène gazeux ($H_{2\text{ gaz}}$) au départ d'une phase aqueuse 2 et d'une source de lumière 3, laquelle peut par exemple être une lumière LED rouge ou une lumière de type halogène. Ce dispositif 1 comprend une paroi frontale 4 permettant aux photons issus de la source de lumière 3 d'irradier un système photo-catalytique 9 en contact avec la phase aqueuse
15 2. Ce dispositif comprend également une paroi dorsale 5, par exemple une paroi dorsale 5 en un polymère adéquat. Bien entendu, le dispositif 1 comprend également des parois supérieure et inférieure et des parois latérales de telle façon à former, avec les parois frontale et dorsale, un dispositif (réacteur) étanche. Par exemple, la paroi frontale 4 peut être en
20 verre, étant entendu que tout matériau adéquat permettant aux photons issus de la source de lumière 3 d'irradier le système photo-catalytique 9 en contact avec la phase aqueuse 2 est couvert par la présente invention.

Dans la phase aqueuse 2 baigne une anode 6 (par exemple une anode 6 en carbone) comprenant des photo-enzymes (par exemple
25 des photo-enzymes de type PSII) et reliée par l'intermédiaire d'un potentiostat 7 à une interface sous la forme d'une membrane 8 échangeuse de protons présentant une face frontale 8a orientée vers ledit moyen de capture d'électrons 6 et présentant une face dorsale 8b comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique,
30 la membrane (interface) 8 baignant également dans la même phase aqueuse 2. Un système photo-catalytique sous la forme de photo-enzymes

9 forme un revêtement de l'anode 6 et est disposé sur cette dernière de telle sorte que les photons puissent les activer : sous l'action de la lumière (photons), les photo-enzymes 9 (par exemple le complexe moléculaire PSII) vont être le siège d'une réaction d'oxydation de la phase aqueuse 2 afin d'y produire de l'oxygène gazeux ($O_{2\text{ gaz}}$), des électrons ($4 e^-$) et des protons libres ($4 H^+$). Plus particulièrement, la membrane (interface) 8 présente une face frontale 8a en contact avec la phase aqueuse 2 et présente également une face dorsale 8b également en contact avec la phase aqueuse 2 et étant dopée avec du platine de telle façon à pouvoir jouer le rôle de cathode. La réaction de réduction des protons (H^+) par les électrons (e^-) afin d'obtenir de l'hydrogène gazeux ($H_{2\text{ gaz}}$) s'effectue uniquement au niveau de la face dorsale 8b de la membrane (interface) 8.

Préférentiellement, la phase aqueuse 2 comprend un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons (par exemple de type DCBQ) prenant en charge ces derniers pour leur faire gagner l'anode 6 de telle sorte que, puisque cette dernière est connectée électriquement à la membrane (interface) 8 par l'intermédiaire d'un potentiostat 7, les électrons puissent gagner la membrane (interface) 8 et y rejoindre les protons, lesquels auront également gagné la membrane (interface) 8 au travers de la phase aqueuse 2. Se réalise alors, au niveau de la face dorsale de la membrane (interface) 8, une réaction de réduction des protons H^+ par les électrons e^- de telle sorte à former de l'hydrogène gazeux ($H_{2\text{ gaz}}$). Eventuellement, un tissu en carbone (Gaz Diffusion Layer – GDL) est placé sur la face dorsale 8b (orientée vers la paroi 5) de la membrane (interface) 8 (dopée et jouant le rôle de cathode) pour former une couche de contact électrique entre la membrane (cathode) 8 et le potentiostat 7.

La figure 3 illustre au cours du temps et pour un dispositif tel qu'illustré à la figure 2 comprenant soit une interface échangeuse de protons dopée avec du platine selon l'invention (courbe en trait continu), soit une interface échangeuse de protons non dopée et une

grille de platine selon l'état de la technique (courbe en trait interrompu), la quantité de courant passant depuis l'anode vers la cathode lors de l'application, via le potentiostat, d'un potentiel énergétique additionnel (over-potential) d'une valeur de 0,6V. Afin de réaliser ces essais expérimentaux, une lumière de type halogène émettant 600 μ moles de photons utiles au système photosynthétique/(s.m²) a été utilisée afin d'irradier la phase aqueuse 2 (une lumière de type LED rouge émettant 600 μ moles de photons utiles au système photosynthétique /(s.m²) a également été utilisée dans le cadre de ces essais comme source de lumière, ce qui a permis d'observer des résultats identiques). Par ailleurs, pour ces essais, la phase aqueuse 2 comprend du DCBQ (0,75 mM) en tant que médiateur de transport d'électrons et un tampon (NaCl 50 mM, MES 20 mM, MgCl 2mM), l'anode 6 est une anode en carbone comprenant des photo-enzymes 9 de type PSII (30 μ g Chl/cm²).

Dès lors qu'il peut être considéré que l'intégrale sous chacune de ces courbes est proportionnelle à la quantité d'hydrogène gazeux produit ($H_{2 \text{ gaz}}$), il ressort clairement des résultats obtenus que, pour un même potentiel énergétique additionnel (over-potential) de 0,6V appliqué au système, une quantité plus importante d'hydrogène gazeux produit ($H_{2 \text{ gaz}}$) est produite lorsque le dispositif comprend une interface échangeuse de protons dopée jouant le rôle de cathode, ceci en comparaison avec un dispositif dans lequel sont présentes une interface échangeuse de protons non dopée et une grille de platine.

La figure 4 illustre un autre dispositif 1 photo-catalytique selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux ($H_{2 \text{ gaz}}$) au départ d'une phase aqueuse 2 et d'une source de lumière 3, laquelle peut par exemple être une lumière LED rouge ou une lumière de type halogène. Ce dispositif 1 selon l'invention comprend les mêmes éléments que ceux illustrés et décrits à la figure 2, mais ce dispositif 1 selon l'invention tel qu'illustré à la figure 4 présente une première zone I aqueuse et une deuxième zone II non aqueuse. Selon ce mode de réalisation, une interface sous la forme

d'une membrane 8 de type PEM dopée avec du platine constitue une séparation entre la première zone I aqueuse et la deuxième zone II non aqueuse. Le dopage de la face dorsale de la membrane (interface) 8 avec du carbone et du platine permet à celle-ci de jouer le rôle de cathode. Cette

5 séparation sous forme d'une membrane (interface) 8 ne laisse pas passer la phase aqueuse 2 ni les gaz mais laisse passer les protons (H^+) depuis ladite zone I aqueuse vers ladite zone II non aqueuse. Plus particulièrement, cette membrane (séparation) présente une face frontale 8a en contact avec la phase aqueuse 2 et est orientée du côté de la

10 première zone I aqueuse. Cette membrane (séparation) présente également une face dorsale 8b dopée avec du platine de telle façon à pouvoir jouer le rôle de cathode, cette face dorsale 8b étant orientée du côté de la deuxième zone II non aqueuse, la réaction de réduction des protons (H^+) par les électrons (e^-) afin d'obtenir de l'hydrogène gazeux (H_2

15 gaz) s'effectuant uniquement au niveau de la face dorsale 8b de la séparation (membrane) et donc uniquement du côté de la zone II non aqueuse. Eventuellement, un tissu en carbone (Gaz Diffusion Layer – GDL) est placé sur la face dorsale 8b (orientée vers la paroi 5) de la membrane (interface) 8 (dopée et jouant le rôle de cathode) pour former une couche

20 de contact électrique entre la cathode 8 et le potentiostat 7.

La figure 5 est un graphique comparant les résultats enregistrés au travers de mesures d'ampéro-multivoltage (de 0,1V à 0,9V) pour les dispositifs suivant l'invention illustrés aux figures 2 (trait interrompu) et 4 (trait continu). Pour chacun de ces modes de réalisation

25 illustrés aux figures 2 ou 4, une interface échangeuse de protons (membrane PEM) dopée avec du platine (sur sa face dorsale) joue le rôle de cathode. Comme il ressort de ce graphique, l'intensité du courant (μA) est plus importante, pour un même potentiel appliqué au système, lorsque ce dernier comprend une interface échangeuse de protons dopée avec du

30 platine et séparant une première zone aqueuse d'une deuxième zone non aqueuse (mode de réalisation de la figure 4). Sur ce graphique, ce mode de

réalisation de la figure 4 est comparé à un dispositif selon la figure 2 où n'est pas présente cette zone non aqueuse. Il ressort de ceci que le mode de réalisation selon l'invention illustré à la figure 4 présentant une zone non aqueuse où a lieu la réaction de réduction des protons permet d'optimiser
5 l'intensité de courant, ce qui implique une production d' H_2 gaz plus importante pour une application d'un potentiel énergétique identique et prédéterminé, en comparaison avec un dispositif selon l'invention ne comprenant pas de zone non aqueuse.

Afin de réaliser ces essais expérimentaux, une lumière de
10 type halogène émettant 600 μ moles de photons utiles au système photosynthétique/(s.m²) a été utilisée afin d'irradier la phase aqueuse 2 (une lumière de type LED rouge émettant également 600 μ moles de photons utiles au système photosynthétique /(s.m²) a également été utilisée dans le cadre de ces essais comme source de lumière, ce qui a permis
15 d'observer des résultats identiques). Par ailleurs, pour ces essais, la phase aqueuse 2 comprenant du DCBQ (0,75 mM) en tant que médiateur de transport d'électrons et un tampon (NaCl 50 mM, MES 20 mM, MgCl 2mM), l'anode 6 est une anode en carbone comprenant des photo-enzymes 9 de type PSII (30 μ g Chl/cm²). En outre, pour le mode de réalisation illustré à
20 la figure 4, était présent lors des essais, un dispositif additionnel de récupération et d'évacuation de gaz présents dans la zone non aqueuse.

La figure 6 est une vue schématique d'un autre dispositif photo-catalytique selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux (H_2 gaz) au départ d'une phase aqueuse 2 et d'une source de lumière 3. Ce
25 dispositif 1 est identique à celui illustré à la figure 4, à la différence que la membrane (interface) 8 est accolée à la face dorsale de l'anode 6. La membrane (interface) 8 constitue une séparation entre la première zone I aqueuse et la deuxième zone II non aqueuse et est dopée avec du carbone et du platine de telle façon à pouvoir jouer le rôle de cathode. Cette
30 séparation sous forme d'une membrane (interface) 8 ne laisse pas passer la phase aqueuse 2 ni les gaz mais laisse passer les protons (H^+). Plus

particulièrement, cette membrane (interface) 8 présente une face frontale 8a en contact direct avec l'anode 6 (par accollement contre la face dorsale de l'anode 6), cette face frontale 8a étant orientée du côté de la première zone I aqueuse. Cette membrane (interface) 8 présente également une
5 face dorsale 8b dopée avec du platine de telle façon à pouvoir jouer le rôle de cathode, cette face dorsale 8b étant orientée du côté de la deuxième zone II non aqueuse. La réaction de réduction des protons (H^+) par les électrons (e^-) afin d'obtenir de l'hydrogène gazeux (H_2 gaz) s'effectue uniquement dans cette zone II non aqueuse au niveau de la face dorsale
10 8b de la membrane 8. Eventuellement, un tissu en carbone (Gaz Diffusion Layer – GDL) est placé sur la face dorsale 8b (orientée vers la paroi 5) de la membrane (interface ou séparation) 8 (dopée et jouant le rôle de cathode) pour former une couche de contact électrique entre la cathode 8 et le potentiostat 7.

15 Selon ce mode de réalisation suivant l'invention illustré à la figure 6, la réaction de réduction s'effectue dans la zone II non aqueuse mais, en plus, les protons obtenus dans la phase aqueuse via la réaction d'oxydation sont directement pris en charge par la membrane (interface) 8 sans avoir à traverser une phase aqueuse comme c'est le cas pour le
20 mode de réalisation selon l'invention illustré à la figure 4. Ici, les protons ne se retrouvent pas dans une phase aqueuse à nouveau : ils sont pris en charge directement par la membrane (interface) 8 qui joue le rôle de cathode 8 dans la zone II non aqueuse.

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune
25 façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux, ledit dispositif étant
5 agencé de sorte qu'au moins un système photo-catalytique en contact avec ladite phase aqueuse puisse être irradié par une source lumineuse pour produire, via une réaction d'oxydation de ladite phase aqueuse, au niveau d'un moyen de capture d'électrons, de l'oxygène gazeux, des électrons et des protons, ledit dispositif comprenant :
- 10 - une première zone comprenant ladite phase aqueuse, et
- un moyen de réduction desdits protons agencé pour réaliser une réaction de réduction desdits protons par lesdits électrons afin de produire de l'hydrogène gazeux,
ledit dispositif étant caractérisé en ce que ledit moyen de réduction de
15 protons est une interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et une face dorsale, seule ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique.
- 20 2. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit système photo-catalytique est un système comprenant au moins une photo-enzyme et/ou ses coenzymes ou un système comprenant tout photo-catalyseur capable d'opérer une
25 réaction d'oxydation d'une phase aqueuse.
3. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit au moins un système photo-catalytique est au moins une photo-enzyme étant le complexe enzymatique PSII, de
30 préférence le complexe enzymatique PSII isolé du complexe enzymatique PSI et/ou d'autres protéines thylakoïdiennes.

4. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit au moins un système photo-catalytique en contact avec ladite phase aqueuse constitue le revêtement d'une première électrode, en particulier le revêtement d'une anode.

5. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit moyen de capture d'électrons comprend ou non au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique autre que ledit système photo-catalytique.

6. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit au moins un catalyseur et/ou ledit au moins un système catalytique autre que ledit système photocatalytique comprend des enzymes de type hydrogénase et/ou des particules de platine

7. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit moyen de capture d'électrons est une interface échangeuse de protons ou une grille en carbone.

8. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite interface échangeuse de protons constitue une séparation entre ladite première zone comprenant ladite phase aqueuse et une deuxième zone non aqueuse.

9. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite séparation est une séparation ne laissant

pas passer ladite phase aqueuse ni les gaz tout en laissant passer les protons.

5 10. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'un moyen de contact est présent au niveau dudit moyen de capture d'électrons et/ou au niveau dudit moyen de capture d'électrons.

10 11. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ladite phase aqueuse est une phase contenant uniquement de l'eau ou une phase contenant de l'eau et au moins un additif, par exemple un électrolyte ou un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons.

15 12. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ladite phase aqueuse comprend en outre un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons.

20 13. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ladite phase aqueuse présente une valeur de pH comprise entre 4 et 8, de préférence une valeur de pH comprise entre 6 et 7.

25 14. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un dispositif additionnel de récupération et d'évacuation de gaz présents.

30 15. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un dispositif additionnel de détection d'hydrogène gazeux.

16. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un potentiostat.

5 17. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que ladite source de lumière se trouve dans la phase aqueuse.

10 18. Procédé de production d'hydrogène gazeux avec un dispositif photo-catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- une irradiation d'au moins un système photo-catalytique en contact avec une phase aqueuse présente dans une première zone, par une source lumineuse, pour produire, via une réaction d'oxydation de ladite phase aqueuse au niveau d'un moyen de capture d'électrons, de l'oxygène gazeux, des électrons et des protons, et
- 15 - une capture desdits protons, au niveau d'une interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et présentant une face dorsale comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, afin que
- 20 lesdits protons soient réduits en hydrogène gazeux via une réaction de réduction desdits protons par lesdits électrons au niveau de ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons.

25 19. Utilisation d'un dispositif photo-catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une phase aqueuse et d'une source de lumière.

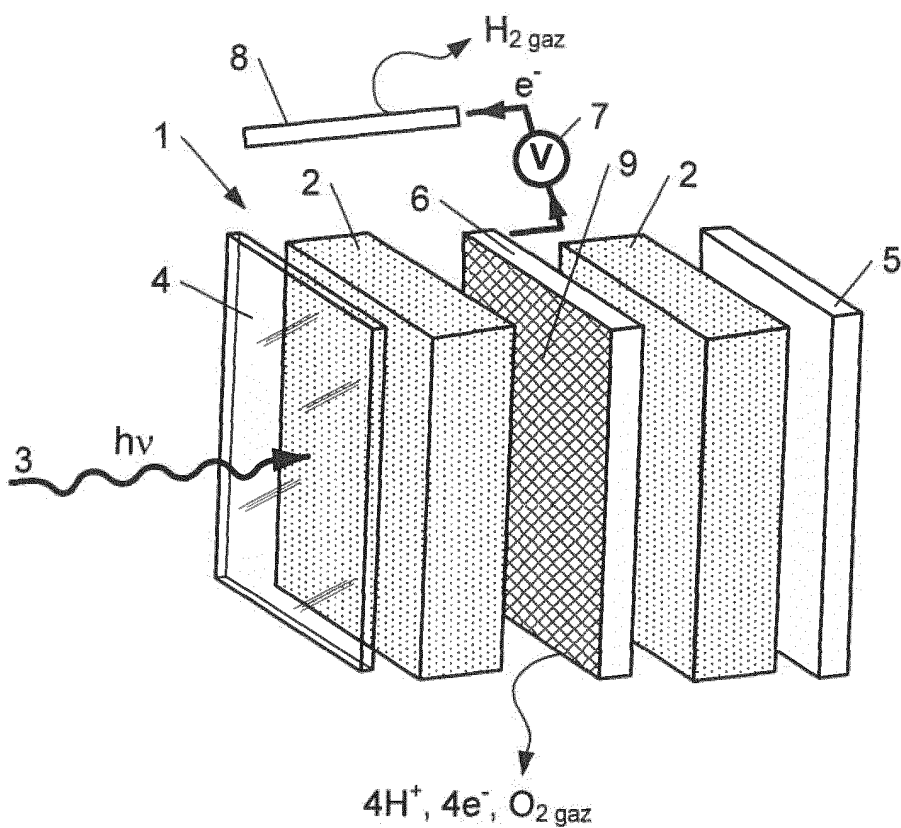


Fig. 1

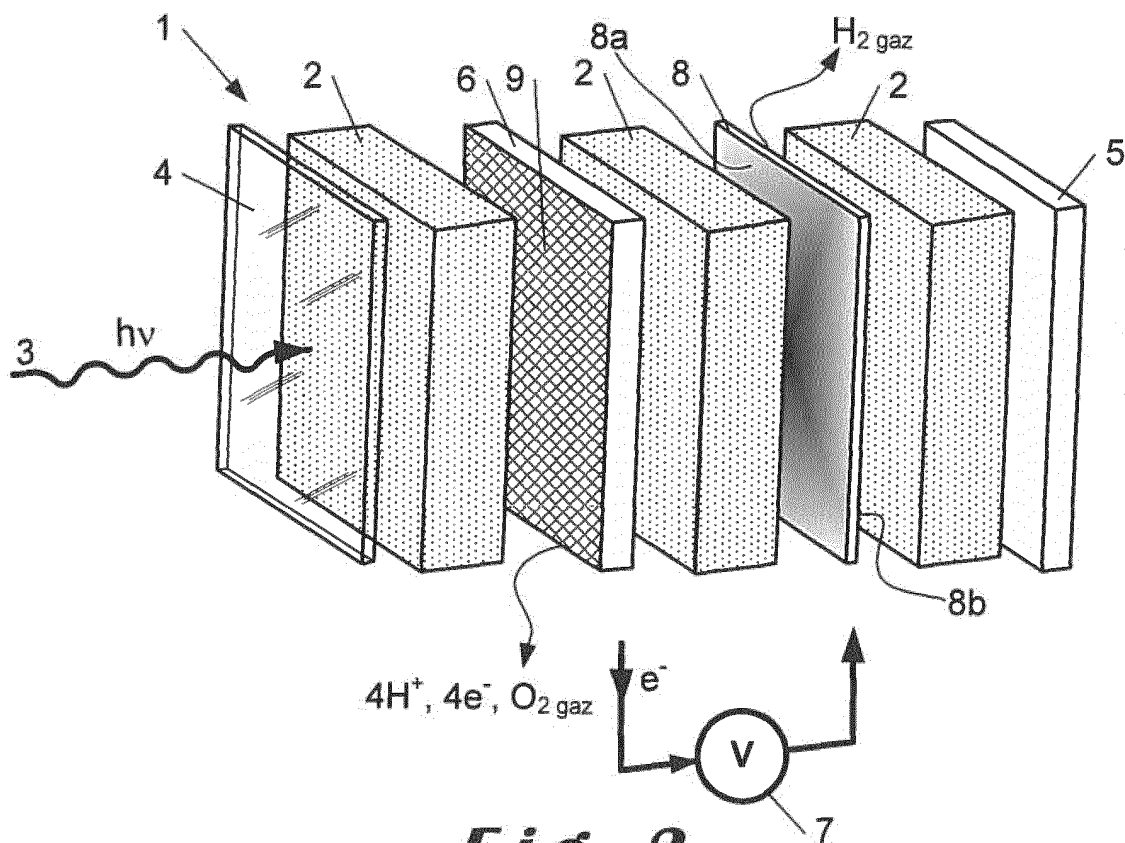


Fig. 2

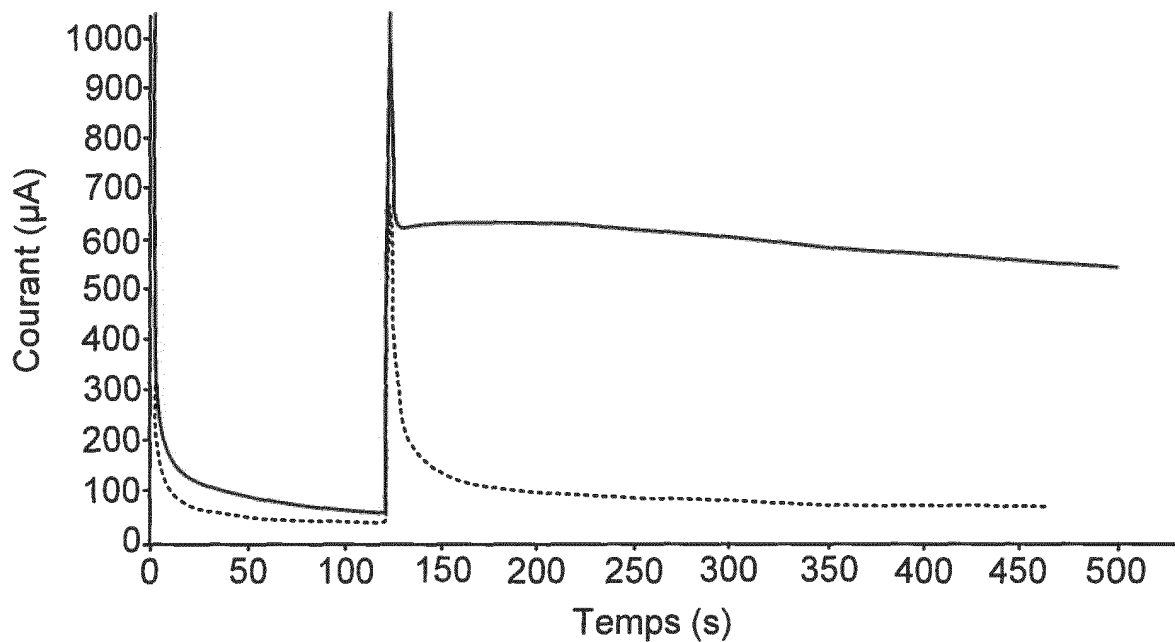


Fig. 3

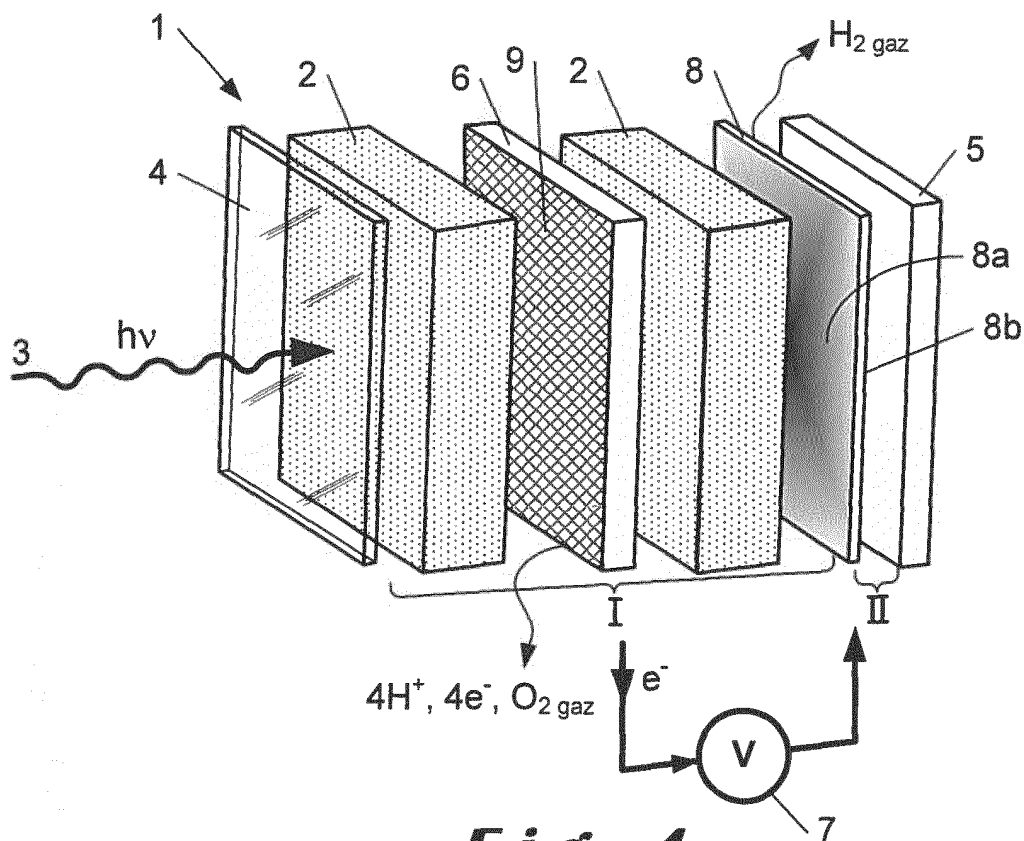


Fig. 4

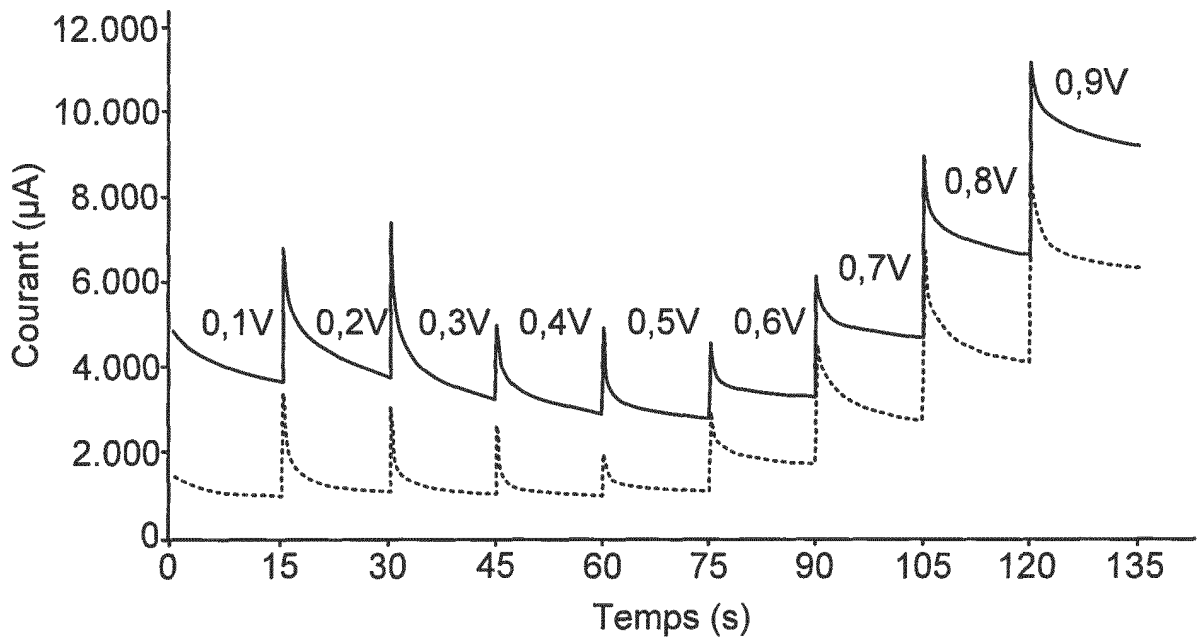


Fig. 5

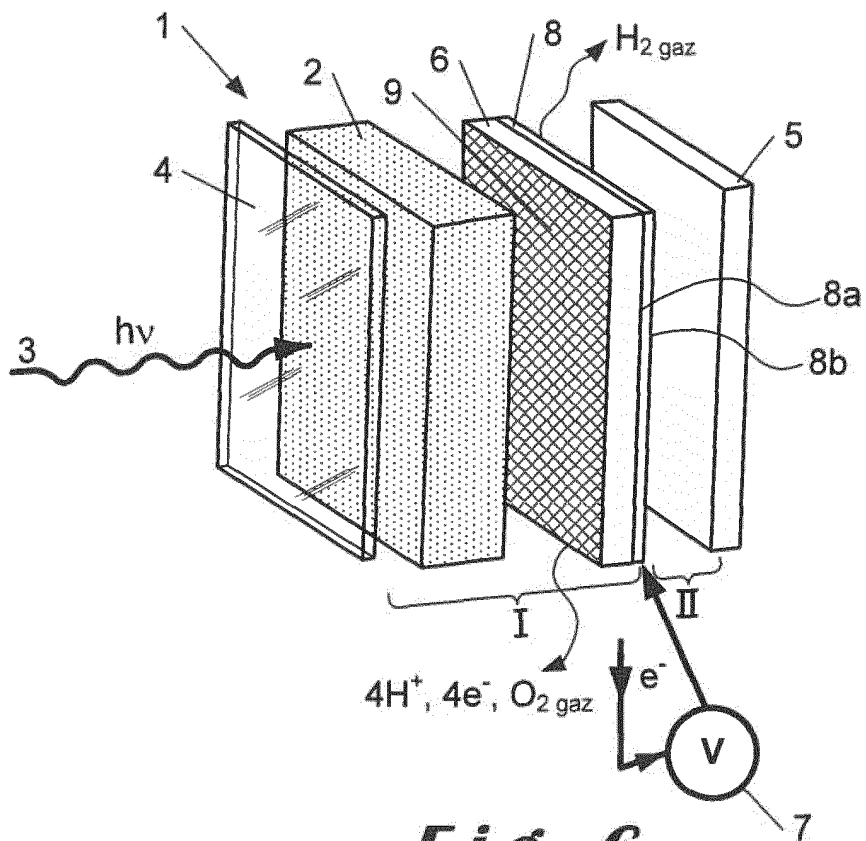


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J14/00 B01J19/12 C01B3/04 C25B1/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J C01B C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/007932 A2 (HAHN MEITNER INST BERLIN GMBH [DE]; TRIBUTSCH HELMUT [DE]) 27 January 2005 (2005-01-27)	1,2,4,5, 7-19
A	claims 1-19 page 13, line 1 - page 14, line 10 figures 1,2	3,6
A	HERRERO ET AL: "Artificial systems related to light driven electron transfer processes in PSII", COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 252, no. 3-4, 14 January 2008 (2008-01-14), pages 456-468, XP022420399, ISSN: 0010-8545, DOI: 10.1016/J.CCR.2007.09.002 the whole document	1-19
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 April 2017	Date of mailing of the international search report 24/04/2017
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053653

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/036496 A1 (H2WIN [BE]) 19 March 2015 (2015-03-19) claims 1-18	1-19
A	----- DE 10 2009 036180 A1 (CFSO GMBH [DE]) 10 February 2011 (2011-02-10) claim 1 paragraphs [0061] - [0063] figure 2 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/053653

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005007932 A2	27-01-2005	AT 527397 T	15-10-2011
		DE 10332570 A1	10-02-2005
		EP 1656470 A2	17-05-2006
		JP 2007528935 A	18-10-2007
		WO 2005007932 A2	27-01-2005

WO 2015036496 A1	19-03-2015	EP 3044349 A1	20-07-2016
		US 2016230292 A1	11-08-2016
		WO 2015036496 A1	19-03-2015

DE 102009036180 A1	10-02-2011	DE 102009036180 A1	10-02-2011
		EP 2462053 A1	13-06-2012
		US 2012247946 A1	04-10-2012
		WO 2011018200 A1	17-02-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/053653

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J14/00 B01J19/12 C01B3/04 C25B1/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C01B C25B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2005/007932 A2 (HAHN MEITNER INST BERLIN GMBH [DE]; TRIBUTSCH HELMUT [DE]) 27 janvier 2005 (2005-01-27)	1,2,4,5,7-19
A	revendications 1-19 page 13, ligne 1 - page 14, ligne 10 figures 1,2	3,6
A	----- HERRERO ET AL: "Artificial systems related to light driven electron transfer processes in PSII", COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 252, no. 3-4, 14 janvier 2008 (2008-01-14), pages 456-468, XP022420399, ISSN: 0010-8545, DOI: 10.1016/J.CCR.2007.09.002 le document en entier -----	1-19
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 avril 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/04/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gerwann, Jochen

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2015/036496 A1 (H2WIN [BE]) 19 mars 2015 (2015-03-19) revendications 1-18	1-19
A	DE 10 2009 036180 A1 (CFSO GMBH [DE]) 10 février 2011 (2011-02-10) revendication 1 alinéas [0061] - [0063] figure 2	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/053653

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005007932 A2	27-01-2005	AT 527397 T	15-10-2011
		DE 10332570 A1	10-02-2005
		EP 1656470 A2	17-05-2006
		JP 2007528935 A	18-10-2007
		WO 2005007932 A2	27-01-2005

WO 2015036496 A1	19-03-2015	EP 3044349 A1	20-07-2016
		US 2016230292 A1	11-08-2016
		WO 2015036496 A1	19-03-2015

DE 102009036180 A1	10-02-2011	DE 102009036180 A1	10-02-2011
		EP 2462053 A1	13-06-2012
		US 2012247946 A1	04-10-2012
		WO 2011018200 A1	17-02-2011
