

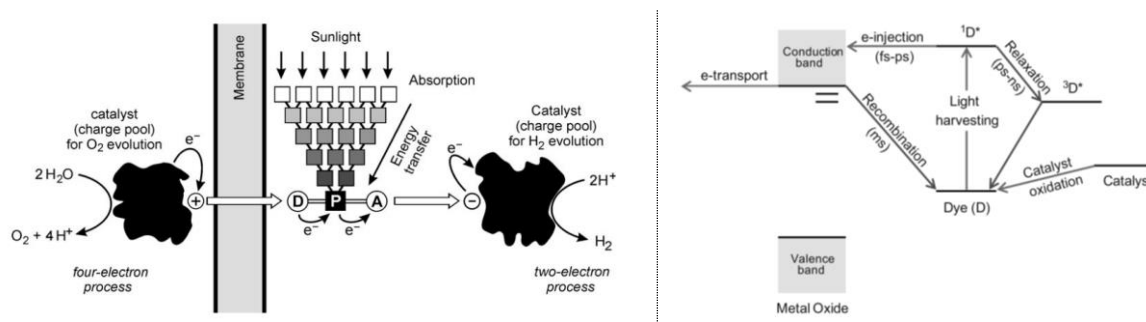
---

# Samenvatting

Sinds de industriële revolutie is de vraag naar energie enorm toegenomen. Voor het grote deel is dit vanwege de ontwikkeling van nieuwe technologieën gepaard met een groei in de wereldpopulatie en een verhoogde levensstandaard. Tot nu toe is aan de meerderheid van deze vraag voldaan door de verbranding van fossiele brandstoffen, echter, fossiele brandstoffen zijn beperkte bronnen van energie. Hier komt bij dat CO<sub>2</sub> vrij komt tijdens het verbranden van fossiele brandstoffen, wat ongewenst is aangezien dit een significante bijdrage levert aan het broeikas-effect. De voornaamste zorg is dat het gebruik van fossiele brandstoffen als energiebron en grondstof om de groeiende moderne economie aan te drijven niet duurzaam is. Een duurzame, koolstof neutrale en kosten efficiënte manier om brandstoffen te produceren die de moderne economie kunnen aandrijven is één van de grootste inspanningen van de mensheid. Waterstofgas is een ideale kandidaat om als koolstof neutrale brandstof te dienen, vandaar dat er interesse is om een op waterstof gebaseerde economie te realiseren. Pas wanneer waterstof wordt geproduceerd vanuit hernieuwbare grondstoffen wordt het beschouwd als duurzaam en niet vervuילend. Om dit te realiseren moeten er technologieën worden ontwikkeld om zonne-energie om te zetten in waterstof waarbij gebruik wordt gemaakt van H<sub>2</sub>O als hernieuwbare grondstof. Dit proefschrift behandelt de ontwikkeling van een relatief nieuwe technologie gebaseerd op het concept van kunstmatige fotosynthese voor de productie van waterstof. In *hoofdstuk 1* worden de fundamentele principes van een zogenaamd kunstmatig blad besproken en de bijdrage die dit kan leveren voor de realisatie van duurzame energie toepassingen. Deze principes bestaan onder andere uit het gebruik van moleculaire componenten die geïmmobiliseerd zijn op halfgeleidende metaaloxiden (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) elektroden. Een deel van deze componenten bestaan uit moleculaire chromoforen die gebruikt worden om zonne-energie op te vangen. Op het M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> substraat zijn moleculaire water oxidatie katalysatoren (WOCs) of proton reductie katalysatoren (PRCs) co-geïmmobiliseerd, die worden aangedreven door de chromoforen en de halfreacties katalyseren die gepaard gaan met het splitsen van H<sub>2</sub>O, zoals respectievelijk afgebeeld in vergelijking 1 en 2. Dit inleidende hoofdstuk bespreekt de rol van de katalysator in een kunstmatig fotosynthetisch apparaat in termen van energie efficiëntie aangezien deze het overpotentiaal, benodigd om beide halfreacties aan te drijven, verlaagt. Het verlagen van het overpotentiaal resulteert in een verhoging van de algehele efficiëntie van het kunstmatig fotosynthetisch apparaat voor de conversie van zonne-energie naar waterstof.



Een andere factor dat de efficiëntie van een kunstmatig fotosynthetisch apparaat beïnvloedt is de kwantumopbrengst van foto-gegenereerde ladingsdragers in de  $M_xO_y$  valentie- en conductiebanden, na de absorptie van zonlicht door oppervlakte geïmmobiliseerde moleculaire chromoforen. Over het algemeen is een efficiënt transport van foto-gegenereerde ladingsdragers door het  $M_xO_y$  materiaal nodig aangezien dit ongewilde recombinatie routes van foto-geïnjecteerde elektronen of gaten met oppervlakte geïmmobiliseerde chromoforen verhindert. Hierdoor wordt de activatie van de respectievelijk co-geïmmobiliseerde katalysatoren belemmerd (figuur 7.1).

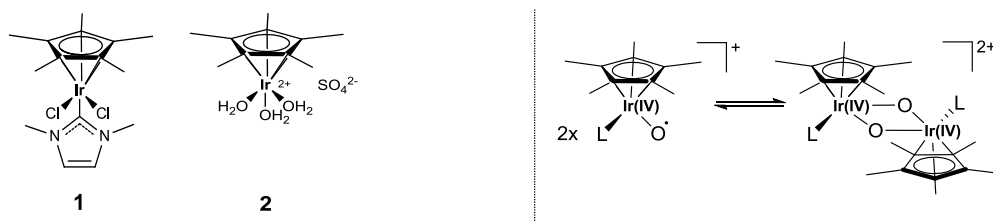


**Figuur 7.1** (links) De moleculaire componenten voor de constructie van een kunstmatig blad. (rechts) Energie diagram die de gewenste route laat zien van foto-geïnjecteerde elektronen en de ongewenste recombinatie routes.

De oxidatie van  $H_2O$  (vergelijking 1) wordt gezien als de bottleneck wanneer het wordt vergeleken met de proton reductie half-reactie (vergelijking 2) aangezien dit vier-elektron proces kinetisch gezien moeilijker is. Daarom ligt de focus in dit proefschrift ook op de toepassing van moleculaire wateroxidatie katalysatoren die geïmmobiliseerd zijn op gesensitiseerde  $M_xO_y$  fotoanoden voor de licht gedreven  $H_2O$  oxidatie half-reactie. Om een geschikte water oxidatie katalysator te selecteren is er een gedetailleerd begrip nodig van het katalytisch actieve deeltje dat de oxidatie van waterstof vergemakkelijkt, aangezien die de snelheid bepaalt waarmee de katalytische cyclus wordt voltooid. Structurele integriteit van de katalysator is belangrijk voor strategieën die betrekking hebben op de functionalisatie van het moleculaire complex, voor het immobiliseren op elektroden of het covalent verbinden met geschikte moleculaire chromoforen (*hoofdstuk 3*). Gerelateerd hieraan is de aard van het katalytisch actieve deeltje aangezien dit het benodigde oxidatiepotentiaal bepaalt voor een moleculair chromofoor, met het oog op de bereiding van fotoanodes gebaseerd op moleculaire componenten voor de katalytische oxidatie van  $H_2O$ .

Het gebruik van een simpele en snelle wateroxidatie katalysator met een gecoördineerd N-heterocyclisch carbeen (NHC) ligand, gerapporteerd door onze groep in 2011, staat centraal in de ontwikkelingen die besproken worden in dit proefschrift (complex 1, figuur 7.2). Dit complex heeft twee plaatsen beschikbaar waar  $H_2O$  aan kan coördineren na verplaatsing van de chloride anionen onder waterige condities. Om een inzicht te krijgen in de exacte aard van het katalytisch actieve deeltje van verbinding **1**, in vergelijking met soortgelijke  $IrCp^*LX_2$  water

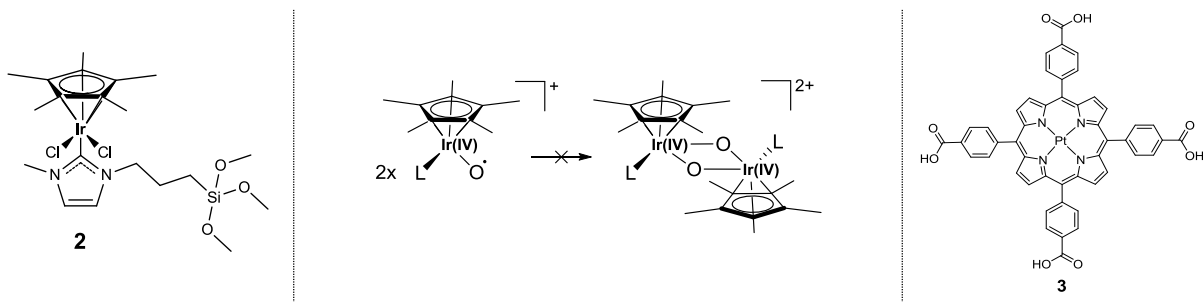
oxidatie katalysatoren, is er een nauwkeurige analyse uitgevoerd in *hoofdstuk 2* van de veranderingen in de snelheid van het verbruik van  $\text{Ce}^{4+}$ , gebruik makend van stopped-flow UV-VIS spectroscopie, wanneer de katalysator gebruikt wordt in de  $\text{Ce}^{4+}$  gedreven oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figuur 7.2** (links) NHC  $\text{IrCp}^*\text{Cl}_2$  **1** en  $\text{IrCp}^*(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$  **2** water oxidatie katalysatoren. (rechts) Voorgesteld *in-situ* dimeer vorming voor NHC complex **1** ( $\text{L} = \text{NHC}$ ) en tris-aqua complex **2** ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ).

De verkregen katalytische data is geanalyseerd door gebruik te maken van ‘reaction progress kinetic analysis’ (RPKA) wat een methodologie is ontwikkeld door Blackmond en tot dusver nog niet is toegepast voor de interpretatie van kinetische data met betrekking op de water oxidatie katalyse. De methodologie staat toe om duidelijke verschillen in de snelheid in  $\text{Ce}^{4+}$  verbruik te observeren tijdens de reactieprogressie, als gevolg door de invloed van de chelerende liganden rond het iridium metaal. Gebaseerd op de resultaten die verkregen zijn met deze methodologie is er geconcludeerd dat met het oog op iridium gebaseerde moleculaire water oxidatie katalysatoren, de vorming van *bis-μ-oxo* gebrugde deeltjes een cruciale stap is in het proces dat de katalysator omzet naar een katalytische actieve toestand dat hoge snelheden laat zien met betrekking op de katalytische oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$ . Er wordt verondersteld dat de vorming van zulke deeltjes de vorming van zuurstof vergemakkelijkt door kinetisch toegankelijke snellere routes, gereflecteerd in de hogere geobserveerde TOFs. Gedetailleerde studies van nieuwe moleculaire  $\text{IrCp}^*\text{LX}_2$  katalysatoren is daarom belangrijk aangezien de resultaten in deze huidige studie laten zien dat het ligand bepaald of de vorming van *bis-μ-oxo* gebrugde deeltjes, leidend tot snelle katalytische actieve deeltjes, toegankelijk is.

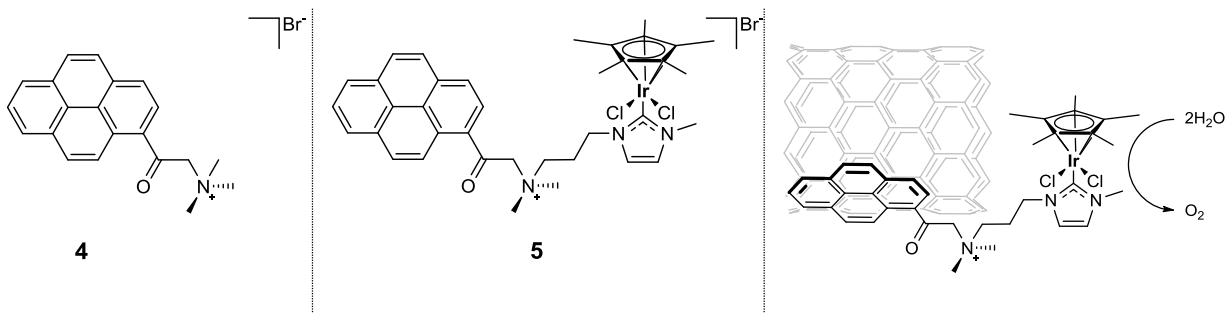
*Hoofdstuk 3* laat zien dat belangrijke verschillen in de katalytische activiteit worden geobserveerd na modificatie van het N-heterocyclisch carbeen ligand met een trimethoxysilaan functionele groep. Vanuit het kinetisch profiel wordt aangetoond dat de trimethoxysilaan groep de vorming van *bis-μ-oxo* gebrugde deeltjes verhindert waarvoor was aangetoond dat dit belangrijk was voor de niet gemodificeerde katalysator **1** in de  $\text{Ce}^{4+}$  gedreven katalytische oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$  (figuur 7.3). Als gevolg zijn relatief hoge potentialen benodigd voor de electrokatalytische vorming van  $\text{O}_2$  wanneer NHC  $\text{IrCp}^*\text{Cl}_2$  **2** opgelost is in een fosfaat buffer oplossing. Waarschijnlijk komt dit ook doordat in dit geval de vorming van *bis-μ-oxo* gebrugde deeltjes wordt verhindert. Aangezien dinucleaire complexen niet toegankelijk zijn wordt verondersteld dat complex **2** een *WNA* katalytische route volgt en de vorming van hoogvalent  $\text{Ir}^{5+}(=\text{O})$  oxo deeltjes benodigd is voor de electrokatalytische oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figuur 7.3** (links) Trimethoxysilaan gemodificeerd NHC  $\text{IrCp}^*\text{Cl}_2$ . (rechts) Pt(II)-porfyriene chromofoor **3**.

De succesvolle verankering van de gemodificeerde NHC  $\text{IrCp}^*\text{Cl}_2$  katalysator **2** op FTO/ $\text{TiO}_2$  gebaseerde elektroden is aangetoond. Hierbij is de strategie gevolgd zoals besproken is in *hoofdstuk 1* om fotoanodes te bereiden gebaseerd op moleculaire componenten. Hier komt bij dat is aangetoond dat katalysator **2** kan worden co-geïmmobiliseerd met een Pt(II)-porfyriene moleculair chromofoor **3** (rechter paneel in figuur 7.3) op FTO/ $\text{TiO}_2$ . De fotoanodes laten hogere fotostroom dichtheden zien in vergelijking met fotoanodes die gefunctionaliseerd zijn met alleen katalysator **2** of Pt(II)-porfyriene **3**. Dit wordt toegewezen aan de fotooxidatie van  $\text{IrCp}^*\text{Cl}_2$  **2** door de Pt(II)-porfyriene chromofoor. Wanneer Pt(II)-porfyriene chromofoor **3** wordt geëvalueerd naast Bodipy en Sn(II)-porfyriene gebaseerde moleculaire chromoforen laat alleen **3** geschikte eigenschappen zien in termen van electron injectie in de  $\text{TiO}_2$  conductieband, het oxidatiepotentiaal en de fotostabiliteit. Echter is er aangetoond dat dit moleculaire chromofoor ontoereikend is voor de algehele licht gedreven katalytische oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$ . Waarschijnlijk is het oxidatie potentiaal van **3** niet toereikend om de  $\text{Ir}^{5+}(=\text{O})$  oxidatie toestand te genereren bij de oppervlakte geïmmobiliseerde katalysator **2**, wat benodigd is om de elektrolytische oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$  te realiseren.

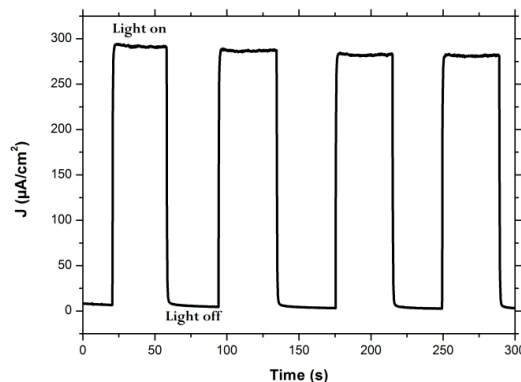
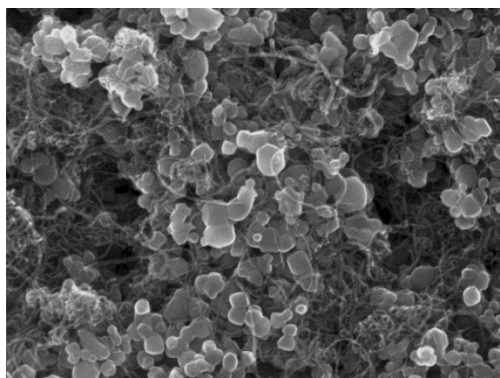
In *hoofdstuk 4* is een alternatieve strategie gerapporteerd om een op iridium gebaseerde water oxidatie katalysator te immobiliseren op FTO elektroden die geëvalueerd is voor de elektrolytische oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$ . De strategie is gebaseerd op niet-covalente  $\pi$ - $\pi$  interacties tussen een pyreen gefunctionaliseerd NHC  $\text{IrCp}^*\text{Cl}_2$  water oxidatie katalysator (complex **5** in figuur 7.4) en de zijwanden van meerwandige koolstofnanobuizen (MWCNTs). Het is bekend dat de water oplosbare kationische pyreen verbinding **4** (figuur 7.4) stabiele dispersies vormt met MWCNTs in waterige oplossingen en het was bevonden dat deze eigenschappen behouden blijven voor de nieuwe verbinding **5**, aangezien stabiele MWCNT/**5** assemblages gemakkelijk worden gevormd in neutrale en zure condities. Daarnaast laten de MWCNT/**5** assemblages activiteit zien in de  $\text{Ce}^{4+}$  gedreven oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$ . Deze gecombineerde eigenschappen valideren de bereiding van MWCNT/WOC samengestelde anodes gebaseerd op iridium, toegepast voor de elektrolytische oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$ . Depositie van de MWCNT/**5** assemblages op FTO oppervlakten leidt tot verhoogde stroomdichtheden wanneer de anode gebruikt wordt als electrode voor de elektrolytische oxidatie van  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figuur 7.4** (links) pyreen acetyl ammonium bromide **4** (midden) pyreen gefunctionaliseerd NHC IrCp\*Cl<sub>2</sub> **5** (rechts) niet-covalente oppervlakte verankering aan de zijwanden van meerwandige koolstof nanobuizen.

Bij hogere anodische polarisaties worden in het begin hoge stroomdichtheden bereikt alleen deze stroom is niet constant vanwege delaminatie en degradatie van de FTO/MWCNT/Pyr<sup>+</sup> anode. De immobilisatie strategie is beperkt voor applicaties beneden de 1.4 V vs NHE aangezien oxidatie van pyreen duidelijk zichtbaar is bij hogere potentialen.

De activatie van op M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> geïmmobiliseerde katalysatoren kan worden verhinderd door de aanwezigheid van elektron-gat recombinatie routes (figuur 7.1). Om deze ongewilde recombinatie routes te voorkomen, wordt in *hoofdstuk 5* een methode voorgesteld om de transportefficiëntie van foto-gegenereerde ladingsdragers door halfgeleidende M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> materialen te vergroten. Zoals besproken in *hoofdstuk 3* zijn FTO/TiO<sub>2</sub> elektroden de meest algemeen toegepaste substraten om moleculaire water oxidatie katalysatoren en chromoforen te immobiliseren om fotoanodes te bereiden voor de (foto)electrokatalytische oxidatie van H<sub>2</sub>O. In *hoofdstuk 5* wordt een nieuwe procedure geïntroduceerd om MWCNTs te integreren in TiO<sub>2</sub>, NiO of SnO<sub>2</sub> materialen, gebaseerd op het gebruik van natrium 1-pyreen sulfonaat. Er wordt aangetoond dat het oppervlakte van de nieuwe FTO/MWCNT/TiO<sub>2</sub> samengestelde anodes foto responsief blijft na illuminatie met licht gebruik makend van een 300 nm longpass filter in basische en zure buffer oplossingen (figuur 7.5).



**Figuur 7.5** (links) scanning electron micrograph afbeeldingen van de FTO/MWCNT/TiO<sub>2</sub> samengestelde oppervlakte (rechts) illuminatie van FTO/MWCNT/TiO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> verzadigd 1 M KOH.

---

Daar komt bij dat wordt aangetoond dat het oppervlakte gefunctionaliseerd kan worden met dezelfde moleculaire componenten bestudeerd in *hoofdstuk 3*. Elektron overdracht van op oppervlakte geïmmobiliseerde moleculaire verbindingen naar het MWCNT/TiO<sub>2</sub> samengesteld oppervlakte is aangetoond en de geïmmobiliseerde katalysator **2** oxideert H<sub>2</sub>O elektro-katalytisch. Gebruikmakend van deze strategie geven de verkregen resultaten uitzicht op de ontwikkeling van nieuwe materialen voor de (foto)elektrokatalytische oxidatie van H<sub>2</sub>O gebaseerd op moleculair samengestelde FTO/MWCNT/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (foto)anodes. In *hoofdstuk 6* wordt een strategie voorgesteld als eerste stap naar de ontwikkeling van configuraties voor een kunstmatig blad, gebaseerd op microfluidische systemen bestaande uit zijwanden van geoxideerd poreus silicium. De verankering van verbinding **2** in de poriën van geoxideerd poreus silicium substraten is aangetoond. Hierbij wordt het belang getoond van de controle in de porie diameter tijdens de bereiding van de porositeit, met het oog op de toegankelijkheid tot het specifieke oppervlakte tijdens de immobilisatie van verbinding **2**.

De ontwikkeling en begrip van de (foto)katalytische oxidatie van H<sub>2</sub>O, gebruikmakend van op iridium gebaseerde verbindingen, blijft een ingewikkelde uitdaging. Het onderzoek beschreven in dit proefschrift draagt bij aan de opheldering van dit mechanisme door nauwkeurig de reactie progressie te vergelijken van IrCp\* WOCs en vertaald die bevindingen naar de ontwikkeling van nieuwe fotoanodes gebaseerd op IrCp\* WOCs voor de lichtgedreven oxidatie van H<sub>2</sub>O. Het toont duidelijk de consequenties aan van ligand functionalisatie en oppervlakte-immobilisatie op kritieke eigenschappen zoals reactie snelheden en het potentiaal waarop water oxidatie plaatsvindt. Om het benodigde oxidatiepotentiaal te verlagen, wordt voorgesteld om IrCp\* katalysatoren als *bis-μ-oxo* gebrugde dimerische deeltjes te verankeren op FTO/TiO<sub>2</sub> oppervlakten aangezien verondersteld wordt dat dit een vereiste is om de (foto)elektrokatalytische oxidatie van H<sub>2</sub>O te realiseren met lage overpotentialen. Het systeem zoals beschreven in dit proefschrift is een voorbeeld van een nieuwe moleculair samengestelde fotoanode gebruikmakend van een op iridium gebaseerde water oxidatie katalysator. In de context van het ontwerp voor een kunstmatig fotosynthetisch apparaat, gebaseerd op moleculaire iridium verbindingen, is dit een belangrijke stap.