

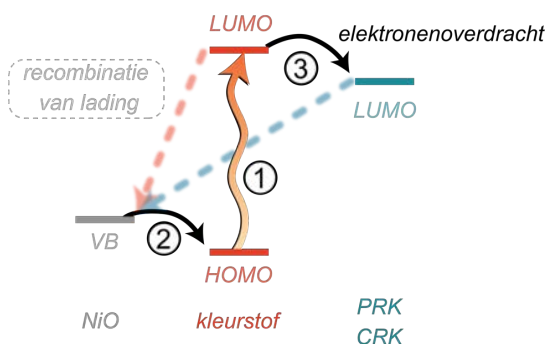
Samenvatting

**Supramoleculaire Immobilisatie van
Moleculaire Katalysatoren op Elektrodes
voor Zonnebrandstofproductie**

Ten gevolge van klimaatverandering en vervuiling is men op zoek naar alternatieve manieren om energie op te wekken, te gebruiken en op te slaan. In de toekomst zou onze energie idealiter uitsluitend gewonnen worden uit hernieuwbare bronnen. De brandstoffen die we daarbij gebruiken voor energieopslag en transport zijn, in het ideale geval, gebaseerd op duurzame chemische bouwstenen. H_2O en CO_2 zijn veelvoorkomende grondstoffen die deze rol kunnen vervullen en kunnen met behulp van zonlicht als energiebron in brandstoffen worden omgezet. Deze conversie naar *zonnebrandstoffen*, een proces dat ook wel bekend staat als artificiële fotosynthese, wordt doorgaans uitgevoerd in foto-elektrochemische (PEC) cellen. De efficiëntste PEC cellen gebruiken momenteel edelmetalen in de foto-elektrodes. Gezien de grootte van de energiesector zullen er minder schaarse materialen gebruikt moeten worden als alternatief, zoals eerste rij overgangsmetalen.

In kleurstofgesensibiliseerde foto-elektrochemische cellen (DSPECs) is het mogelijk om edelmetaalvrije foto-elektrodes te gebruiken, zoals besproken in **Hoofdstuk 1**. Kleurstoffen en moleculaire katalysatoren gebaseerd op organische moleculen of eerste rij overgangsmetalen kunnen zonlicht invangen. De ingevangen energie kan vervolgens gebruikt worden om katalytisch waterstof te produceren of CO_2 om te zetten. Helaas is de efficiëntie en de stabiliteit van deze DSPECs nog laag. De voornaamste oorzaak voor deze lage efficiëntie is de slecht presterende fotokathode.

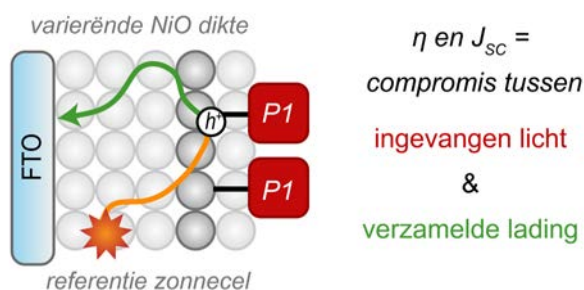
De kleurstofgesensibiliseerde fotokathode bestaat uit drie onderdelen (Figuur 1): een *P*-type halfgeleider (vaak NiO), een kleurstof voor lichtabsorptie en een moleculaire katalysator om de beoogde halfreactie te katalyseren (zoals de reductie van protonen naar waterstof). De elektronenoverdracht tussen deze drie componenten (zwarte pijlen) is in het ideale geval perfect op elkaar afgestemd, zoals in een klokwerk. De realiteit laat echter zien dat de snelheid



Figuur 1. Een schematische weergave op welke wijze de kleurstofgesensibiliseerde fotokathode werkt. Deze bestaat uit een *P*-type halfgeleider (NiO), een kleurstof en een proton reductie of CO_2 reductie katalysator (PRK of CRK, respectievelijk). De zwarte pijlen staan symbool voor elektronenoverdrachten en de verwachte volgorde waarin zij plaatsvinden worden aangegeven met de nummers. Recombinatie van ladingen wordt weergegeven door de onderbroken pijlen.

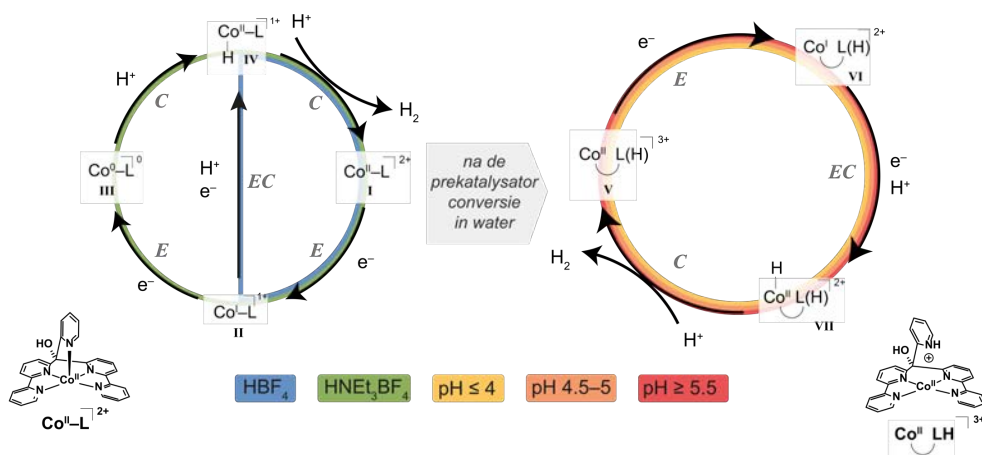
waarmee deze elektronen zich verplaatsen vaak ordergroottes verschilt. Dit verschil kan leiden tot problematische zijreacties, zoals recombinatie van ladingen (Figuur 1, onderbroken pijlen) of afbraak van de katalysator. Dit proefschrift adresseert deze ongewenste zijreacties door nieuwe (foto)kathodes te introduceren voor de productie van zonnebrandstoffen. Hoofdstukken 2 en 3 behandelen fundamentele studies die essentieel waren om deze nieuwe kathodes te realiseren, die vervolgens in Hoofdstuk 4 tot 6 beschreven staan.

De NiO elektrode vormt de basis van de kleurstofgesensibiliseerde fotokathode. Het doel van **Hoofdstuk 2** is om te begrijpen hoe deze elektrode optimaal functioneert. We hebben de prestatie van onze NiO elektrodes bestudeerd in een referentie kleurstofgesensibiliseerde zonnecel, gebaseerd op de P1 kleurstof en het I^-/I_3^- redoxkoppel. We varieerden de dikte van de NiO laag, waaruit bleek dat de zonnecel het beste werkt als er vier lagen NiO op elkaar werden aangebracht. Verder observeerden we dat de efficiëntie van de zonnecel direct gecorreleerd is aan de gemeten kortsluitstroom. Om meer inzicht te krijgen in de optimale werking bij vier lagen NiO, hebben we de dynamiek van de ladingen in de zonnecellen *in operando* bestudeerd, met behulp van foto-elektrochemische spectroscopie. Deze experimenten lieten zien dat meer NiO lagen leidden tot een hogere dekkingsgraad van kleurstof per vierkante centimeter. Als gevolg van deze hogere dekkingsgraad, wordt het licht dat op de cel schijnt efficiënter geabsorbeerd. Tegelijkertijd zorgt de slechte geleiding van elektronengaten in NiO ervoor dat de door licht gegenereerde elektronengaten minder efficiënt verzameld worden bij een toenemende dikte van de NiO film. Als de elektrode uit meer dan vier lagen NiO bestaat, wordt de gunstige toename in lichtabsorptie dus volledig gecompenseerd door de slechtere verzameling van elektronengaten. Uiteindelijk leidt deze balans tot optimale prestaties van de zonnecellen wanneer er vier lagen NiO worden gebruikt.



Figuur 2. Een schematisch overzicht van de limiterende factoren in de efficiëntie (η) en kortsluitstroom (J_{sc}) van de referentie P1 kleurstofgesensibiliseerde zonnecel. Meer NiO lagen leidden tot een toename in de dekkingsgraad van de P1 kleurstof en dus een toename in het geabsorbeerde licht. Tegelijkertijd zorgden meer NiO lagen er ook voor dat de efficiëntie waarmee lading werd verzameld (het groene pad) daalde, omdat de gegenereerde elektronengaten niet goed geleidden door NiO, waardoor er meer ladingsrecombinatie plaatsvond (het oranje pad).

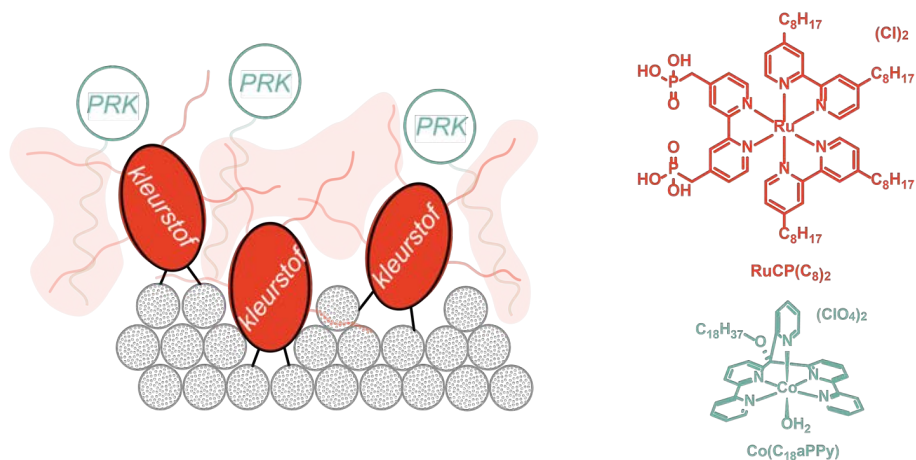
In **Hoofdstuk 3** bestuderen we het mechanisme van katalytische proton reductie door Co(aPPy), wat een van de meest stabiele moleculaire katalysatoren is voor de lichtgedreven productie van waterstof. Om het mechanisme te onderzoeken hebben we gebruik gemaakt van verscheidene elektrochemische meettechnieken. Cyclische voltammetrie in organische en waterige oplossing liet zien dat het katalytische pad van de Co(aPPy) proton reductie katalysator via verschillende routes kan verlopen (Schema 1). Het gekozen pad hangt sterk af van het medium dat gebruikt wordt en de zuurgraad van de oplossing. In organisch oplosmiddel en in aanwezigheid van een sterk zuur (HBF₄) verloopt katalyse via een E(EC)C mechanisme, terwijl bij gebruik van een zwakker zuur (HNEt₃BF₄) een EECC mechanisme domineert. In water bleek het oorspronkelijke Co(aPPy) complex een prekatalysator. Zodra de katalysator in water wordt opgelost, dissocieert het pyridine ligand, wat vervolgens fungeert als een protonen overdrager bij pH ≤ 5. Katalyse vindt daarna plaats via een E(EC)C mechanisme. Deze bevindingen waren in overeenstemming met eerder gerapporteerde studies en met onze resultaten konden we deze eerdere studies ook aan elkaar verbinden. We hebben verder onderzocht wat de invloed van het mechanisme is op de stabiliteit en deactiveringspaden van de Co(aPPy) katalysator. Bulk elektrolyse in water liet zien dat de katalysator het meest stabiel is in sterk zure omgeving, mogelijk doordat de vorming van inactieve Co–OH complexen wordt voorkomen. De katalysator functioneert dus optimaal in een sterk zure omgeving, waar zowel de activiteit als de stabiliteit het hoogst werd bevonden.



Schema 1. Voorgesteld mechanisme van de Co(aPPy) katalysator bij verschillende condities. Links: katalytische paden in organisch oplosmiddel. Rechts: katalytische paden in water bij pH 3–6, na de conversie van de prekatalysator.

In **Hoofdstuk 4** wordt de Co(aPPy) katalysator op een nieuwe manier geïmplementeerd in een kleurstofgesensibiliseerde fotokathode, gebaseerd op supramoleculaire interacties (Figuur 3). De Co(aPPy) katalysator werd gefunctionaliseerd met een alkylgroep, die verankering van de katalysator in een alkyl-gefunctionaliseerde Ru(bpy)₃²⁺ kleurstof mogelijk maakte, via

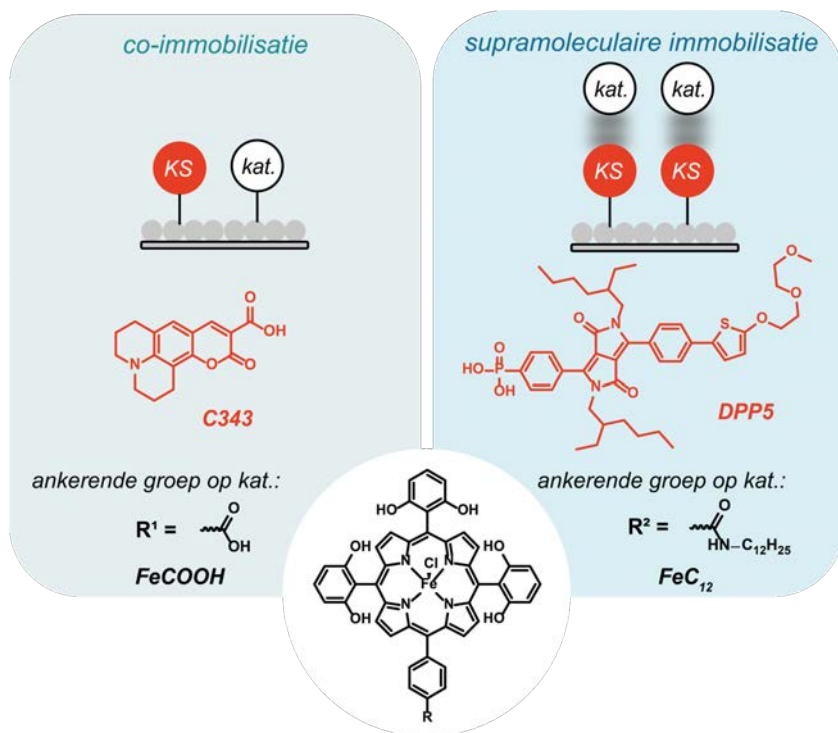
hydrofobe interacties. Na de synthese en het samenbrengen van de moleculaire componenten op de NiO elektrode, hebben we het presteren van de kleurstofgesensibiliseerde fotokathode beoordeeld met foto-elektrochemische meettechnieken. We bevonden dat de katalytische activiteit een incubatieperiode vertoonde van ongeveer 20 minuten. Een mogelijke oorzaak hiervoor kwam aan het licht met behulp van *in operando* foto-elektrochemische impedantie spectroscopie. De resultaten van deze metingen lieten zien dat de katalysator zich als een opslagplaats voor elektronen gedraagt (ook wel een condensator genoemd). We stellen voor dat deze tijdelijke elektronenopslag verwant is aan de omzetting van de Co(aPPy) prekatalysator naar de actieve vorm, zoals bevonden in Hoofdstuk 3. De tijd die voor deze omzetting nodig is, zou dan de geobserveerde incubatieperiode kunnen verklaren.



Figuur 3. Schematische weergave van de supramoleculaire immobilisatie van de alkyl-gefunctionaliseerde Co(aPPy) proton reductie katalysator ($\text{Co}(\text{C}_{18}\text{aPPy})$); PRK) via hydrofobe interacties (oranje vlakken) met de kleurstof ($\text{RuCP}(\text{C}_8)_2$) op de NiO elektrode (grijs gestipte cirkels).

In **Hoofdstuk 5** introduceren we vervolgens twee nieuwe edelmetalvrije, kleurstofgesensibiliseerde fotokathodes voor CO_2 omzetting. De fotokathodes zijn gebaseerd op de FeTDHPP CO_2 reductie katalysator. Dit complex wordt breed erkend als elektrokatalysator en fotokatalysator maar is nog niet eerder gebruikt op een foto-elektrode (Figuur 4). We gebruikten twee verschillende manieren om de kleurstof en de katalysator op NiO aan te brengen: co-immobilisatie en supramoleculaire immobilisatie. Bij de co-immobilisatie werden zowel de kleurstof (C343) als de katalysator (Fe-COOH) gefunctionaliseerd met functionele groepen die chemisorptie van beide stoffen op de NiO elektrode mogelijk maakte. De supramoleculaire immobilisatie werd tot stand gebracht middels hydrofobe interacties tussen de alifatische groepen op de DPP5 kleurstof en de Fe-C₁₂ katalysator (op een vergelijkbare wijze als is beschreven in Hoofdstuk 4). Uit foto-elektrochemische metingen bleek dat de hoogste fotostromen bereikt konden worden wanneer zowel de kleurstoffen als de katalysatoren op de

elektrode waren aangebracht. Deze haalbaarheidsstudie laat zien dat het mogelijk is om de FeTDHPP katalysator op te nemen in een edelmetaalvrije, kleurstofgesensibiliseerde fotokathode, zowel via co-immobilisatie als via supramoleculaire interacties.

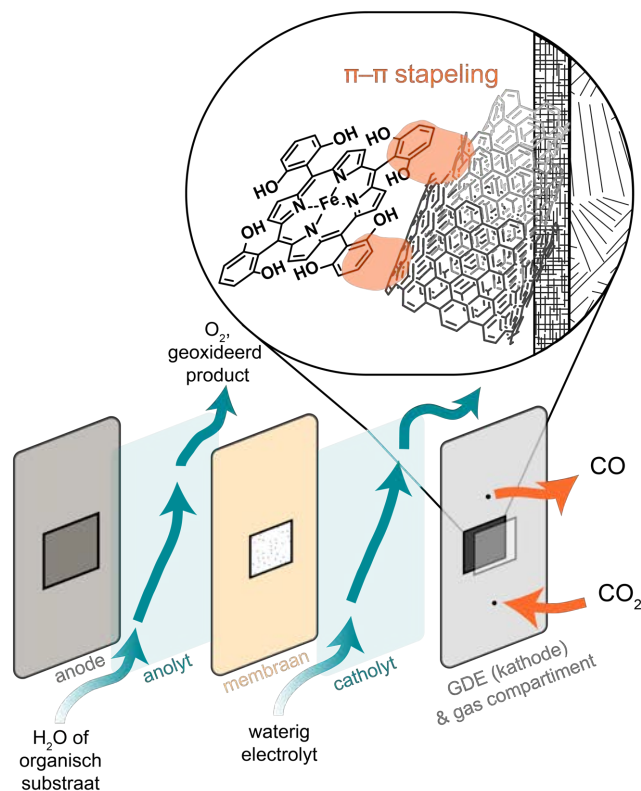


Figuur 4. Kleurstofgesensibiliseerde fotokathodes voor licht-gedreven CO_2 reductie (KS = kleurstof, kat. = katalysator). Aan de linkerkant is co-immobilisatie aanpak weergegeven, waarbij gebruik wordt gemaakt van de C343 kleurstof en de Fe-COOH katalysator. In het rechterpaneel wordt de supramoleculaire aanpak gepresenteerd, waarvoor de DPP5 kleurstof wordt gecombineerd met de Fe-C₁₂ katalysator. Deze moleculen interacteren via hydrofobe interacties (hier weergegeven als diffuse donkergrijze ovals).

Tot slot beschrijft **Hoofdstuk 6** de verdere mogelijkheden van supramoleculaire immobilisatie van moleculaire katalysatoren op elektrodes. Elektrochemische CO_2 reductie gekatalyseerd door moleculaire katalysatoren hebben vaak te maken met massa transport limitatie, door de slechte oplosbaarheid van CO_2 en de trage diffusie van de katalysator. Deze beperkende factoren kunnen worden overkomen door gasdiffusie-elektrodes (GDEs) te gebruiken, zoals eerder bewezen voor elektrochemische CO_2 reductie met heterogene katalysatoren. Daarom hebben we de FeTDHPP

katalysator geïmmobiliseerd op een GDE met daarop een laag koolstofnanobuizen, via supramoleculaire π - π stapeling (Figuur 5). De prestatie van deze kathodes werd vervolgens bestudeerd in een elektrochemische doorstroomreactor, middels bulk elektrolyse en *in-line* gas chromatografie. Hieruit bleek dat de diffusie en massa transport limitatie deels verlicht werden,

omdat de activiteit per FeTDHPP-deeltje met een factor vijftig toegenomen was in vergelijking tot de katalytische reactiviteit in oplossing.



Figuur 5. Supramoleculaire immobilisatie van FeTDHPP op de GDE in een elektrochemische CO₂ reductie doorstroomreactor.

Supramoleculaire immobilisatie is een veelzijdige strategie om moleculaire katalysatoren op elektrodes voor zonnebrandstofproductie aan te brengen. We hebben in dit werk laten zien dat we de modernste moleculaire eerste rij overgangsmetaal katalysatoren kunnen vastzetten op (foto)elektrodes middels supramoleculaire zelfassemblage, gebaseerd op hydrofobe interacties of π - π stapeling. Deze nieuwe elektrodes waren actief in zowel (lichtgedreven) proton als CO₂ reductie. Supramoleculaire immobilisatie kan dus breed toegepast worden op meerdere soorten redoxreacties. Om de potentie van deze nieuwe elektrodes verder te ontwikkelen en te benutten, zullen er enkele fundamentele uitdagingen met betrekking tot de onderliggende elektrodematerialen geadresseerd moeten worden. Deze onderliggende materialen vertoonden soms een slechte geleidbaarheid van de ontstane ladingen of waren zelf reactief in een ongewenste zijreactie. Ook de stabiliteit van de (foto)elektrodes zal verder verbeterd moeten worden in de toekomst. Zodra deze elektrodes betrouwbaar en efficiënt voor een langere tijd kunnen draaien, kan artificiële fotosynthese en de productie van zonnebrandstoffen floreren en een bijdrage leveren aan de energievraag van de toekomst.

